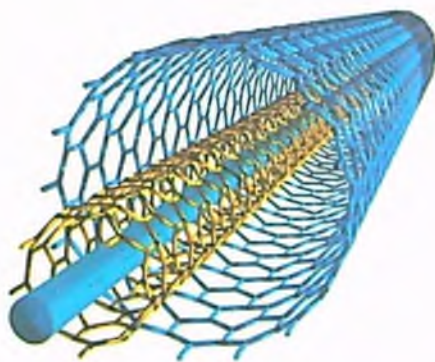
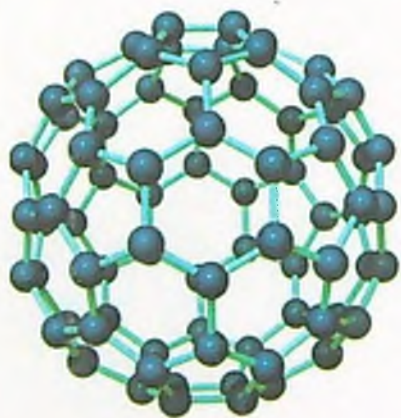


M. M. BALTAYEVA



# NANOKIMYO



TOSHKENT

0025

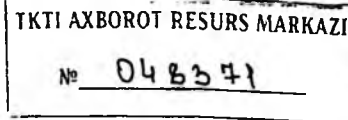
**O'ZBEKISTONDA RESPUBLIKASI  
OLY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**URGANCH DAVLAT UNIVERSITETI**

**M. M. BALTAYEVA**

# **NANOKIMYO**

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'рта maxsus ta'lim vazirligi  
tomonidan talabalar uchun o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan*



2021/NM-048371

**TOSHKENT – 2021**

UO'K: 544.2(075.7)

KBK 24ya73

B 26

B 26

M. M. Baltayeva Nanokimyo. –T.: «Fan va texnologiyalar nashriyot-matbaa uyi», 2021, 260 bet.

ISBN 978-9943-7434-9-6

Mazkur o'quv qo'llanma kimyoning yangi nanotexnologiyaganing yo'nalishi – nanokimyoga bag'ishlangan bo'lib, nanokimyo fanining rivojlanishi, nanozarrachalar va ularning xossalari, nanozarrachalar-ning sinfanishi, nanozarrachalar sintezi, ularni qo'llash imkoniyatlarini eng so'nggi ma'lumotlardan foydalangan holda ochib beriladi. Ushbu qo'llanmani yaratishda Nanokimyo fanining fan dasturidagi asosiy adabiyotlar ro'yxatiga kiritilgan o'quv darsliklaridan va so'nngi ko'plab ilmiy manbalardan foydalanilgan bo'lib, qo'llanma "5140500-Kimyo" bakalavriat ta'lim yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan.

UO'K: 544.2(075.7)

KBK 24ya73

**Mas'ul muharrir:** X.O.Eshchanov

**Taqrizchilar:**

X.E.Yunusov – texnika fanlari doktori, O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti katta ilmiy xodimi;

U.O.Qutliyev – fizika-matematika fanlari doktori, prof;

X.M.Azizjanov – kimyo fanlari nomzodi, dotsent.

ISBN 978-9943-7434-9-6

© «Fan va texnologiyalar nashriyot-matbaa uyi», 2021.

## SO'Z BOSHI

Kimyogarlar har doim atomlar va molekularlar – ulkan kimyoviy poydevorning asosiy asoslari sifatida muhimligini yaxshi tushunib yetishgan. Bir tomondan, atomlar va oddiy molekularlar fani, ikkinchi tomondan, mikrostrukturalarni va yirik o'lchamli mashtabli birikmalarni o'z ichiga olgan materiya haqidagi fan yaxshi o'rganilgan. Lekin, nanometr miqyosidagi materiallarning asosiy xususiyatlarini aniqlaydigan va ularni boshqarish imkonini beradigan, taxminan 1 nm dan 100 nm gacha molekulyar diametrlar oralig'idagi soha ham mavjud. Fan va texnikada ushbu darajadagi materiyani o'lchash va tartibga solish qobiliyatiga asoslangan inqilob yuz berdi. Mikrometning o'ndan birining o'lchamlarida kvant qonunlariga bo'ysunadigan hudud boshlanadi, unda elektronning to'lqin tabiati o'zini namoyon qiladi. Va aynan shu sohada nanotexnologiya amalga oshiriladi. Shu bilan birga, elektron mikroskopiya, yuqori darajada selektiv mass-spektroskopiyasi kabi yangi tadqiqot usullarining ishlab chiqilishi, namunalarni tayyorlashning maxsus usullari bilan birgalikda kichik-o'nlab va yuzlab atomlarni o'z ichiga olgan zarralar haqida ma'lumot olishga imkon berdi. Bunday kichik o'lchamdagi obyektlar g'ayrioddiy, taxmin qilish qiyin bo'lgan kimyoviy xususiyatlarga ega ekanligi ko'rinib qoldi. Ma'lum bo'lishicha, bunday nanozarrachalar ko'pincha o'ta yuqori faollikka ega va ular bilan keng harorat oralig'ida, makroskopik o'lchamdagi obyektlarga mos kelmaydigan reaksiyalarni amalga oshirish mumkin. Bunday zarrachalarni o'rganish bilan kimyoning "Nanokimyo" bo'limi shug'ullanadi.

Nanotexnologiya sohasi bugungi kunda butun dunyoda XXI asr texnologiyalarini rivojlantirishning asosiy mavzusi sifatida qaralmoqda. "Nanokimyo" kurslari rivojlangan davlatlar bilan bir qatorqa O'zbekistonda ham kimyo, fizika va materiallar mexanikasi; nanotexnologiya va mikrosistemalar texnologiyasi; elektronika va nanoelektronika; optika; nanotexnika; nanosistemalar va nanomateriallar; kimyoviy texnologiya, zamonaviy energiya materiallarining kimyoviy texnologiyasi; yadro yoqilg'isi siklik materiallari; energiya bilan to'yingan materiallarning kimyoviy texnologiyasi; neft kimyosi va biotexnologiyalardagi energiya va resurslarni tejash jarayonlari; biotexnologiya;

tibbiy biologiya va boshqa yo'nalishlar bo'yicha bakalavrlar, mutaxassislar va magistrnlarni tayyorlash uchun o'quv dasturlarida mavjud.

Ilmiy adabiyotlarda nanomateriallarga bag'ishlangan ko'plab maqolalar va monografiyalar nashr etilganiga qaramay, ushbu kurs bo'yicha oliy o'quv yurtlari uchun hali ham qabul qilingan darsliklar, o'quv qo'llanmalar yetarli emas.

Maskur o'quv qo'llanmada "Nanokimyo" fanining rivojlanishi, nanozarrachalar va ularning xossalari, nanozarrachalarning sinflanishi, nanozarrachalar sintezi, ularni qo'llash irkoniyatlari haqidagi mavzular va fanga doir eng so'nggi ma'lumotlar keltirilgan. Nanokimyoda xal etilishi zarur dolzarb masalalarni yechishda boshqa fanlar bilan bog'liqlikka ham e'tibor qaratilgan. Xususan, nanomateriallar olishda ularning kimyoviy xossalari bilan birgalikda fizikaviy xossalarining ahamiyati ko'rsatib berilgan.

## ASOSIY SHARTLI BELGILAR VA QISQARTMALAR

- ISO — Xalqaro standartlashtirish tashkiloti  
KN — kvant nuqta  
YMK—yoqiy markazlashgan kub  
IPD — intensiv plastik deformatsiyalash  
TKB — teng kanal burchakli  
TOAB — tetraoktilammoniy bromid  
SFM — sirt faol moddalar  
PSE — Polyscias scutellaria bargi ekstrakti  
PVP — Polivinilpirolidon  
TEM — Temroemission mikroskop  
YYPG — Yuqori yo' naltirilgan pirolitik grafit  
GKN — Grafen kvant nuqtasi  
GO — Grafen oksidi  
GOKN — Grafen oksidi kvant nuqtalari  
TEOS — Tetraetilortosiikat  
STM — Skanerlaydigan tunnel mikroskopi  
AKM — Atom-kuch o'lchash mikroskopi  
KM/MM — kvant mexanika va molekulyar mexanika  
KT— konfiguratsion o'zaro ta'sir  
HKF — holatning konfiguratsiya funksiyalari  
ZTG — Zich taxlangan geksogonal  
HMK — Hajmiy markazlashgan kub  
NEC — Nippon elektrik korporatsiyasi  
KRYNS — Kengaytirilgan rentgen nurlarini yutish nozik  
strukturasida  
MEMS — mikroelektromexanik sistema  
NEMS — nanoelektromexanik sistema  
OXU — Oddiy Xyukkel usuli  
SBK — Stiven-Bash-Krauss yaqinlashuvi  
UB — Ultrabinafsha  
IQ — Infraqizil  
SPR — Sirt plazmmon rezonans  
 $\tau$  — Vaqt  
 $\lambda$  — To'lqin uzunlik  
 $G_v$  — Hajmiy energiya hissasi

- $G_s$  — Sirtiy energiya  
 $\mu$  — Kimyoviy potensial  
 $\mu_r$  — Magnitik singdiruvchanlik  
 $\nu$  — Tebranish chastotalari  
 $\sigma$  — Sirt taranglik  
 $\rho$  — Zichlik  
 $L$  — Faza o'tishining yashirin solishtirma issiqligi  
 $\chi$  — Magnitik qabulchanligi  
 $\epsilon$  — Dielektrik singdiruvchanlik  
 $\gamma$  — Chiziqli taranglik  
 $T$  — Temperatura  
 $v$  — Tezlik

## KIRISH

XX va XXI asrlarda kimyo va fizika fanlarning o'zaro bog'lanishi natijasida "Nanofan" deb ataluvchi yangi fan vujudga keldi.

Fan nomidagi «Nano» degan old qo'shimcha («nanos» degan yumon so'zidan (uning tarjimasini «mitti», «karlik», hattoki «kichkina chol») olingan bo'lib, biror birlikning milliarddan bir qismi degan ma'noni anglatadi: masalan, 1 nanometr, 1 nanosekund va h.k. Fizikada nanozarrachalar deganda o'lchamlari 1 nanometrdan 100 nanometrgacha bo'lgan obyektlar tushuniladi. Albatta, nanoobyektlarga xos xususiyatlar o'lchamlarning 0,1nm dan bir necha o'n nanometrgacha bo'lgan sohasida ayniqsa, yorqin namoyon bo'ladi. Bu sohada nanoobyektlarning hamma xossalari (fizik-mexanik, termo, elektr, magnit, optik, kimyoviy, katalitik va boshqa xossalari) makroobyektlarnikidan keskin farq qilishi mumkin. Boshqacha aytganda, fizika va boshqa tabiiy fanlar shu davrgacha atom va molekularlarning xossalari ancha chuqur o'rgandi, ulardan hosil bo'lgan makroobyektlarni ham har tarafлама o'rganib, ulardan hayotda o'z ehtiyojlari uchun keng foydalanishni yo'lga qo'ydi. Lekin XX asrning oxirigacha fanda o'lchamlari 1nm + 100nm bo'lgan obyektlar (zarralar) ning xossalari o'rganilmay qolgan, shuning uchun bu sohaga tegishli obyektlarni yangi dunyo deb atash mumkin. Bu sohaga *nanotexnologiya* deb nom berildi va u keng tarqaldi.

Nanotexnologiya sohasi bugungi kunda butun dunyoda XXI asr texnologiyalarini rivojlantirishning asosiy mavzusi sifatida qaralmoqda. Iqtisodiyotning turli sohalarida ularni har tomonlama qo'llash imkoniyatlari eng kutilmagan texnologik yutuqlarni amalga oshirishga, xom ashyo va energiya sarfini tejashga, havo chiqindilarini kamaytirishga va shu bilan jamiyatning barqaror rivojlanishiga hissa qo'shishga imkon beradi. Nanotexnologiya moddaning turli xil tuzilmalari bilan shug'ullanadi, ularning xarakterli kattaligi milliardlab nanometrni tashkil qiladi. Ushbu atama nisbatan yangi bo'lsa-da, standart sharoitlarda xususiyatlari va nanometr kattaligi bilan aniqlanadigan qurilma va inshootlar so'nggi o'n yilliklarda olimlar tomonidan yaratilmagan.

# 1-BOB. NANOTEXNOLOGIYANING ASOSIY TUSUNCHALARI. NANOKIMYONING MUSTAQIL FAN SIFATIDA RIVOJLANISHI, VAZIFASI VA O'RGANISH OBYEKTLLARI

## 1.1. Nanokimyoning rivojlanishi va qo'llanilish bosqichlari

Ingilizcha ma'noga ega bo'lgan «*nanotechnology*» so'zini birinchi bo'lib yapon olimi, professor Norio Taniguchi 1974-yilda taklif etgan. U bu atamani o'sha yili Tokioda bo'lib o'tgan Xalqaro konferensiyada (International Conference on Precision Engineering) «Nanotexnologiyaning asosiy prinsiplari haqida» («On the basic Concept of Nanotechnology») mavzusidagi ma'ruzasida ishlatdi. Shunga qaramasdan nanotexnologiya tushunchasiga ta'rif berish jarayoni hali ham to'xtamagan, ba'zan bu masala qizg'in munozaralarga sabab bo'lmoqda.

U yoki bu obyektни nanoobyektlar qatoriga kiritishning aniq kriteriyalari bo'lmasa ham, lekin ma'lum fizik jarayonlar, masalan, obyektlar o'lchamining ularning xossalariга keskin ta'sir ko'rsatishi bu muammoni yechishi mumkin. Bu hodisaga fizikada «o'lcham effekti» (rus adabiyotida «размерный эффект») deb ataladi. Ammo berilgan obyekt ba'zi xossalariга nisbatan o'zini mikroobyektdek tutishi mumkin.

Xullas, nanodunyoning aniq chegaralarini chizib berish ancha qiyin ish. Adabiyotlarda nanotexnologiyaga o'nlab ta'riflar berilgan. Masalan, «nanotexnologiya tushunchasiga qanday ta'rif berasiz? degan savolga 100 ta ekspert–olimlar turlicha quyidagi javobni berganlar:

- O'lchamlari 100 nm dan katta bo'lmagan elementlar bilan ish ko'radigan texnologiya..... 45
- Submikron elementlar bilan ish ko'radigan texnologiya..... 17
- Fizikaning printsiplial yangi qonunlarini ishlatadigan texnologiya...5
- Bitta–bitta atom va molekular bilan ish ko'radigan (manipulyatsiya qiladigan) texnologiya..... 23
- Boshqa javoblar ..... 10

Hozirgi kunda qanday omillar (sabablar) nanotexnologiyalarni rivojlantirishga turtki bo'lyapti? Ularning ba'zilari quyidagilardir:

- an'anaviy materiallarning tarkibini o'zgartirmasdan turib ularning xossalari radikal ravishda o'zgartirish mumkinligi;
- prinsipial yangi materiallarni yaratish mumkinligi;
- kvant effektlarini qo'llash mumkinligi;
- mahsulotlarning (buyumlarning) o'lchamlarini kamaytirib, kattaligini atom (yoki molekula) darajasiga olib tushish va ularda yangi funksiyalarni bajarish qobiliyatini paydo qilishi;
- tabiatda bor nanostrukturalardan (asosan biologik nanostrukturalardan) effektiv foydalanish imkoni kuchayishi;
- an'anaviy texnologiyalar chegarasida umuman yechib bo'lmaydigan masalalarni qo'yish va yechish;
- material va energiyani sarflashni kamaytirish va atrof-muhitni zaharlashni deyarli yo'q qilish.

Albatta, inson nanotexnologiyalar asridan ancha avval ham nanodunyoga tegishli obyekt va jarayonlardan (ularning ma'nosini tushunmasdan) keng foydalangan. Masalan: o'zaro biokimyoviy reaksiyaga kirishish butun biosferaning, shu jumladan, inson hayotining asosidir; vino, pivo, pishloq va nonga o'xshash mahsulotlarni tayyorlashda biyog'ish jarayoni nanoo'lchamli biokatalizatorlar-fermentlar ishtirokida yuz beradi; fotoplyonkada fotosuratni hosil qilish uchun kumush nanozarrachalarda yuz beradigan fotokimyoviy reaksiyadan foydalaniladi, va h.k. Lekin o'sha paytlarda bu nanojarayonlarning fizik-kimyoviy asoslari ma'lum bo'lmagan, shuning uchun ulardan keng miqyosda maqsadli ravishda foydalanishning va rivojlantirishning imkoni bo'lmagan.

O'ziga xos kvant qonunlari asosida yashaydigan nanodunyoning ochilishi 30-40 yil avval ro'y bergan bo'lsa-da, bunday dunyoning mumkinligini XX asrning o'rtalarida bashorat qilgan olimlar ham bo'lgan. Ularning birinchisi Nobel mukofoti laureati, taniqli fizik-olim Richard Feynman o'zining 1959-yilda o'qigan mashhur leksiya shunday degan ekan: «Pastda joy juda ham ko'p: fizikaning yangi sohasiga qadam tashlashga taklif» («There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics»). Keyinchalik shu leksiyaning o'qilgan yilini ko'pchilik tomonidan ilmiy maqolalarda nanotexnologiyaning tug'ilgan yili deb qabul qilish taklif etildi.

1986-yilda Massachuset texnologiya institutining ilmiy xodimi E.Dreksler o'zining «Yaratuvchi mashinalar: nanotexnologiya asrining

kirib kelishi» deb atalgan mashhur kitobini chop etdi. U o'z kitobida R.Feynmaning ba'zibir g'oyalarini rivojlantirdi. 90-yilning o'rtalariga kelib nanotexnologiyaning har xil yo'nalishlari kengayib, o'zaro qo'shilishlar kuzatila boshladi, natijada dunyo fan va texnikada yuz berayotgan yangi revolyutsiya bo'sag'asiga kelib qolgani ma'lum bo'ldi, bu revolyutsiya insoniyatning ishlab chiqarish prinsiplarini o'zgartirib yuborishi mumkinligi ko'rinib qoldi.

Ma'lumki, atomlarning strukturasi va xossalari ularning yadrosidagi nuklonlar soniga bog'liq va kvant mexanika qonunlari asosida boshqarilib turiladi. Insonning xohishi bilan atomlar strukturasi o'zgaraydi—ularni moddaning eng kichik porsiyasi deb atash mumkin. Lekin bir nechta atom yoki molekuladan tuzilgan klaster (yoki birqancha molekulalardan iborat assotsiat) xossasi undagi molekullarning soniga bog'liq va bu sonni inson o'z xohishicha o'zgartirishi mumkin, bu o'zgarish esa klasterning (yoki maxsulotning) xossasini o'zgartiradi. Nanotexnologiya ana shunga intiladi.

Nanotexnologiya va nanomaxsulotlarning zarurligiga yana yaxshi bir misol keltirish mumkin. Bilamiz—ki, inson uzoq yillardan beri o'zi uchun kerakli bo'lgan har xil uskunalarni yaratdi va ularni beto'xtov mukammallashtirib kelyapti. Bu uskunalarning ba'zilarining o'lchamlari ~1m atrofida, bular, masalan, ketmon, tesha, bolta va h.k. Ularning o'lchamlari ming yil ichida ham o'zgaraymagan. Shunday uskunalar borki, ularning o'lchamlari kamaysa yanada yaxshilasib boradi, ular tejamkor va tez ishlaydigan bo'lib qoladilar, o'z funksiyalarini yanada ishonchli bajara boshlaydilar. Bunga yorqin misol sifatida transistorlarni ko'rsatish mumkin.

XX asrning ikkinchi yarmida elektronika va elektron hisoblash texnikasining rivojlanishi yarim o'tkazgichli diod, triodlar, mikrosxemalar va butun protsessorli sistemalarning miniatyurizatsiya qilinishi bilan parallel ravishda yuz berdi. Ana o'sha paytda insoniyat qo'lida xizmat qilayotgan narsalarning o'lchamini imkon boricha kamaytirish, iloji bo'lsa uni atom-molekulaning o'lchamiga yaqinlashtirish g'oyalariga asos paydo bo'ldi. Tabiiy-ki, nanosistemalarni yaratishda «qurilish materiali» sifatida atom va molekular xizmat qiladi, lekin qurish texnologiyasi qanday bo'ladi? Albatta, eng effektiv texnologiya—bu elementlarning o'z-o'zini yig'ish («самосборка») va o'z-o'zini uyushtirish («самоорганизация») jarayonidir.

Nanotexnologiyaning eng oxirgi tariflaridan biri:– *nanotexnologiya*–bu yangi unikal kimyoviy, fizikaviy, biologik xossalarga ega bo'lgan obyektlarni olish uchun-maqсадli shaklga, o'lchamga ega nanomasshtabli elementlarning (1-100 nm) integratsiyasini (rivojlanishi, o'sishi) va o'zaro ta'sirini nazoratini va modifikatsiyasini maqsadli yo'naltirilgan metod va usullarning jangarmasidir.

Nanotexnologiyaning asosiy maqsadi– yangi unikal xossalarga ega obyektlar olish.

ISO/TK 229 Texnik qo'mitasida *nanotexnologiya* deganda quyidagilar nazarda tutiladi: odatda 1 nm miqyosdagi, lekin 100 nm dan kam bo'lgan o'lchovni istisno qilmasdan, o'lchov effektini (hodisasini) amalga oshirish yangi dasturlarning paydo bo'lishiga olib keladigan jarayonlarni o'rganish va boshqarish; erkin atomlar yoki molekullarning xossalariidan farq qiluvchi nanometr masshtabidagi obyekt va materiallarning xususiyatlaridan foydalanib, ushbu xususiyatlarni amalga oshiradigan yanada takomillashtirilgan materiallar, moslamalar, tizimlar yaratish.

Zamonaviy fanda *nanotexnologiya* deganda fundamental va amaliy fanlar va texnikaning fanlararo sohasi nazarda tutiladi (1.1-rasm). Bunda nazariy asoslar; tadqiqot, tahlil va sintezning amaliy usullari, shuningdek, ayrim atom va molekullarni boshqariladigan manipulyatsiyasi yordamida ma'lum atom tuzilishiga ega mahsulotlarni ishlab chiqarish va ulardan foydalanish usullari bilan shug'ullanish nazarda tutiladi.

Hozirgi miniatuallashtirish tendensiyasi–agar biror moddaning juda kichik zarrachasi olinsa, o'sha modda butunlay yangi xususiyatlarga ega bo'lishi mumkinligini ko'rsatdi. O'lchami 1 dan 100 nanometrgacha bo'lgan zarralar (IUPAC tavsiyaga ko'ra) odatda «nanozarralar» deb ataladi.

Nanofanning rivojiga kolloid kimyoda yaratilgan tajribalar va modda tuzilishining chuqur yechimlariga imkon beradigan yangi usullarning yaratilishi sabab bo'ldi (YaMR, atom kuchlanishli mikroskopiya, kompyuter modellashtirish, foton–korrelyatsiyalash spektroskopiya va boshqalar).

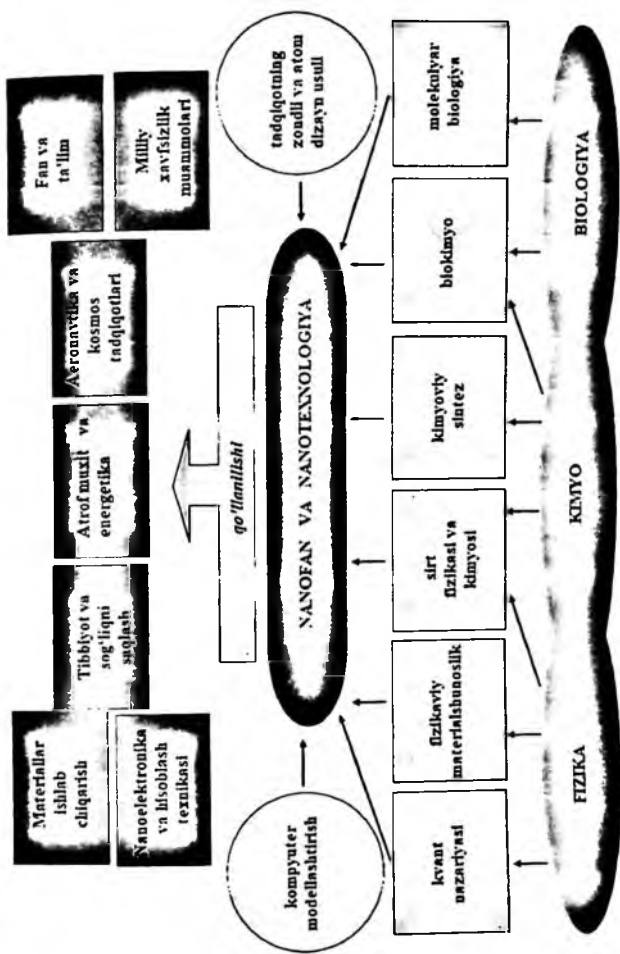
Nanokimyo – nanotexnologiyalar sohasini rivojlantirishdagi nanofanlardan biridir. Nanokimyo nanofanning bir yo'nalishi hisoblanadi.

Kimyogarlar har doim atomlar va molekular-ulkan kimyoviy poydevorning asosiy asoslari sifatida muhimligini yaxshi tushunib yetishgan. Shu bilan birga, elektron mikroskopiya, yuqori darajada selektiv mass-spektroskopiyasi kabi yangi tadqiqot usullarining ishlab chiqilishi, namunalarni tayyorlashning maxsus usullari bilan birgalikda kichik-o'nlab va yuzlab atomlarni o'z ichiga olgan zarralar haqida ma'lumot olishga imkon berdi. Bunday kichik o'lchamdagi obyektlar g'ayrioddiy, taxmin qilish qiyin bo'lgan kimyoviy xususiyatlarga ega ekanligi ko'rinib qoldi. Ma'lum bo'lishicha, bunday nanozarrachalar ko'pincha o'ta yuqori faollikka ega va ular bilan keng harorat oralig'ida, makroskopik o'lchamdagi obyektlarga mos kelmaydigan reaksiyalarni amalga oshirish mumkin.

Nanokimyo fanining tadqiqot obyektlari kolloid kimyo tadqiqot obyektlariga o'xshash, lekin uning kolloid kimyodan farqli jihati, ular gaz, suyuqlik, va qattiq fazalardagi nanozarrachalarning xossalari va reaksiya qobiliyatini makroo'lchamlar bilan emas, balki atom va molekular soni orqali nanoo'lchamlarda xarakterlanadi. Shu sababli hozirgi paytda nanokimyo taalluqli zarrachalarning o'lchami 100 nm dan katta bo'lmasligi taqozo etiladi, ya'ni 100 nm dan katta bo'lmagan nanozarrachalar bilan nanokimyo tadqiq etadigan obyektlar chegaralanadi. Shuni qayd etish kerakki, zarra kattaligining eng pastki chegarasi 1 nm bilan chegaralanishi, akad. I.A.Rebinder ko'rsatganidek, faza holatini saqlab qoluvchi moddaning eng kichik o'lchami ekanligi bilan bog'liqdir.

Nanokimyo fanining nomi nanometr so'zi bilan o'zaro bog'liq. Nanometr uzunlik o'lchovi bo'lib, u metrning milliarddan bir qismini tashkil qiladi, ya'ni  $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ . Bu so'z xalqaro birliklar sistemasiga kiritilgandan so'ng ishlatila boshlandi. Undan oldin o'lchami "nm" ga teng zarrachalarga "millimikron" o'lchamli deb, ulardan tashkil topgan sistemalar "ultradispers" sistemalar deb atalgan.

Ultradispers sistemalar kolloid kimyo fanida alohida o'ringa ega, chunki bu sistemalar kolloid kimyoning xarakterli tadqiqot obyektlaridir. Aynan shu sistemalarda dispers sistemalarning asosiy xossalari (Broun harakati, diffuziya, osmotik bosim, sedimetatsiya, agregativ beqarorlik va boshqalar) yaqqol namoyon bo'ladi.



1.1-rasm. Nanotexnologiyaning fanlararo tabiati

Demak, nanokimyo va kolloid kimyo fanlari bir biridan prinsipial farqi yo'q, balki nanokimyo, kolloid kimyoning davomi, hozirgi zamon ko'rinishi degan xulosa kelib chiqadi. Ammo, haqiqatda bunday emas, chunki kolloid kimyo "dispers sistema va sirt hodisalarning fizik kimyosi" sifatida dispers sistemalarning kolloid xossalari sirt hodisalarning namoyon bo'lishi orqali o'rganadi. Nanokimyoda zarrachaning o'lchami 1 nm va undan kichik bo'lgan hollarda, u taxminan, 10-12 atomdan tashkil topgan bo'ladi. Bu zarrachaning sirtida ma'lum hajmga ega bo'lmagan, lekin juda yuqori faollikka ega sirt zarrachalar shakllantiradi, va uning faolligini bir atom qo'shish yoki bir atomga kamaytirish orqali juda sezilarli darajada o'zgartirish mumkin.

Yuqorida ko'rsatilganlardan kelib chiqqan holda, kolloid kimyo geterogen yuqori disperslikka ega dispers sistemalarning maxsus sirt xossalari va ularda amalga oshadigan jarayonlarni o'rganadigan fan, boshqacha aytganda, dispers sistemalar va ulardagi fazalararo qavatlardagi chegara sirtlarda yuzaga keladigan hodisalarni o'rgandigan fan. Kolloid kimyoning bu tarifi uning tadqiq etadigan obyektlarini aniqlab, fazalararo hodisalarning kolloid kimyoda katta roli borligini ko'rsatadi.

Kolloid kimyoning asosiy vazifasi, dispers sistemalarda kolloid kimyoviy jarayonlarning molekulyar mexanizmini aniqlash va ularga tegishli miqdoriy nazariyalarni yaratish, ulardan dispers sistemalar xossalarini yo'naltirilgan tomonga o'zgartirish uchun foydalanish. Bu nuqtai nazardan kelib chiqib, kolloid kimyo turli ishlab chiqarish texnologiyalar rejimlarini (qoida, usul, tarzini) optimallashtirish va jadallashtirish uchun juda katta va universal ahamiyatga ega.

Nanokimyo – *unikal xossalarga ega turli kimyoviy element va moddalarning nanozarrachalarni (1-100 nm gacha va undan katta) sintez etish, ularning tuzilishi, strukturasi va kimyoviy qobiliyatini o'rganish va tegishli qonun va qonuniyatlarini o'rnatish bilan shug'ullanadi.*

Nanokimyoning *vazifasi* zarrachalar kattaligi va ulardagi atomlar sonini, zarrachalarning unikal xossalarini va ularning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ta'sir etuvchi omillarni o'rganish, bu ta'sirlarning o'ziga xosligini aniqlashdan iborat. Bunday nanozarrachalar o'ta yuqori faollikka ega va ular bilan keng harorat oralig'ida, makroskopik o'lchamdagi obyektlarga mos kelmaydigan reaksiyalarni amalga oshirish mumkin.

Nanokimyoda o'rnatilgan qonun va qonuniyatlar nanotexnologiyaning ilmiy asoslarini tashkil etadi.

Kolloid kimyoda o'rganiladigan sistemalar "ultradispers" sistemalar asosida olingan materiallarga *mikroskopik* materiallar deb aytilishi tavsiya etiladi.

Nanokimyoda o'rganiladigan sistemalar "nanosistemalar", ular asosida olinadigan materiallarga *nanokompozitlar, nanokristallar, nanofazalar* deb ataladi.

Nanokimyoning o'rganish obyektlari *nanoatomlar, nanonuqtalar, klasterlar, nanozarrachalar, nanonaychalar, nanoiplar, nanosimlar, nanokompozitlar, nanokristallar, nanofazalar* hisoblanadi.

*Nanozarrachalar* – bu atom va molekularning o'zaro bog'langan yig'indisidir (agregati). Ulardan kichikroq atom agregatlari–*klasterlar* deb ataladi.

Nanokimyoning rivojlanish tendensiyasi, XX asr fani va texnologiyasi nafaqat nano, balki atestremlik ( $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ ) xarakterga ega bo'lish ehtimolligini ko'rsatyapti.

Kolloid kimyo sohasida qo'lga kiritilgan katta tajriba nanokimyoning qator nazariy va amaliy vazifalarini hal qilishda samarali qo'llasa bo'ladi. Ammo, dispers sistemalar, kapillyarlar, plyonkalar o'rganilganda o'rnatilgan qonuniyatlar yordamida juda kichik nanozarrachalar uchun olingan natijalarni tahlil qilish katta qiyinchiliklarga olib keladi. Shuning uchun bu yo'lda juda katta ehtiyotkorlik darkor, ayniqsa, zarracha o'lchami kichiklashgani sari kattalikning xossalarga bog'liqligi kuchli bo'ladi.

O'zbekistonda nanokimyo boshqa fanlarga nisbatan kamroq darajada rivojlangan. O'zbekistonda bu fan 2000-yillarda rivojlana boshladi. Bugungi kunda O'zbekistonda Nanokimyo, ayniqsa, polimer tizimlarida nanostrukturalar yaratish nuqtai nazaridan rivojlangan. 2003-yil 10—16-oktabrlarda Toshkentda O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida bo'lib o'tgan "Nanokimyo: o'ziga xos xususiyatli polimer tizimlarini yaratishga yangicha yondashuvlar" mavzusidagi Xalqaro anjuman Mamlakatimizda Nanokimyoni rivojlanishida yangi, o'ta muhim texnologiyalarni qo'lga kiritish uchun muhim qadam bo'ldi.

Akademik S.Sh.Rashidova rahbarligidagi O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida

2003-2007-yillarda davlat granti asosida "Polimer tizimlarida nanozaralar va nanostrukturalar hosil bo'lishining ilmiy asoslari" mavzusida faol ravishda nanometeriallarning olinshi bo'yicha ishlar qilingan. Ushbu yo'nalishning O'zbekistonda rivojlanishida ularning qo'shgan hissalarini kattadir. So'nggi yillarda institut polimer tizimlari nanokimyosiga mantiqiy o'tishga imkon beradigan izlanishlar olib bormoqda. Polimer sistemalarini sintez qilish, modifikatsiyalash, eskirish va destruksiya-lash sohasida o'zbek olimlari tomonidan olib borilgan fundamental tadqiqotlar, ular tomonidan nazariy jihatdan erishilgan natijalar bugungi kunda nanomahsulotlar olishda tadqiqot uchun asos bo'lib xizmat qilmoqda.

Nonokimyo – polimerlarni o'rganishda va ular asosida yangi polimer materiallarni yaratishda ba'zi yangi tamoyillarni shakllantirdi. Ushbu yondashuvlarning barchasi u yoki bu usulda kimyo sanoatida, qishloq xo'jaligi, biologiya, fizika, biotexnologiya, kosmetologiya, farmatseftika va tibbiyotda qo'llaniladigan nanopolimer tizimlarini sintez qilish va o'rganishda, shuningdek, maxsus qurilish materiallarini yaratishda qo'llaniladi.

### Savol va topshiriqlar:

1. Nanotexnologiya termini kim va qachon fanga kiritilgan? Nanologiyani asoschilaridan biri, amerikalik fizik olim R. Feynman, ayrim atomlarni mexanik ravishda manipulyatsiya qilishning nazariy imkoniyati haqida gapirar ekan, 1959-yilda shunday mashhur bir ibora aytdi: «U yerda pastda juda ko'p joy bor» («*There's plenty of room at the bottom*»). Olimning ushbu gapini qanday tushunasiz?

2. Nanokimyoning kolloid kimyodan farqi nima?

3. Nanofan va nanotexnologiya deb nimaga aytiladi?

4. «Har qanday moddaning nano darajasi bor» iborasini sharhlang.

5. Nanokimyoning nanofandagi o'rnini ayting.

### 1.2. Nanokimyo obyektlarining sinflanishi

Nanokimyo fani nisbatan yosh fan, unda hali umumiy terminologiya va ta'riflar oxiriga yetib borilmagan. Shuning uchun, nanokimyoning tadqiqot obyektlarining umumiy klassifikatsiyasi yaratilmagan.

Fanda nanokimyo obyektlarini klassifikatsiyashga ko'plab urinishlar mavjud. Lekin shunga qaramasdan ko'pchilik olimlar: nanokimyo-nanosistemalarni sintez qilish va ularni o'rganish bilan shug'ullanadi, deb hisoblaydilar. Bunda, nanosistema deganda o'lchamlari 100 nm dan oshmagan nanozarrachalardan iborat muhit tushiniladi. O'z navbatida bunday nanozarrachalar yanada kichik bo'lgan zarrachalardan—*klasterlardan*—moddaning eng kichik «g'ishtlaridan» tuzilgan bo'ladi. Klasterlarning o'lchamlari 10 nm dan oshmaydi. Ana shu klasterlar darajasida har xil kvant effektlari (jarayonlari) namoyon bo'ladi.

Nanokimyo nanoobyektlarni sinflashda barcha nanoobyektlar ikkita katta sinfga bo'linadi ikkita—tekis, silliq ("sirtqi") va g'ovakli, teshikli ("ichki") (sxema 1.1).

Sxema 1.1.

### Nanoobyektlarning sinflanishi (B.V.Romanovskiy bo'yicha)

#### Nanoo'lchamli obyektlar

«Sirtqi»	□ →	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanoklasterlar (3D)</li> <li>• Nanoplenkalar (2D)</li> <li>• Nanoiplar (1D)</li> <li>• Nanonuqtalar (0D)</li> </ul>
«Ichki»	□ →	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nanonaychalar (Nanotrubkalar)</li> <li>• Nanog'ovak materiallar</li> </ul>

*Tekis, silliq obyektlar* o'lchamlari bo'yicha tasniflanadi: 1) uch o'lchamli (3D) strukturalar, ular nanoklasterlar deb nomlanadi (*cluster-taxlam, dasta*); 2) tekis ikki o'lchovli (2D) obyektlar—nanotasnalar (nanoplyenkalar); 3) chiziqli bir o'lchovli (1D) strukturalar—nanoiplar, yoki nanosimlar (*nanowires*); 4) nol o'lchovli (0D) obyektlar - nanonuqtalar yoki kvant nuqtalar. *G'ovakli obyektlarga* nanonaychalar (6.3 bobga qarang) va nanogovak materiallar, masalan, amorf silikatlar kiradi.

Albatta, bu tasnif ham boshqa sinflashlar kabi, keng qamrovli emas. Bunda supramolekulyar kimyo usulida olingan molekulyar agregatlarni qamrab olinmaydi.

TKJI AXBOROT RESURS MARKAZI

№ 04 8371

Nanosistemalarni 1.1-jadval holatida keltirish, har xil ta'riflar ichida bizga adashib ketmaslikka yordam beradi. Bunda nanosistemalarni tashkil qilgan atomlar soni va zarracha o'lchami inobatga olinadi :

1.1-jadval

**Zarrachalarni atomlar soni va zarracha o'lchami bog'liqligi bo'yicha sinflanishi**

Zarracha holati	bir necha atom	klasterlar	nanozarrachalar	kompakt jism
Zarracha diametri, nm	0,1-0,3	0,3 - 10	10 - 100	100 dan katta
Atomlar soni	1-10	10-10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup> dan katta

**Biroq, nanozarrachalarning** yuqori chegarani belgilaydigan atomlar miqdori, har bir birlikma uchun individual tushunchadir. Har qanday birlikma individual atomlar sonidan iboratdir.

Nanoobyektlarni geometrik printsipga ko'ra (o'lchovlilik) turli nuqtai nazardan tasniflash mumkin. Bazi tadqiqotchilar obyektning sinflashda asosiy ko'rsatkich sifatida makroskopik o'lchamlarni ("makro o'lchov") qabul qilishni taklif qilishadi. Boshqa bir tadqiqotchilar esa asosiy ko'rsatkich sifatida nanoskopik o'lchamlarni ("nano o'lchov") qabul qilishni taklif qilishadi. Oxirgi mantiqiyroq. Biz nanokimyo obyektlarini sinflashda ikkala yondashuvni ham birlashtirib kiritishga harakat qilamiz (1.2-jadval).

1.2-jadval

**Nanokimyo obyektlarini umumlashgan sinflanishi**

Obyektning tasnifi	O'lchashlar soni 100nm dan kichik	O'lchashlar soni 100nm dan katta	Misol
uchta o'lcham ham (uzunligi, eni va bo'yi) 100 nm dan kichik	3-o'lchamli obyekt	0-o'lchamli obyekt	kvant nuqtalar, fullerenlar, kolloid eritmalar, mikroemulsiyalar

1.2-*jadvalning davomi*

ko'ndalang o'lchamlar 100 nm dan kichik, uzunligi esa juda katta	2-o'lchamli obyekt	1-o'lchamli obyekt	kvant iplar, (simlar), nanonaychalar, nanototalar, nanokapilyarlar, nanog'ovaklar (nanoteshiklar)
faqat bitta o'lchami (yiriklik) 100 nm dan kichik, uzunligi va eni esa juda katta	1-o'lchamli obyekt	2-o'lchamli obyekt	kvant chuqurchalar, nanotasmalar (nanoplyenkalar), nanoqatlamlar
uchta o'lcham ham 100 nm dan katta	0-o'lchamli obyekt	3-o'lchamli obyekt	oddiy makrojismlar

Nanozarrachalarning turlicha xossalarini o'rganish nanofanning bir yo'nalishidir. Nanofanning bir yo'nalishi esa nanozarrachalardan shakllangan sistemalar ichkarisidagi atomlarning joylashuvini o'rganish bilan bog'liq. Bunda nanostrukturaning ayrim qismlarining nisbiy barqarorligi kinetik va termodinamik faktorlarga bog'liq. Shunday qilib, nanosistemalar uchin turlicha fluktuatsiyalarning borligi xarakterlidir. Shularni e'tiborga olib, nanosistemalarni tabaqalashda shu paytgacha qo'llanilgan sinflanishlardan bir nechtasini keltiramiz (1.3-jadval).

1.3-jadval

**Nanozarrachalarni o'lcham bo'yicha sinflanishi  
(turli tadqiqotchilar ishlaridan)**

U.Kreybig [23]			
Soha I Molekulyar klasterlar	Soha II Qattiq jism klasterlari	Soha III Mikrokristallar	Soha I Kompakt jismning zarrachalari
$N \leq 10$	$10^2 \leq N \leq 10^3$	$10^3 \leq N \leq 10^4$	$N > 10^3$
Sirt va hajmlar farqlanmaydi	Sirt/hajm nisbati $\approx 1$	Sirt/hajm nisbati $< 1$	Sirt/hajm nisbati $\ll 1$

K.Klabunde							
Kimyo		Nanozarracha			Qattiq jism fizikasi		
Atom	$N=10$	$N=10^2$	$N=10^3$	$N=10^4$	$N=10^6$	Kompakt jism	
Zarracha o'lchami, nm	1	2	3	5	7	10	100
N.Takeo							
O'ta kichik klasterlar		Kichik klasterlar			Katta klasterlar		
$2 < N \leq 20$		$20 < N \leq 500$			$500 < N \leq 10^7$		
$2R \leq 1,1 \text{ nm}$		$1,1 \text{ nm} \leq 2R \leq 3,3 \text{ nm}$			$3,3 \text{ nm} \leq 2R \leq 100 \text{ nm}$		
Sirt va ichki hajm airatilmaydi		$0,9 \geq N_s/N_v \geq 0,5$			$999990,5 \geq N_s/N_v$		
G.B.Sergeev, V.E.Bochenkov							
Atomlar kimyosi	Nanokimyo					Qattiq jismlar kimyosi	
Yakkalangan atomlar	10	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^6$	Kompakt jism	
Diametr, nm	1	2	3	5	7	10	> 100

Tabiatda va nanotexnologiyada, odatda, nanoobyektlar – ko'p-zarrachali sistemadir, va bu yerda "nanokristall", "nanofaza", "nanonaycha", "nanoklaster", "nanosistema", "nanostruktura", "nanokompozit" kabi terminlar bilan ishlashga to'g'ri keladi.

Eng faol o'rganilgan nanostrukturalardan biri bu – **nanoklasterlar** – metall atomlaridan yoki nisbatan oddiy molekullardan iborat. Klasterlarning xossalari ularning o'lchamlariga juda bog'liq bo'lgani uchun (o'lchov effekti), ular uchun o'lchamlari boyicha o'zlarining *sinflanishi* ishlab chiqilgan (1.4-jadval).

1.4-jadval

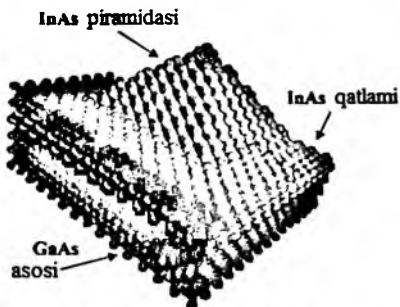
**Metall nanoklasterlarning sinflanishi, o'lchamlari boyicha**  
(B.V.Romanovskiy bo'yicha)

Nanoklasterdagi atomlar soni	Diametr, nm	Sirdagi atomlar miqdori, %	Ichki qatlamlar soni	Klaster tipi
1	0,24-0,34	100	0	-
2	0,45-0,60	100	0	-

3-12	0,55-0,80	100	0	Kichik
13-100	0,8-2,0	92-63	1-3	O'rta
$10^2-10^4$	2-10	63-15	4-18	Katta
$10^4-10^5$	10-30	15-2	> 18	Gigant
$> 10^6$	> 30	< 2	Juda ko'p	Kolloid zarracha

### 1.3. Nanoobyektlarning asosiy turlari va ular asosidagi va nanosistemalar

**Kvant nuqta (KN)** – bu kvant zarra uchun 3 o'lchovli potensial o'ra bo'lib, uning 3 yo'nalida harakat qilishini cheklaydi va de-Broyl kvant zarrachasining to'lqin uzunligi o'lchamiga ega. Fizikaviy KN lar juft geterostrukturali ko'rinishida bo'lishadi. Bunday KN lar katta yuzali yarim o'tkazgich matritsasiga kichik o'lchamli yarim o'tkazgich nanozarrachasi kiritilishidan hosil bo'ladi. Keyin kichik o'lchamli yarimo'tkazgich mintaqasida zaryad tashuvchilar uchun 3 o'lchovli kvant o'rasi hosil bo'ladi. Masalan, bunday KN larni keng o'lchamli materialda kristall panjara parametrda mos kelmaydigan tor o'lchamli materialni o'stirish orqali olish mumkin. Bunday holda, tor o'lchamli materialning kichik orolchalari hosil bo'ladi. Orollar keng o'lchamli material bilan qoplangan bo'lishi kerak. *GaAs* zarrachalariga *InAs* ning kichik o'lchamli zarrachalarini kiritish orqali KN sini olish mumkin.



1.2-rasm. Kvant nuqta

Yarim o'tkazgichlarning yakkaxon nanokristallari (masalan,  $ZnS$  rux sulfid yoki  $CdSe$  kadmiy selenid, 1.3-rasm) 10-50 nm o'lchamdagi kvant nuqtalaridan iborat. Ular 0-D o'lchamli nanoobyektlar qatoriga kiradi. Bunday nanoobyektlar yuzdan yuz minggacha atomlarni ushlashi mumkin.



1.3-rasm.  $CdSe$  KN sining lyuminessensiyasi

Kvant yarimo'tkazgichlar nurlantirilganda "elektron teshik" juftligi (*eksiton*) paydo bo'ladi, uning kvant nuqtasidagi harakati hamma yo'nalishlarda cheklangandir. Shu sababli eksitonning energiya sathlari diskretidir. Kvant nuqta hayajonlangan holatdan asosiy holatga o'tganda - yorug'lik chiqaradi va ushbu yorug'likning to'liq uzunligi nuqta o'lchamiga bog'liq. Yangi avlod lazerlari va displeylarini ishlab chiqishda ushbu xususiyatdan foydalanilmoqda. Kvant nuqtalar biologik tamg'alar (markerlar) sifatida ham ishlatilishi mumkin, bunda ular ba'zi oqsillar bilan bog'lanadi. Kadmiy juda zararli, toksik bo'lgani uchun, kadmiy selenid asosida kvant nuqtalarni ishlab chiqarishda ular rux sulfid asosidagi himoya qobig'i bilan qoplanadi. Biologik dasturlar uchun zarur bo'lgan suvda eriydigan kvant nuqtalarni olish uchun-rux kichik organik ligandlar bilan bog'lanadi.

**Klasterlar** – metall atomlaridan yoki nisbatan oddiy molekular-dan iborat.

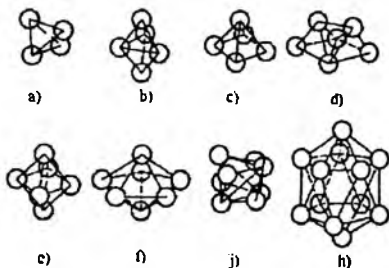
**Klasterlarning** farqlanuvchi xususiyatlaridan biri – ular xossalari-ning klasterdagi atomlar soniga chiziqsiz bog'langanligidir. Dispers va hajmiy monokristall moddalarda bunday bog'lanish mavjud emas, lekin, bu hollarda klaster xossalari zarrachalar (kristallchalar, donalar) o'lchamlari belgilaydi. Klaster ko'p bo'limli (sanoqli), umuman olganda, o'zgaruvchan sonli o'zaro ta'sirlashuvchi atom, ion va molekular guruhidan tashkil topgan bo'ladi. Klasterda kamida ikkita atom bo'ladi. Klasterdagi atomlarning eng ko'p soni (yuqori chegarasi)

unga qo'shilgan yana bitta atom uning xossalari o'zgartirmaydigan sonidir. Kimyoviy nuqtayi nazardan bu son 1—2 ming atrofida bo'ladi.

Nazariy hisoblashlarning ko'rsatishicha, hajmiy kristallarga xos yoqiy markazlashgan kub (YMK) tuzilishi bilan bir qatorda, klasterlar 5-tartibli simmetriya o'qiga ega bo'lgan kristallik simmetriyasini olishi mumkin. Kam atomli klasterlar modelini yasashda ikki asosiy holat hisobga olinadi:

1. Klasterlar zich joylashgan tartibli va eng sodda turg'un konfiguratsiyali atomlardan tuzilgan bo'lishi kerak; klasterdagi barcha atom konfiguratsiyalari ichidagi tetraedrlar (eng kichik hajmi turg'un atomlar konfiguratsiyasi) imkon darajada ko'p bo'lishi kerak.

2. Klasterlar energetik jihatdan turg'un bo'lishi kerak. Odatda, klasterlar elementlari tarkibiy tuzilishi sifatida tetraedr, oktaedr, kub, kbooktaedr, pentagonal piramida, ikosaedr va boshqalar qabul qilingan. Eng kichik turg'un klaster 5-tartibli simmetriya o'qi va 7 atomdan iborat bo'lib, pentagonal bipiramida shakliga ega, undan keyingi turg'un klaster ham 5-tartibli simmetriya o'qi, 13 atomdan iborat ikosaedr shaklida bo'ladi.



1.4-rasm. Klaster strukturalari:

*a*-tetraedr; *b*-trigonal bipiramida; *c*-kvadrat piramida; *d*-tripiramida;  
*e*-oktaedr; *f*-pentagonal bipiramida; *g*-yulduzsimon tetraedr;  
*h*-ikosaedr klasterlar

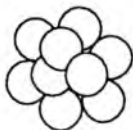
Bunda, *a*-tetraedr ( $n=4$ ); *b*-trigonal bipiramida ( $n=5$ ) ikki tetraedr qo'shilishi kabi; *c*-kvadrat piramida ( $n=5$ ); *d*-tripiramida ( $n=6$ ), uchta tetraedrdan tashkil topgan; *e*-oktaedr ( $n=6$ ); *f*-pentagonal bipiramida

( $n=7$ )-eng kichik turg'un, 5-tartibli simmetriya o'qiga ega klaster; j-yulduzsimon tetraedr ( $n=8$ ) -markaziy tetraedrning 4ta yoqining har biriga bittadan tetraedr qo'shilgan; h-ikosaedr ( $n=13$ )-5-tartibli 6 simmetriya o'qiga ega, markaziy atom 20 ta teng tomonli uchburchaklarga birikkan 12 ta atomlar bilan o'ralgan. Ko'pchilik klasterlar har xil usulda birikkan uch atomdan iborat bo'lib, unda atomlar bir xil masofalarda, teng tomonli uchburchaklar hosil qilgan holatlarda joylashgan. Klasterning turg'un konfiguratsiyalari (izomerlari) ( $3n-6$ ) o'lchamli fazoda sirtiy potensial energiyasi eng kichik bo'lgan  $n$  tarkibiy atomlar koordinatalari bilan aniqlanadi.  $n>10$  bo'lgan klasterlar o'nlab, hatto yuzlab izomerlarga ega bo'la oladi. Har xil tuzilishli modifikatsiyalar nisbiy turg'unligini qarash ko'rsatadiki, 150-300 dan kam atomga ega klasterlarning eng turg'un ikosaedrik shakldagisi bo'lar ekan. Eng kichik ikosaedr 13 ta atomga ega. Uning 12 tasi markaziy atomdan bir xil uzoqlikda joylashgan. Ikosaedr-bu 20 ta o'xshash tetroedrlarni bitta umumiy nuqtada ikkilanish tekisligi bo'lgan, umumiy yoqlari bir-biri bilan bog'langan shakldan iborat. Klasterlar tarkibidagi atomlar soniga qarab *kichik klasterlar, o'rtacha klasterlar, katta klasterlar va gigant klasterlarga* ajratilishini biz 3-jadvalda ko'rib chiqqan edik.

Klasterdagi atomlar soni ortishi uning hajmiga mos ravishda elastik deformatsiya energiyasi ortishiga olib keladi, shu tufayli katta o'lchamli klasterda elastiklik energiyasining o'sishi sirtiy energiyaning kamayishidan ko'proq bo'ladi. Buning oqibatida ikosaedr tuzilmasining turg'unligi buziladi. Bundan xulosa qilish mumkin-ki, ikosaedr tuzilmalar uchun shunday kritik o'lcham bor-ki, undan kattalashganda ularning turg'unligi shu o'lchamlardagi kubik yoki geksogonal tuzilmali nanozarrachalar turg'unligiga nisbatan kamayadi.

Hozirgi paytda qanday moddaligi, klasterning shakli va atomlar o'rtasidagi bog'lanish tipiga qarab juda ham ko'p nanoklasterlar mavjud. Ulardan bir nechta turini keltiramiz:

***Inert gazlar atomlaridan tuzilgan klasterlar.*** Bunday atomlarning elektron qobiqlari to'yingan bo'ladi, shuning uchun ular o'zaro kuchsiz Van der Vals kuchlari bilan bog'langan bo'ladi. Bunday zarrachalar  $10\div 100$  K temperaturada turg'un (1.5-rasm), temperatura 100 K dan oshganda zarrachalar bo'linib ketadi.



1.5-rasm. Inert gaz klasteri

**Metall klasterlar.** Bir nechta atomdan iborat metall klasterlarda ham kovalent, ham metall bog‘lanish turlari bo‘lishi mumkin. Metall nanozarrachalari katta reaksiyon tabiatga ega bo‘ladi va ko‘pincha katalizator sifatida ishlatiladi.

Metall nanozarrachalari ko‘pincha oktaedr, ikosaedr, tetradekaedr shakliga ega bo‘ladilar.

**Molekulyar klasterlar.** Klasterlarning ko‘pchiligini molekulyar klasterlar deb atash mumkin. Ularning turi va soni juda ham ko‘p. Biz biladigan biologik makromolekulalarning ham ko‘pchiligi molekulyar klasterlardir.



1.6-rasm. Metall klasterlarining shakllari

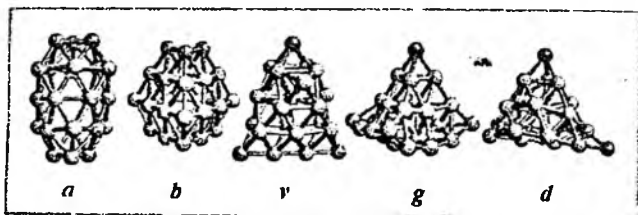
**Ion klasterlar.** Ion klasteri  $NaCl$  kristalidagi kabi ion bog‘lanishlar orqali bog‘langan zarrachalardan tuzilgan bo‘ladi. Agar ion nanozarrasi keragicha katta bo‘lsa, uning tuzilishi katta o‘lchamli kristall tuzilishiga yaqin bo‘ladi. Bunday ion bog‘lanishli birikmalar yuqori aniqlikda suratga oluvchi fotoplyonkalarda, molekulyar fotodetektorlarda, mikroelektronika va elektrooptikaning turli sohalarida ishlatiladi.

**Fraktal klasterlar.** Fraktal deb ildizsimon tarmoqlangan tuzilishga aytiladi. Bularga qurumlar, kolloidlar, turli xil aerozollar va aerogellar kiradi.

Fraktal-bu shunday obyekt, uning kattalashib o‘sishi jarayonida bitta shakl, tuzilish katta va kichik masshtablarda birday qayta-qayta takrorlanishini ko‘rishimiz mumkin.

Nanoklasterlarning shakli, ayniqsa, oz miqdordagi atomlarga ega nanoklasterlarda, sezilarli darajada ularning kattaligiga bog'liq ekan. Eksperimental tadqiqotlar natijalari nazariy hisob-kitoblar bilan birgalikda olib borilganda shuni ko'rsatdiki, 13 va 14 atomlarni o'z ichiga olgan tekis tuzilishga ega oltin nanoklasterlari atomlar soni 16 ga teng bo'lsa - uch o'lchovli strukturani va atomlar soni 20 taga yetganda esa - oddiy oltin strukturasi eslatuvchi qirralari markazga yo'naltirilgan kub yacheykasini hosil qiladi. Aftidan, atomlar sonining ko'payishi bilan ushbu struktura saqlab qolinishi kerak edi. Biroq, bunday emas. 24 ta oltin atomidan iborat zarracha gaz fazasida g'ayrioddiy cho'zilgan shaklga ega bo'ladi (1.7-rasm).

1.7-rasmdagi  $Au_{24}$  nanoklasterining  $\alpha$ - shakli eng barqaror strukturadir. Oltin nanozarralarni eritmaga o'tkazadigan erituvchi sifatida tabiiy polimerlar-jelatin yoki agar-agar ishlatiladi. Ularni vodorod tetraxloroaurat(III)  $H[AuCl_4]$  kislota yoki uning tuzi bilan, so'ngra qaytaruvchi vosita bilan ishlov berish orqali suvda eriydigan nanoklasterlar olinadi. Bunda o'z ichida kolloid oltin zarralarini ushlagan yorqin qizil rangli eritmalar hosil bo'ladi. (Metall nanoklasterlarining tuzilishi va xossalari batafsil VII bobda ko'rib chiqiladi).



1.7-rasm.  $Au_{24}$  nanoklasterining mumkin bo'lgan strukturalari

Qizig'i shundaki, nanoklasterlar oddiy suvda ham mavjud suv. Ular bir-biriga vodorod bog'lari bilan bog'langan alohida suv molekularining aglomeratlaridir. Xona haroratida va atmosfera bosimida suvning to'yingan bug'ida 10 million yakka holatdagi molekulasiga-10000 dimer  $(H_2O)_2$ , 10 siklik trimer  $(H_2O)_3$  va bitta tetramer  $(H_2O)_4$  to'g'ri kelishi hisoblangan.

Suyuq suvda bir necha o'nlab yoki hatto yuzlab suv molekularidan hosil bo'lgan ancha yuqori molekulyar og'irlikka ega zarralar topilgan. Ularning ba'zi birlari bir nechta izomerik modifikatsiyada mavjud. Ular bir biridan alohida molekularning bog'lanish shakli va tartibi bilan farq qiladi. Ayniqsa, suvda past haroratda, erish nuqtasiga yaqinida ko'plab klasterlar uchraydi. Bunday suv maxsus xususiyatlar bilan ajralib turadi—bunday suv muz bilan solishtirganda yuqori zichlikka ega va o'simliklar tomonidan yaxshiroq so'riladi. Bu moddaning xossalari nafaqat uning sifat yoki miqdoriy tarkibi bilan belgilanishi, ya'ni, faqat kimyoviy formulasi bilan, balki uning tuzilishi bilan ham (shu jumladan, nanodarajadagi holati bilan ham) belgilanadi.

**Kvant simlar** – bu kvant zarrachasi uchun ikki o'lchovli potensial o'raga ega, o'lchami ikki fazoviy holatli bo'lgan kvant zarralardir. Kvant simlarda kvant zarrachalarning harakatga ega bo'lishi asosiy xususiyatlardan biri hisoblanadi.

**Nanonaychalar** – devori bir qavat bo'lgan ichi bo'sh silindr shaklidagi nanoo'lchamdagi molekularlardir. Boshqa nanoobyektlar ichida nanonaychalar eng yaxshi o'rganilgan. Bu bir necha nanometr o'lchamli uzaytirilgan silindrsimon strukturalardir. Birinchi marta uglerodli nanotubalar 1951-yilda sovet fiziklari L.V.Radushkevich va V.M.Lukyanovich tomonidan paydo bo'lgan, ammo bir yildan keyingi mahalliy ilmiy jurnalda nashrlari e'tiborga olinmasdan qoldi. Ularga bo'lgan qiziqish 90-yillarda chet el tadqiqotchilarining ishlaridan keyin yana paydo bo'ldi. Haqiqatan ham, nanonaychalarning tuzilishiga xos sifatleri mutaxassislar oldida juda katta imkoniyatlar yaratadi.

Uglerodli nanonaychalar o'ta katta istiqbolli kelajakka ega. Bu nanozarrachalar fan va texnikada juda katta ahamiyatga ega. Masalan, fullerenlar yangi xil moylar va antifriktsion qoplamalar, yangi yoqilg'i tiplari, olmosga o'xshash o'ta qattiq birikmalar, sensorlar, bo'yoqlar va boshqa kerakli buyumlarni yaratishda juda muhim ahamiyatga ega. Uglerod nanonaycha—devori bir qavat bo'lgan ichi bo'sh silindr shaklidagi molekula bo'lib, u taxminan 1000000 ta uglerod atomidan iborat, diametri  $1\pm 2$  nm va uzunligi bir necha o'n mikrometr iborat bo'lgan nanozarrachadir. Uning devorida uglerod atomlari to'g'ri oltiburchaklarning uchlarida joylashgan bo'ladi. Uglerodli nanotubalar po'latdan yuz marta mustahkamliroqdir, ularning ko'plari issiqlik va

elektr tokini yaxshi o'tkazadilar. Uglerodli nanonaychalar haqida 6.3-qismda batafsil ma'lumotlar berilgan.

Yaqinda olimlar bor nitridning va ba'zi bir metallarning, masalan, oltinning nanonaychalarini sintez qilishga muvaffaq bo'lishdi (1.8-rasm). Ular, mustahkamligi jihatidan uglerodli nanonaychalardan sezilarli darajada past, ammo, diametrining ancha kattaligi tufayli, nisbatan katta molekullarni ham o'z ichiga olishi mumkin.

Oltin nanotubalarni olish uchun isitish talab qilinmaydi, barcha jarayon xona haroratida amalga oshiriladi. Alyuminiy oksidi bilan to'ldirilgan g'ovakli kolonkadan zarracha hajmi 14 nm bo'lgan oltinning kolloid eritmasi o'tkaziladi. Bunda oltin klasterlari alyuminiy oksidi tarkibidagi mavjud teshiklarga yopishib qoladi va nanonaychalarda bir-biri bilan birikadilar. Hosil bo'lgan nanonaychalarni alyuminiy oksididan tozalash uchun, kukunga kislota bilan ishlov beriladi-alyuminiy oksidi eriydi, oltin nanonaychalari esa idishning pastki qismiga cho'kadilar. Mikrotasvirlarda oltin nanonaychalari suv o'tlariga o'xshash tasviri olgan.



1.8-rasm. Oltin nanonaychalarining mikrotasvirlari

Nanonaychalarning unikal xossalari bor: katta yuzasi, yaxshi elektr o'tkazuvchanlik, mustahkamlik. Bu xossalar ularga juda ko'p sohalarda qo'llanishga imkon beradi. Masalan, ular asosida har xil jarayonlar uchun kerakli katalizatorlarni, tashuvchini yoki energiyaning yangi manbasini–yoqilg'i yacheykalarini yaratish mumkin, bunday manbalar kichik bo'lishiga qaramasdan oddiy batareykadan 3 marta uzoq vaqt ishlashi mumkin. Agar shunday yacheykani uyali telefonga qo'yilsa kutish rejimida ikki hafta turishi mumkin (hozirgi uyali telefonlar 4 kun tura oladi).

Yoqilg'i yacheykasi metil spirti bilan to'ldirilsa, metil spirti reaksiya paytida kislorod va vodorodga parchalanadi va natijada issiqlik va elektr energiyasi ajralib chiqadi. Bu jarayonning effektivligi katalizatorga bog'liq. Bunda nanonaycha devoriga o'rnatilgan platina nanozarrachalari juda yaxshi katalizator sifatida xizmat qiladi.

NEC kompaniyasi yoqilg'i yacheykasi o'rnatilgan noutbuklarni 2005-yilning boshida chiqara boshladi. O'sha yili noutbuklarning avtonom holda ishlashi 5 soat, 2006-yilda esa 50 soat bo'lgan edi. Hozirgi paytda bir necha haftaga yetgan bo'lsa hech gap emas. Bunday yacheykalarni chiqarish ustida Motorola, Casio, Sony, Hitachi, Samsung kabi kompaniyalar juda faol ish olib boradilar.

Kelajakda avtomobillarni ekologik toza yoqilg'i bo'lmish vodorodga o'tkazish ustida ko'pgina ilmiy ishlar olib borilmoqda. Dvigatellar uchun kerak energiya-vodorod ( $H_2$ ) va kislorod ( $O_2$ ) o'rtasida yuz beradigan reaksiya yordamida olinadi, bunda reaksiyaning «chiqindisi» sifatida  $H_2O$  (suv bug'i) ajralib chiqadi. Avval mutaxassislar bunday avtomobilni ishlab chiqarishni rejalashtirishni xayollariga ham keltirmaganlar. Vodorod – eng yengil gaz, shuning uchun vodorodni saqlashga katta hajmli balonlar talab qilinadi. Demak, har bir avtomobilist o'zi bilan birga katta hajmdagi balonni olib yurishi kerak, bu esa juda noqulaylik tug'diradi. Vodorodni yig'ish va saqlash muammolarini nanonaychalar muvaffaqiyat bilan yecha olar ekan. Palladiy nanozarrachalari yopishtirilgan nanonaychalar o'zining hajmidan minglarcha marta katta bo'lgan hajmdagi vodorodni saqlay olar ekan, demak bu usul avtomobilni yanada quvvatli, arzon va ekologik toza qiladi.

Bir o'lchovli nanoobyektlarga – **nanoipar** yoki **nanosimlar** misol bo'la oladi. Ular ko'ndalang kesim yuzasi 10 nm dan kam uzaytirilgan

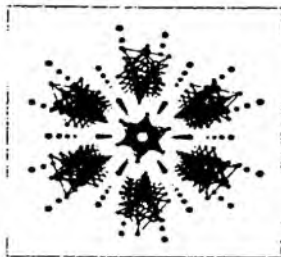
(davomiy) nanostrukturalardir. Ushbu kattalikda obyekt o'zining maxsus, kvant xossalarini namoyon qila boshlaydi. Uzunligi 10 sm va diametri 3,6 nm bo'lgan mis nanosimini xuddi uzunlikdagi, lekin diametri 0,5 mm li mis simi bilan solishtiramiz. Oddiy an'anaviy simning o'lchamlari atomlar orasidagi masofadan ko'p marta kattaroqdir, shuning uchun oddiy simda elektronlar har tomonga erkin harakat qiladi. Nanosimda esa elektronlar faqat bir tomonlama bir yo'nalishda erkin harakatlana oladilar—ya'ni, sim uzunligi bo'ylab; lekin simning ko'ndalang kesimi bo'ylab erkin harakatlana olmaydilar, chunki uning diametri atomlar orasidagi masofadan atigi bir necha baravargina katta. Fiziklar bu holatni quyidagicha baholaydilar: elektronlar nanosimning ko'ndalang yo'nalishda lokallangan, va nanonaychanning uzunasida esa elektronlar-delokalizatsiya qilingan.

Hozirda metallarning (nikel, oltin, mis) va yarimo'tkazgichlarning (kremniy), dielektriklarning (kremniy oksidi) nanonaychalari ma'lum. Kremniy oksidi nanosimlarini maxsus sharoitlarda kremniy bug'larini kislorod bilan o'zaro sekin ta'sirida olish mumkin. Bunda nanosimlar sharsimon gilosni eslatuvchi shakllarga ega bo'lishadi. Bunday "sharcha" ning o'lchami atigi 20 mikrometr (mkm) ni tashkil qiladi. Irsiy ma'lumotlarni o'zida saqlovchi DNK molekulasi ham molekulyar nanosimlar misolida ajralib turadi. Noorganik molekulyar nanosimlarning bir qismini molibdenning sulfidlari yoki selenidlari tashkil qiladi (1.9-rasm).

Nanosimlar molibden atomlaridagi d-elektronlarning borligi tufayli va d-orbitaldagi qisman to'ldirilgan elektron bulutlarning ustma-ust tushib bir-birisini qoplashi tufayli ushbu modda elektr tokini o'tkazadi. Nanosimlar bo'yicha tadqiqotlar hozircha laboratoriya darajasida olib borilmoqda. Biroq, hozirdanoq, ularni yangi avlod kompyuterlarini yaratishda juda kerakligi aniq. Yarimo'tkazgichli nanosimlarni, odatdagi yarimo'tkazgichlar singari, *p*- yoki *n*-tipi bo'yicha dopirovka<sup>1</sup> qilish mumkin. Hozirda, nanosimlar asosida juda kichik o'lchamdagi *p-n*-o'tkazgichlar yaratilgan. Nanoelektronika rivojlanishining po'ydevori shu tarzda asta-sekin yaratilmoqda.

---

<sup>1</sup> Dopirovka qilish – materialning elektron strukturasi o'zgartirish uchun sistemaga oz miqdordagi aralashmalarni kiritish.



**1.9-rasm. Yettita o'zaro zaif ta'sir qiluvchi molekulyar zanjirlardan iborat Molibden Selenidi nanosimining tuzilishi**

Nanotolalarning yuqori mustahkamligi ulardan turli xil materiallarni shu jumladan polimerlarni qattiqligini oshirish uchun qo'llanish imkonini ta'minlaydi. Lityum-ionli batareyalardagi an'anaviy uglerod anodini kremniy nanosimlar bilan qoplangan po'lat anod bilan almashtirish, ushbu tok manbai quvvatini bir daraja oshirishga imkon berdi.

Ikki o'lchovli nanoobyektlarga – **nanotasmalar** misol bo'la oladi. Juda kichik qalinligi tufayli (faqat bitta yoki ikkita molekula kattaligida), ular yorug'likni o'tkazadi va ko'zga sezilmaydi. Polistiroil va boshqa polimerlar nanoqoplamalari kundalik hayotda ishlatiladigan ko'plab predmetlarni-kompyuter ekranlarini, uyali telefon oynalarini, ko'zoynak linzalarini ishonchli himoya qiladi.

**Nanokompozitlar** – bu ko'p fazali(ko'p komponentli) qattiq materiallar, uning tarkibida kamida bitta faza( tarkibiy qism) nanoo'lchamdagi (100 nm gacha) kristallitlar (zarrachalar) bo'lishi kerak. Nanokompozit tushunchasini gellar, kolloidlar, sopolimerlar ham o'z ichiga olishi mumkin. Biroq, bu nomlar asosan massiv matritsa va nanoo'lchamli fazalarning qattiq kombinatsiyasini nazarda tutish uchun ishlatiladi. Ular strukturasi va kimyoviy tuzilishlari farqiga xos bo'lgan xususiyatlari bilan farqlanadi. Ko'pincha polimerlar, metallar, silikatlar yoki keramik nanokompozitlar uchun asosiy faza bo'lib xizmat qiladi. Nanokompozitlarning tabiiy va sun'iy ravishda sintez qilingan turlari mavjud. Tabiiy nanokompozitlarga misol qilib, turli xil gillar, suyakni aytish mumkin.

Nanokompozitlar, o'zlarining issiqlik, mexanik, optik, elektr va katalitik xususiyatlariga ega bo'lib, ular nanokompozit tarkibiga kiruvchi tarkibiy materiallar orqali farq qiladi.

Ushbu ta'sirlarni quyidagicha baholash mumkin:

- < 5 nm da katalitik faollik;
- < 20 nm da qattiq materialning yumshoqlashishi;
- < 50 nm da refraksiya indeksi o'zgarishi;
- < 100 nm da superparamagnitizmga, shuningdek, yuqori mexanik kuchga ega bo'lishi.

Yuqorida ko'rib chiqilgan nanoobyektlarni nanosistema ko'rinishiga quyidagicha keltirish mumkin (1.5-jadval):

Endi biroz fantaziya qilib ko'raylik. Bilamiz-ki, *Quyoshda* termoyadro reaksiyasi natijasida energiya paydo bo'ladi – ikkita vodorod atomi birlashib geliy atomiga aylanadi, bunda juda katta energiya ajralib chiqadi. Shuning uchun Quyoshni vodorod yoqilg'ili termoyadro yacheykasi deb atash mumkin. Ba'zibir mutaxassislarining aytishi bo'yicha, nanotexnologiya termoyadro yacheykalarini o'ta kichik va arzon qilishi mumkin ekan. Agar shu g'oya amalga ohsa barmoqday keladigan batareykalarda miniatyur «quyoshcha» yonib turadi, avtomobillar vodorod bilan yillar davomida yonilg'i to'ldirilmasdan harakat qiladi.

1.5-jadval

### Nanokimyo fani obyektlaridan olingan nanosistemalar

Nanozarrachalar	Nanosistemalar
Fullerenlar	Kristallar, eritmalar
Nanonaychalar	Agregatlar, eritmalar
Oqsil molekullari	Eritmalar, kristallar
Polimer molekullari	Zollar, gellar
Noorganik nanokristallar	Aerozollar, kolloid eritmalar
Mitsellalar	Kolloid eritmalar
Nanobloklar	Qattiq jismlar
Lengmyur – Blodjett plyonkalari	Yuzida plenkaga ega jismlar
Gazlardagi klasterlar	Aerozollar
Jism qatlamlaridagi nanozarralar	Nanostrukturali plyonkalar

Albatta, fiziklar bu gaplarni o'qib – «bo'lishi mumkin emas, bu g'oya g'irt fantaziyaning o'zi», deyishi mumkin va unga hozir e'tiroz bildirish qiyin. Haqiqatan ham, termoyadro reaksiyasi yuz berishi uchun vodorod plazmasi 50÷100 million gradusga qizishi kerak, bunday temperaturada vodorod yadrolari o'zaro to'qnashib yangi yadroni sintez qiladilar va katta energiya ajralib chiqadi. Barmoq («стальчиковый») batareykasida sintez reaksiyasi qanday yuz beradi, uning uchun million graduslar kerakmi, yoki unda vodorod yadrolarini tezlatishning boshqa yo'llari topiladimi?–degan savollar paydo bo'ladi. Nima bo'lganda ham g'oya ajoyib va u amalga osha hayotning rivojlanishida revolyutsion portlashlar bo'lishi turgan gap.

Olimlar tomonidan, allaqachon, yaratilgan nanostrukturalar dunyosi juda boy va xilma-xildir. Unda oddiy dunyomizda deyarli barcha makroobyektlarning analoglarini topishingiz mumkin. O'zining flora va faunasi, o'zlarining oy landschaftlari va labirintlari, tartibsizlik va tartibi mavjud. Bularning hammasi amaliy qo'llanilishini topadimi? Albatta yo'q. Nanofan hali juda ham yosh - u atigi 30 yoshda! Va har qanday yosh organizm kabi, u juda tez rivojlanmoqda va endigina foyda keltira boshladi. Hozircha nanofan yutuqlarining bir qismigina nanotexnologiya darajasiga olib chiqildi. Ammo barcha yangiliklarni amalga oshirish foizi o'sib bormoqda va bir necha o'n yillardan keyin bizning avlodlarimiz: – biz nanotexnologiyasiz qanday qilib yashay olganmiz?! – deya hayron bo'lishi muqarrar.

### Savol va topshiriqlar

1. Nanozarrachalar qanday sinflarga ajaratiladi?
2. «Nanozarracha», «klaster», «nanonaycha», «nanosim», «nanotasma», «nanokukun», «kvant nuqta» atamalarining ma'nosini tushuntiring.
3. Mis nanokukuni, mis simidan farqli o'laroq, vodorodyodid kislotasida tez eriydi. Buni qanday tushuntirish mumkin?
4. Sferik oltin nanozarrachasining radiusi 1,5 nm, oltin atomining radiusi esa - 0,15 nm. Nanozarrada qancha oltin atomlari mavjudligini baholang. (Javob: 1000)
5. Au<sub>55</sub> zarracha - klasterning qaysi tipiga mansub?

6. Muzni eritish natijasida olingan suv va bug'ning kondensatsiyalanishi natijasida hosil bo'lgan suv o'rtasidagi o'xshashlik va farqlar nimada?

7. 3; 2; 1; 0 - o'lchovli nanoobyektlarga misollar keltiring.

8. Yuqorida keltirilgan ma'lumotlardan foydalanib,  $1\text{ m}^3$  va  $1\text{ nm}^3$  dagi oltin atomlari sonini toping. (Javob:  $5,9 \cdot 10^{28}$ ; 59).

## 2-BOB. NANO O'LCHOVLI MATERIALLARNI OLISH USULLARI

Bugungi kunga qadar nanomateriallarni olishning ko'plab usullari va usullari ishlab chiqilgan. Bu, bir tomondan, nanomateriallarning tarkibi va xossalari xilma-xilligi bilan bog'liq bo'lsa, boshqa tomondan, ushbu sinf moddalar qatorini kengaytirish, yangi, noyob namunalarni yaratish imkonini beradi.

Yuqori dispersli tuzilmalarning shakllanishi-fazaviy o'zgarishlar, kimyoviy ta'sirlar, qayta kristallanish, amorflanish, yuqori mexanik ta'sirlar va biologik sintez kabi jarayonlar ta'sirida yuz berishi mumkin. Qoida ko'ra, nanomateriallarni shakllantirish-moddaning mavjudligi uchun talab qiladigan muvozanat sharoitidan maxsus sharoitlardan sezilarli chetlaishlar mavjud bo'lgandagina mumkin va bunda, ko'pincha, murakkab va aniq yo'naltirilgan uskunalarni yaratishni talab qilinadi.

Ilgari ma'lum bo'lgan usullarni takomillashtirish va nanomateriallarni olishning yangi usullarini ishlab chiqish ular javob berishi kerak bo'lgan asosiy talablarni belgilab berdi. Bu talablarga quyidagilar kiradi:

- usul-qayta tiklanadigan xossalarga ega bo'lgan boshqariladigan tarkibli kompozitsiya materialini olishni ta'minlashi kerak;
- usul-nanomateriallarning vaqtincha barqarorligini ta'minlashi kerak, ya'ni birinchi navbatda, ishlab chiqarish jarayonida zarrachalar sirtini o'z-o'zidan oksidlanish va agregatlanishdan himoya qilish;
- usul-yuqori unum va iqtisodiy samaradorlikka ega bo'lishi kerak;
- usul-ma'lum bir o'lchamga ega bo'lgan zarracha yoki nanomateriallarni ishlab chiqarishni ta'minlashi kerak va ularning o'lchamlari taqsimoti yetarlicha tor sohada bo'lishi kerak.

Hozirgi vaqtda ushbu talablarning barcha to'plamiga to'liq javob beradigan usul mavjud emasligini ta'kidlash kerak. Tayyorlash uslubiga qarab, nanomateriallarning xarakteristikalarini, masalan: zarrachalarning o'rtacha o'lchami va shakli, ularning zarracha kattaligi taqsimoti, o'ziga xos sirt maydonining qiymati, ulardagi aralashmalarining tarkibi va boshqa tavsiflari juda keng doirada o'zgarishi mumkin. Masalan, ularni ishlab chiqarish sharoitlarini o'zgartirib:

sharsimon, pag'asimon, ignasimon yoki g'ovaksimon shakldagi nanokukunlarni olish mumkin. Bundan tashqari, nanomateriallarni sintez qilish usuli ularni qo'llashning aniq yo'nalishlarini ham belgilaydi.

Nanomateriallarni o'rganish davomida ularni tayyorlash usullarini sinflash bo'yicha bir necha yondashuvlar ishlab chiqildi. Ulardan biri - bu yoki boshqa texnologik usulning asosi bo'lgan fazali o'tish turiga qarab tasniflashdir. Nanomateriallarni ishlab chiqarish jarayonida bir usulning o'zida bir nechta fazali o'tishlar sodir bo'lishi mumkin.

Agar sinflash "yuqoridan pastga" yoki "pastdan yuqoriga" ajratish sintez jarayonlariga asoslangan bo'lsa, unda ularni olish usullarini ikki guruhga bo'lish mumkin: ulardan biri maydalash jarayonlariga, ikkinchisi - yuriklashtirish asosida amalga oshiriladi.

O'z mahsulotlarini qo'llash printsipligiga ko'ra nanomateriallarni olish usullarini-ishlab chiqarishda bevosita foydalanish bo'yicha yoki keyingi ishlov berish uchun boshlang'ich material sifatida ham ajratish mumkin. bitta nanomaterialning o'zi-ham yakuniy, ham oraliq mahsulot bo'lishi mumkin. Shuning uchun u yoki bu sinflashni tanlashda asosiy qiyinchilik- nanomateriallarni olish uchun deyarli "toza" usullar mavjud emasligidadir.

Shu nuqtai nazardan, eng obyektiv **sinflanish nanomateriallarning sinteziga olib keladigan asosiy jarayonning tabiatiga asoslangan**. Ushbu yondashuv bilan nanomateriallarni olish usullarini **mexanik, fizik, kimyoviy va biologik** usullarga ajratish mumkin.

Ushbu sinflanishda nanomateriallarni ishlab chiqarishning **mexanik usullari** katta deformatsiyalanuvchi kuchlar: bosim, egilish, tebranish, ishqalanish, kavitatsiya jarayonlari va boshqalarning ta'siriga asoslangan.

Nanomateriallarni ishlab chiqarishning **fizikaviy usullari** esa fizik o'zgarishlar: bug'lanish, kondensatsiya, haydash, sublimatsiya, toblash, termasiklanish va h.k. ga asoslangan.

Nanomateriallarni ishlab chiqarishning **kimyoviy usullari** esa kimyoviy reaksiyalar: elektroliz, oksidlanish-qaytarilish, termik parchalanish, birikishga asoslangan usullar kiradi. Nanomateriallarni olishning **biologik usullari** oqsil tanalarida sodir bo'ladigan biokimyoviy jarayonlardan foydalanishga asoslangan.

## 2.1. Nano o'lovli materiallarni olishning mexanik usullari

Nano o'lovli materiallarni olishning mexanik usullari quyidagilar kiradi: mexanik maydalash usullari, intensiv plastik deformatsiyalash usullari, turli xil muhitlarning mexanik ta'sir usullari. Nano o'lovli materiallarni olishning ushbu mexanik usullarini ko'rib chiqamiz.

### 2.1.1. Nanomateriallarni mexanik maydalash usulida olish

Nanomateriallarga qo'llaniladigan **mexanik maydalash** usullari ko'pincha mexanosintez deb ataladi. Mexanosintezning asosi-disperslanuvchi qattiq moddalarga katta zarb va ishqalanish ta'siridir.

Materiallarni *maydalashda* mexanik ta'sir impulsiv bo'ladi, ya'ni kuchlanish maydoni-reaktordagi zarrachalar butun vaqt davomida emas, balki faqat zarrachalar to'qnashgan payti va undan keyin ham qisqa vaqt ichida paydo bo'ladi. Mexanik ta'sir ham mahalliydir, yani lokaldir: chunki u qattiq jismning butun massasida bo'lmaydi, balki kuchlanish maydoni paydo bo'lgan joylarda bo'ladi.

Impulsivlik va lokallanish tufayli materialning kichik joylarida qisqa vaqt ichida katta kuchlar taqsimlanadi. Bu zarrachalarda kuchlanishlar, defektlar, ko'chish maydoni chiziqlari, deformatsiyalar, yoriqlar paydo bo'lishiga olib keladi. Natijada, modda maydalanadi, komponentlarning massa almashinuvi va aralashishi tezlashadi, qattiq reagentlarning kimyoviy o'zaro ta'siri faollashadi.

Ba'zi bir elementlarning qattiq holatda o'zaro eruvchanligini, mexanik ishqalanish va mexanik qotishma tufayli, muvozanat sharoitida mumkin bo'lgan darajadan ham yuqori bo'lishiga erishish mumkin.

Mexanik maydalash yoki yanchish turli xil qurilmalarda, ya'ni: sharli, planetar, tebranishli, uyurmalangan (vixrli), giroskopik, oqimli tegirmonlarda, attritorlar (mexanik ezgichlar)da amalga oshiriladi.

Mexanik maydalashda qo'llaniladigan eng oddiy qurilma-bu *sharli tegirmondir*. Sharli tegirmon-ichida maydalovchi sharchalari bor po'lat silindrsimon barabandan iborat. Ko'pincha, po'lat yoki qattiq quyulgan maydalovchi sharchalar ishlatiladi. Tegirmonni aylantirish jarayonida maydalovchi jismlar (sharchalar) barabanda aylanish yo'nalishi bo'yicha ko'tariladi. Sharlarning ko'tarilishi-ularning ogirlik kuchi

barabanga ta'sir qiluvchi boshqa barcha kuchlar yig'indisidan oshmagunicha davom qiladi.

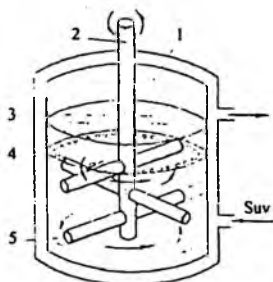
Maydalovchi sharchalar kritik balandlikka yetganidan so'ng, pastga siljiydi va materialni maydalashadi: material baraban yoki boshqa sharlar yuzasiga ishqalashadi yoki pastga tushganda zarbalar bilan maydalanadi. Maydalashning intensivligi va mexanizmiga-tegirmonning aylanish tezligi, maydalovchi sharchalar soni va ularning shakli, maydalash uchun yuklangan materialning massasi, maydalash davomiyligi va muhiti kabi *texnologik parametrlar* ta'sir qiladi. Masalan, tegirmonning aylanish tezligi oshishi bilan markazdan qochma kuchi kuchayadi, sharlarning balandlik burchagi oshadi. Natijada, ular katta balandlikdan pastga tushib, katta maydalash effektini hosil qiladilar.

Shar tegirmonlarida maydalash natijasida olingan zarralarning shakli qirrali bo'ladi, ya'ni tartibsiz, ammo zarrachalarning sirt silliqligi past bo'ladi.

*Attritor qurilmalari* – bu shar tegirmonlarining turlaridan biridir (2.1-rasm). Maydalovchi jismlar vertikal ravishda joylashgan tebranmas barabanda joylashgan bo'lib, uning ichida kurakli vertikal aralashtirgich 100 aylanish/minute dan ortiq tezlikda aylanadi. Tegirmon sharlarining aylanishini va maydalangan materialning ishqalanishini belkuraklar orqali ta'minlanadi. Bu belkuraklar kurakli aralashtirgich pichoqlariga qiyalik bilan o'rnatilgan. Attritor tegirmonlari konstruktiv jihatdan sodda, boshqarilishi oson va maydalash jarayonini doimiy ravishda amalga oshirishga imkon beradi.

Maydalash natijasida zarracha kattaligi bir xil taqsimlangan kukunlar olinadi. Bunda kerakli dispersiyaga oddiy sharli tegirmonlarga qaraganda bir necha barobar tezroq erishiladi.

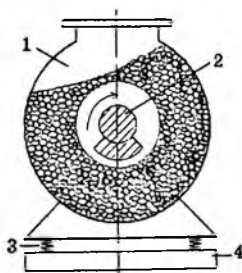
2.2-rasmda *tebranuvchi (vibrasivali)* sharli tegirmonining sxemasi keltirilgan. Maydalash jarayonida muvozanatsizliklar-valning muvozanatsiz massalari uning aylanish jarayonida tegirmon korpusining aylanma tebranishlarini keltirib chiqaradi. Tebranishlar amplitudasi 2-4 mm bo'lib, uning trayektoriyasi tebranish o'qiga perpendikulyar bo'lgan tekislikda yotadi. Bunday holda, ezuvchi jismlar ham, maydalanadigan material ham korpusning devorlaridan tez-tez impulslarni qabul qiladi, natijada ular sakrashadi, to'qnashadilar, aylanadilar, tegirmon devorlari bo'ylab siljiydilar va yuqori tezlikda pastga qulaydilar.



**2.1-rasm. Attrittor moslamasining sxemasi:**

- 1 – yanchish idishi; 2 - aralastiruvchi val; 3 - eziluvchi material;  
4 - ezuvchi jismlar; 5 – aralastirgichning pichoqlari.

Vaqt birligida qabul qilingan murakkab harakat va yuqori impuls zarba va bosim kuchlari ezilgan material zarrachalariga turli yo'nalishlarda ta'sir qilishiga olib keladi. Ushbu qurilmadagi alohida maydalovchi jismlarining zarba impulsi, sharli tegirmon bilan taqqoslaganda, nisbatan kichik qiymatga ega. Lekin, birlik hajmga to'g'ri keladigan ezuvchi jismlarining ko'pligi va yuqori chastotali tebranish-qayta ishlanuvchi maydalanayotgan materialning intensiv maydalanishini ta'minlaydi.



**2.2-rasm. Tebranuvchi vibratsiyali tegirmon sxemasi.**

- 1 – g'ilof; 2 - muvozanatsiz val; 3 - spiral prujinalar; 4 - tebranmas rama

Ezuvchi jismlarni, ko'pincha, po'lat yoki qattiq qotishmalardan shar yoki silindr shaklida tayyorlanadi.

Vibratsiyali tegirmonda olingan kukunlarda, asosan, ko'plab yumaloq shakldagi zarrachalar mavjud bo'lib, ular maydalovchi jismlarining katta ishqalanish ta'siri bilan belgilanadi. Ezuvchi jismlarining yuqori chastotasi ta'siri maydalanadigan materialda yoriqlarning o'z-o'zini tiklashiga to'sqinlik qiladi. Natijada, qayta ishlangan materialning mustahkamlikni yo'q qilish rejimi yaratiladi va maydalash jarayoni boshqa yanchish moslamalariga qaraganda ancha tez sodir bo'ladi.

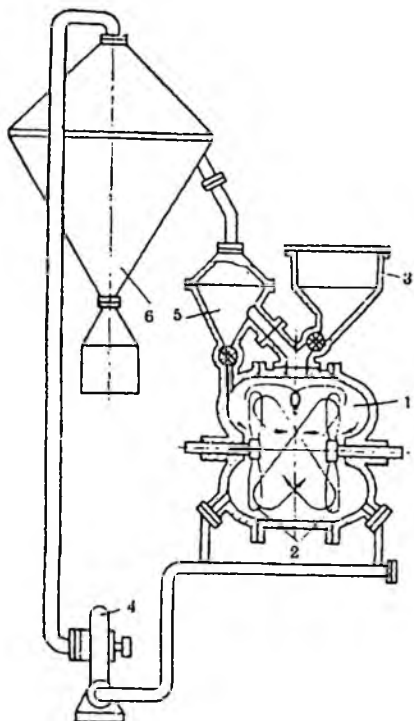
Uyurmаланган (vixrli) tegirmonlarda maydalash, asosan, eriydigan metallarni nanokukunga aylantirish uchun mo'ljallangan. Ushbu qurilmalarda asosiy zarba va ishqalanish kuchlari eziluvchi materialning zarralarining bir-biriga urilish ta'siridan kelib chiqadi. Uyurmаланган (vixrli) tegirmonining ish kamerasida (2.3-rasm) bir-biriga qarama-qarshi joylashgan parraklar bo'lib, ular qarama-qarshi yo'nalishlarda katta (3000 aylanish/minut atrofida) tezlikda aylanadilar. Ularning tezligi teng bo'lishi kerak.

Dastlabki modda bunkerdan parraklar tomonidan vujudga kelgan vorteks oqimiga tushiriladi. Bu yerda zarrachalar bir-biri bilan to'qnashadilar va maydalanadilar. Maydalangan zarralar gaz-tashuvchi yordamida qabul qilish kamerasiga yuboriladi. Bu yerda yirik zarrachalar kamera tubiga cho'kadi va qayta maydalash uchun qaytadan ish kamerasiga yuboriladi. Kichik zarrachalar esa cho'ktirish kamerasiga yuboriladi, bu yerda ular vaqti-vaqti bilan chiqarib turiladi.

Maydalanayotgan materialning tabiatiga qarab, zarrachalar-qirrasimon, pag'asimon yoki sharsimon bo'lishi mumkin. Uyurmаланган (vixrli) Vorteks tegirmonlarining eng katta afzalligi – bu maydalovchi materiallar bilan olinadigan kukunlarning ifloslanishining yo'qligidir.

Nanokukunlarni olish uchun planetar tegirmonlar ham qo'llaniladi. Planetar tegirmonlarda, vertikal ravishda joylashtirilgan barabanlar-maydalanadigan material bilan o'zlarining o'qi bo'ylab ham, ko'ndalangiga ham; ular o'rnatilgan disk uchun umumiy bo'lgan o'q atrofiga ham aylanadilar. Bunday holda, aylanish qarama-qarshi yo'nalishlarda sodir bo'ladi. Ushbu sxema maydalanishi qiyin bo'lgan materiallarni odatdagi sharli, uyurmali (vixrli) va tebranuvchi

(vibratsiyali) tegirmonlarga qaraganda tezroq maydalash imkonini beradi.



2.3-rasm. Uyurmalgan (vixrli) tegirmon - Vorteks tegirmoni:  
1 - ish kamerasi; 2 - parraklar; 3 - bunker; 4 - nasos; 5 - qabul qilish kamerasi; 6 - cho'ktiruvchi kamera.

Sharli tegirmomaing yana bir turidagi-giroskopik tegirmonlardir. Giroskopik tegirmonlarda – yanchish barabani gorizonta va vertikal o'qi atrofida bir vaqtning o'zida aylanadi. Bunday holda, baraban

ichidagi maydalovchi jismlar murakkab harakatga ega bo'ladilar, bu esa yuklangan materialni intensiv maydalanishga olib keladi.

Nanokukunlarni ishlab chiqarish uchun oqimli tegirmonlar samaraliroq va unumliroqdir. Ular materialni siqilgan gaz (havo, azot va boshqalar) oqimlari yoki o'ta qizib ketgan bug\* oqimlari bilan maydalaydi. Bunda naysimon asboblardan gazlarni ish kamerasiga tovush va hattoki tovush tezligidan yuqori tezlikda kirishi ta'minlanadi. Kamera ichida maydalanadigan zarralar vixrli (girdobli) harakat qilishadi, ular bir nechta to'qnashuvlarni boshdan kechiradi, natijada ular intensiv ishqalanishga uchraydi.

Oqimli tegirmonlarda metallarni, keramika, polimerlarni va ularning har xil kombinatsiyalarini maydalashadi. Ularda mo'rt yoki maxsus mo'rtlashtirilgan materiallarni maydalash (masalan, elektrolitik cho'knalar, g'ovak metallar) ham amalga oshirilishi mumkin. Bunda dastlab mahsulot sifatida boshqa usullar bilan olingan dag'al, yurik kukunlar ishlatiladi.

Oqimli tegirmonning ish kameralarida oksidlanishni oldini olish uchun inert muhit yaratilishi mumkin. Bundan tashqari, jarayonni suyuq organik muhitlarda: uglevodorodlar, olein kislotalar va boshqa muhitlarda o'tkazish imkoniyatining mavjudligi - maydalash samarasini yanada oshiradi.

Maydalashdan keyingi materialning minimal o'lchamlari uning tabiatiga bog'liq. Masalan,  $MoO_3$  va  $WO_3$  oksidlarining o'rtacha zarrachalar o'lchami 5 nm dan kichik bo'lishi mumkin. Lekin, metallar morfologik elementlarining o'rtacha o'lchami biroz kattaroq bo'ladi: sharli tegirmonda  $Fe$  o'lchami 10-20 nm gacha bo'lgan zarrachalarga maydalanadi.

Mexanik maydalash usullarini ko'rib chiqish yakunida ushbu jarayonlarning ba'zi umumiy xususiyatlariga to'xtalib o'tish kerak.

Ta'riflangan qurilmalarda maydalashning texnologik tsikli: qurilmaning kuchiga, maydalangan materialning tabiatiga, xususiyatiga va dispersiya darajasiga qarab bir necha soatdan bir necha kungacha davom etishi mumkin.

Masalan, sharli tegirmonlarda maydalash 1 soatdan 100 soatgacha, tebranishli tegirmonlarda-300 soatgacha davom etadi.

Mexanik maydalash usullari bilan olingan nanozarrachalar turli xil shakllarga ega bo'lishadi-to'g'ri chiziqli o'qdan tortib to

tangachasimon yoki plastinaligacha. Kukunning o'lchamlari ham sintez sharoitlariga bog'liq va birdan yuzlab nanometr gacha bo'lishi mumkin.

Mexanik maydalash nanozarrachalarning qotishmalari va nanokompozitsiyalarni olish uchun ham ishlatiladi. Metall kukunlari aralashmalarini intensiv ravishda qayta ishlash ularning atom darajasida gomogen bo'lishiga, ya'ni eritmalarga o'xshash strukturalarning paydo bo'lishiga olib keladi. Masalan, Cu-Ni sistemasida hatto dislokatsiyaning<sup>2</sup> yuqori zichligi bo'lgan sharoitida ham mis atomlarining nikel panjarasiga kirish tezligi ushbu elementning diffuziya tezligini bir necha darajada oshishi aniqlandi

Ba'zi misollarni keltiramiz. *Fe-Ni* va *Fe-Al* qotishmalarining tebranuvchi tegirmonida mexanosintez qilish jarayonida zarracha o'lchamlari 5-15 nm bo'lgan nanomaterialning yuqori darajadagi qotishmasini olishga erishiladi. *Fe-Ni* va *Fe-Cu* sistemalarida shar tegirmonida maydalashda zarracha o'lchamlari 10-20 nmga teng bo'lgan nanomaterial olinadi. *Fe-Cu* holatida esa gomogenlikka erishilmaydi, ammo, ikki qavatli kompozitsion strukturalarning hosil bo'lishi kuzatiladi. *Ni-Al*, *Fe-Al*, *Cu-Al* sistemalarida intermetallid birikmalari hosil bo'lishi aniqlangan.

Mexanik maydalash usuli ham ijobiy, ham kamchiliklarga ega.

Mexanik maydalash usulining ijobiy jihatlari quyidagilar kiradi:

- texnologiyaning qiyosiy soddaligi;
- ko'p qirraliligi (universalligi);
- qotishmalar kukunlari, intermetallid birikmalar va kompozitlarning kukunlarini olish imkoniyati.

Mexanik maydalash usulining kamchiliklari:

- zarracha o'lchami va shakli bir xil bo'lgan kukunlarni olish qiyin;
- yuqori darajada toza materiallarni ishlab chiqarish mumkin emas, chunki maydalash jarayonida material-maydalovchi jismlar yoki tegirmonlarning ishchi organlarining ishqalanish mahsulotlari bilan ifloslanishi mumkin;

• ishlab chiqarish jarayonida materialning xossalalarini nazorat qilish qiyin.

Mexanik maydalash usulining juda istiqbolli turi-bu mexano-kimyoviy usul bo'lib, u orasida turli xil tarkibiy qismlarning

<sup>2</sup> dislokatsiya - fransuzcha dislocation- joylashuv; atomlarning joylashishi ma'nosida.

aralashmasini maydalashga asoslangan bo'lib, bunda fizikaviy ta'sir tezlashadi. Bundan tashqari, kimyoviy reaksiyalar ham kechishi mumkin. Ushbu reaksiyalar tarkibiy qismlar ishqalanishda bir biriga tegib maydalash bilan birga kuzatiladi; ammo ular oddiy aralashtirish va haroratlarda bo'lmaydi. Bunday reaksiyalar odatda mexano-kimyoviy reaksiyalar deb ataladi.

*Mexano-kimyoviy reaksiyalar – bu mexanik ta'sirlar ostida boshlangan yoki tezlashtirilgan kimyoviy o'zgarishlardir.*

Mexanik-kimyoviy reaksiyalarni inisirlash qayta ishlanadigan materialdagi deformatsiyalarni rivojlanishi va materialning parchalanishi natijasida yuzaga keladi. Bunda, qattiq fazada reaksiyalar kechishi mumkin. Odatda, bunday reaksiyalar faqat eritmalarda yoki suyuqlanmalarda, ya'ni yuqori haroratda kuzatiladi. Mexano-kimyoviy reaksiyalarning kechishi dastlabki moddalarning dispersligiga, maydalashning xarakteri va rejimiga bog'liq. Deformatsiyaning modda xossalari ta'sirini mexanik aktivizatsiya sifatida tavsiflash mumkin.

*Mexanik faollashtirish deganda-qattiq jismning kimyoviy reaksiyalarda ishtirok etish qobiliyatini oshiradigan mexanik jarayonlar tushuniladi.*

Mexanik faollashtirishning harakati asosan reagentning kristall panjarasi tuzilishining o'zgarishi va kimyoviy reaksiya markazlari bo'lgan faol markazlarning paydo bo'lishi bilan belgilanadi. Moddalarning parchalanishi va ishqalanishi, moddaning sirt qatlamidagi atomlarning qisqa muddatli g'alayonlangan holatini keltirib chiqarishi mumkin. Aynan, individual moddalar aralashmalarini mexanik qayta ishlash jarayonida yuzaga keladigan qisqa muddatli reaksiyalar bir-biriga bog'liqdir. Mexano-kimyoviy usuldan foydalanishga quyidagi misollarni keltirish mumkin.

Tebranuvchi (vibratsiyali) tegirmonda sintez qilish yo'li bilan karbidlar, karbonitridlar, silisidlar, sulfidlarning nanokukunlari olingan. Magniy, titan, zirkoniy, niyobiy, tantal, gafniy, aktivlangan uglerod, ko'mir, oltingugurt, kremniy kukunlarini dastlabki komponentlar sifatida ishlatilgan. Dastlabki zarrachalarning o'lchami 100 mkm gacha bo'lgan.

Dastlabki komponentlarni birgalikda maydalash natijasida:  $MoSi_2$ , niobiy va titan nitridlari; bir qator murakkab birikmalar:  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ ,  $(Nb, Al)N$ , temir karbidi, qiyin suyuqlanuvchi metallar:  $W, V, Zr, Hf$ ,

*Ta* ning karbidlari, shuningdek, *Ti* va *B* karbidlari olingan. Olingan zarrachalarning o'lchami 40 nm gacha bo'lgan.

Mexanik faollashtirish usuli nafaqat sintez uchun, balki karbonatlar va nitratlarning parchalanishi uchun ham qo'llaniladi. Bundan tashqari, qaytaruvchi reaksiyalarni ham amalga oshirish mumkin, masalan, oksidlarni kremniy bilan birgalikda maydalash orqali qaytarish.

### **2.1.2. Nanomateriallarni intensiv plastik deformatsiyalash usulida olish**

Katta hajmiy o'lchamli materiallarda nanostrukturalarni hosil qilish uchun maxsus mexanik deformatsiya sxemalari qo'llaniladi. Ushbu mexanik deformatsiyalar nisbatan past haroratlarda namunalar strukturasi katta siljishlarga erishishga imkon beradi.

Shunga ko'ra, **nanomateriallarni intensiv plastik deformatsiyalash (IPD)**ga quyidagi usullar kiritiladi:

- yuqori bosim ostida burash (aylantirish);
- teng kanal burchakli presslash (TKB-presslash);
- har tomonlama taqalash usuli;
- teng kanalli burchakli cho'zish (TKB-cho'zish);
- "qum soati" usuli;
- siljish bilan intensiv ishqalanish usuli.

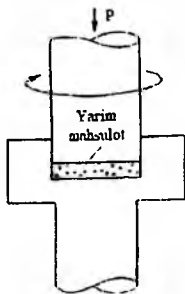
Hozirgi vaqtda birinchi ikkita usul eng ko'p qo'llanilmoqda.

Katta hajmiy o'lchamli materiallarda nanostrukturalarni hosil qilish imkoniyatini berish uchun intensiv plastik deformatsiyalash usullariga bir qator talablar qo'yiladi:

- IPD natijasida nanostrukturalar, asosan, zarrachalar yuqori burchakli qirralari bilan shakllanishi kerak;
- IPD usuli materialning butun hajmi bo'yicha bir jinsli bo'lgan nanostrukturalarni hosil qilishi kerak;
- IPD dan keyin mahsulot mexanik shikastlanmasligi yoki parchalanmasligi kerak.

Yuqori bosim ostida buralish deformatsiyasini amalga oshirish uchun dastlabki namunalar disk shaklida bo'lishi kerak. Material puansonlar orasiga joylashtiriladi va bir necha GPa bosimi bilan siqiladi (2.4-rasm). Faqat yuqori puasson aylantiriladi. Bunda, ishqalanish kuchlari materialning asosiy qismini deformatsiyalanishga majbur

qiladi. Namuna, katta deformatsiyaga qaramay, gidrostatik siqilish va berilgan bosimda bizilmasdan qoladi. Jarayon xona haroratida ham,  $0,4T_{suyuqlanishi}$  gacha bo'lgan haroratda ham amalga oshiriladi.



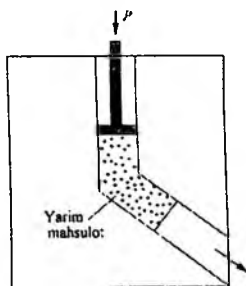
**2.4-rasm. Yuqori bosim ostida burash deformatsiya usulining printsipti**

IPD-burash natijasida olingan namunalar - diametri 10-20 mm va qalinligi 0,2-0,5 mm o'lchamli disk shakliga ega bo'ladi. Yarim burilishdan keyin oq strukturaning sezilarli darajada maydalanishi kuzatiladi, ammo, bir hiljinsli nanostrukturani olish uchun bir nechta buralishlarga deformatsiyalash talab etiladi.

Ushbu usul bilan olingan namunalarda zarracha o'lchamlari prekursor tabiatiga, deformatsiyalanayotgan materialning dastlabki holatiga va jarayonning haroratiga bog'liq. Masalan, X18H10T austenitli po'latni xona haroratida IPD-burash bilan ishlov berilgandan keyin 70 nmli o'lchamdagi kukunlar olingan. Aynan shu po'latni molibden, vanadiy va azot bilan legirlab qotishma maydalanganda zarrachalar o'lchami 40-50 nm gacha ezilgan. Kam uglerodli po'lat (0,25% gacha) xona haroratida ishlov berilgandan so'ng taxminan 100 nm zarrachao'lchamli nanostrukturalar olinadi. Ushbu po'latni taxminan 500 °C haroratda qayta ishlaganda bir xil jinsli struktura hosil bo'ladi, ammo zarracha o'lchami biroz oshadi. Ushbu usul bilan Al-Cu-Mg va Al-Mg-Sc alyuminiy qotishmalari dastlabki namunalarning toblangan holatida 50 nm gacha maydalanadi.

Teng kanal burchakli presslash (TKB- presslash) usulda dastlabki namunalar sifatida diametri yoki diagonali 20 mm bo'lgan, yumaloq yoki to'rtburchak ko'ndalang kesimli namunalar ishlatiladi. Ushbu usulda ishlov berilgan buyumlarning maksimal diametri  $Ti$  uchun-40 mm,  $Al$  uchun - 90 mm,  $Mo$  uchun-150 mm ni tashkil qilgan. Ishlov beriladigan qismlarning uzunligi 70-100 mm ga teng.

Kerakli deformatsiya darajasiga erishish uchun namuna bir necha marta maxsus asboddagi bir xil kesimdagi  $90^\circ$  burchak ostida kesishuvchi ikkita kanal orqali siqib chiqariladi, burchak  $90^\circ$  dan kattaroq bo'lishi ham mumkin (2.5-rasm).



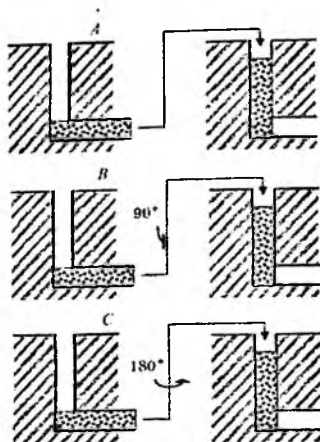
2.5-rasm. TKB- presslash usuli printsiipi

O'tish teshiklar soni deformatsiya qilinadigan materialning tabiatiga bog'liq. Masalan, mis 16 o'tishga bardosh beradi va  $Al-Cu-Mg$  qotishmasi atigi uch marta o'tgandan keyin parchalanadi. Presslash paytida namunaning harakatlanish tezligi haroratga bog'liq. O'tacha uning qiymati 60 mm/min ni tashkil qiladi, ya'ni bitta o'tish 10 sekunda amalga oshiriladi.

$Fe$ ,  $Al$ ,  $Cu$  metallarida nanokristalli strukturalar xona haroratida shakllanadi. Shakllanishi qiyin bo'lgan materiallarda jarayon  $0,4T_{suyuqlanish}$  ga ko'tarilgan haroratda amalga oshiriladi.

Ushbu usulda material strukturalarining shakllanishi, asosan, ishlov beriladigan materialning kanallar orqali o'tish yo'nalishi va soni bilan belgilanadi. Deformatsiyaning quyidagi yo'nalishlari mavjud (2.6-rasm): ishlov beriladigan materialning yo'nalishi har bir o'tish

paytida o'zgarmsdan qoladi (yo'nalish A); ishlov beriladigan material, har bir o'tishdan keyin, o'z o'qi atrofida  $90^\circ$  ga aylanadi (yo'nalish B); ishlov beriladigan material, har bir o'tishdan keyin, o'z o'qi atrofida  $180^\circ$  ga aylanadi (yo'nalish C). Ishlov beriladigan materialning har bir o'tishdan keyin ko'chish yo'nalishi o'zgaradi, bu turli xil strukturali ishlov beriladigan materiallarning shakllanishiga olib keladi.



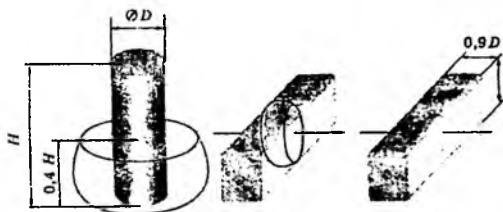
**2.6-rasm. TKB- preslash paytida ishlov beriladigan buyumning yo'nalish marshrutlari:**

a-ishlov beriladigan buyumning yo'nalishi barcha o'tishlar uchun o'zgar olmaydi; b-har bir o'tishdan keyin ishlov beriladigan buyumning  $90^\circ$  ga buralishi; c-har bir o'tishdan keyin ishlov beriladigan buyumni  $180^\circ$  buralishi.

TKB- preslash usuli metallar va qotishmalar strukturasi maydalash uchun ishlatiladi. Biroq, hozircha faqat ishlov beriladigan buyumning alohida qismlarida zarrachaning  $100\text{ nm}$  gacha o'lchamiga erishish mumkin. Odatda, zarracha o'lchami buralish deformatsiyasi natijasida olinganidan zarrachadan  $100\text{-}150\text{ nm}$  ga kattaroqdir. Masalan, TKB-preslash usulida past uglerodli po'latga  $500^\circ\text{C}$  haroratda

bosim ostida ishlov berilganda o'lchami 300 nm ga teng zarrachalar olingan.

Nanostrukturalarni shakllantirishning yana bir usuli – har tomonlama taqalash usuli haqida ham to'xtalish kerak. Ushbu usul erkin taqalash operatsiyalarini ko'p martalab (20 martagacha) takrorlashdan iborat: tatbiq etilayotgan deformatsiya kuchi o'qining o'zgarishi bilan o'tistirish-cho'zish (2.7-rasm). Ushbu texnologik sxemada TKB-preslash yoki burish usuli bilan taqqoslaganda deformatsiyaning bir jinliliigi pastroq. Biroq, maydalash yuqori haroratlarda boshlanganligi sababli, bu usul yetarlicha mo'rt materiallarni nanostrukturali holatda olish imkonini beradi. Asosan, har tomonlama taqalash jarayoni plastik deformatsiyaning (0,3-0,6) $T_{suyuqlanish}$  oralig'idagi haroratida amalga oshiriladi. Deformatsiya foizining oshishi bilan harorat pasayishi mumkin.



2.7-rasm. Har tomonlama taqalash usulining sxemasi

Har tomonlama taqalash usuli bilan zarracha o'lchami 100 nm gacha bo'lgan nanostrukturalar olingan: Titan tarkibli zarrachalar, bir qator BT8, BT30,  $Ti$ - 6%  $Al$ -32%  $Mo$  titanli qotishmalari,  $Mg$ -6%  $Zr$  magniy asosli qotishmalari, yuqori legirlangan nikel qotishmalari va boshqalar olingan.

IPD usullari bir qator afzalliklarga ega:

- massiv materiallarni, shu jumladan, nanostrukturali murakkab profillarni bir bosqichda olish imkoniyati mavjudligi;
- IPD-preslash asosida uzluksiz jarayonni yaratish imkoniyati mavjudligi.

IPD usullarining bir qator kamchiliklari ham bor. Texnologiya yaxshilanishi bilan IPD usullarining ushbu kamchiliklarini bartaraf etish mumkin:

- mahsulotning kichik o'lchamlari;
- mahsulotning turli jinsliliği - geterogenlik;
- murakkab va qimmat texnologik uskunalar.

Shu bilan birga, ushbu usullar bilan nanostrukturaviy holatni shakllantirish mumkin bo'lgan tor doiradagi materiallar, IPD dasturining qo'llanilishini cheklaydigan yengib bo'lmaydigan kamchilik bo'lishi mumkin.

### 2.1.3. Nanomateriallarni turli xil muhitlarning mexanik ta'sir usulida olish

So'nggi vaqtlarda turli xil vositalarning mexanik ta'siridan foydalangan holda nanomateriallarni olish usullari faol rivojlanmoqda. Bularga kavitatsion-gidrodinamik, vibrasion-tebranish, zarba to'lqinli, ultratovushli va detonatsiyali sintez usullari kiradi.

Kavitatsion-gidrodinamik usulning maqsadi – turli xil dispersion muhitlarda nanokuknlarning suspenziyalarini olishdan iborat.

*Kavitatsiya – latincha "cavitas" (bo'shliq) so'zidan olingan bo'lib, suyuqlikda gaz, bug'yoki ularning aralashmasi bilan to'ldirilgan bo'shliqlarning (kavitatsiya pufakchalarining yoki bo'shliqlarining) hosil bo'lishi. Kavitatsiyalar suyuqlikdagi bosimning mahalliy pasayishi natijasida paydo bo'ladi, bu uning tezligi oshishi bilan (gidrodinamik kavitatsiya) yoki uning intensivligining yarim davri davomida yuqori zichlikdagi akustik to'lqin o'tishi bilan (akustik kavitatsiya) sodir bo'lishi mumkin.*

Yuqori bosim bilan yoki siqilishning yarim davrida oqim maydoniga o'tishda kavitatsiya pufagi yoriladi, natijada o'zidan zarba to'lqinini chiqaradi.

100-1000 MPa bosim ostida suyuqlikda  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  sekund davomida gaz mikropufakchalarining paydo bo'lishi va parchalanishi natijasida hosil bo'lgan kavitatsion effektlar jarayon davomida dispers materialning qizib ketishiga olib keladi. Zarb ta'siri, vakuum, yuqori harorat qattiq moddalarni maydalashga olib keladi. Dispersiya paytida hosil bo'lgan zarralar koagulyasiyaga moyil. Zarrachalarning

birlashishini oldini olish va suyuqlik hajmida zarrachalarning bir tekis taqsimlanishini ta'minlash uchun sirt faol moddalar ishlatiladi.

Kavitatsion zarbalarning parchalash xususiyatini ultratovush bilan materiallarni maydalash usulida ham qo'llaniladi.

Suyuqlikni yoki gazlarni soniyasiga chastotasi 16000 dan yuqori bo'lgan tebranishda siqilish va cho'zilishning davriy almashinuvi bilan ultratovush to'liqlari hosil bo'ladi. Bunda, ultratovushli tebranishlar tarqaladigan muhitda akustik to'liq bosimi paydo bo'ladi, bu bosim atmosfera bosimiga nisbatan yuqoridir. Tovush bosimi o'nlab atmosferagacha yetishi mumkin. Suyuq muhitda tovush to'liqini tomonidan hosil bo'lgan cho'zilish ham kavitatsiyaga olib keladi, ya'ni suyuqlikka tortish kuchlari ta'sirida yoriqlar hosil bo'lishiga olib keladi. Suyuqlikni cho'zish paytida gaz pufagi hosil bo'lib, u juda tez jadallik bilan o'sib boradi; so'ngra tovush to'liqining siqilish fazasida u darhol yoriladi (qulab tushadi, yopiladi). Ushbu yorilish natijasida zarba to'liqlari hosil bo'lib, ular 1000 MPa gacha bosim hosil qiladi, bu esa yaqin atrofdagi qattiq sirtlarni mexanik ravishda maydalash uchun yetarli.

Qattiq zarralarni maydalashga ularning bir-biri bilan to'qnashishi va suyuqlikka ishqalanishi ham ma'lum bir hissa qo'shadi, chunki zarba to'liqining ta'siri ostida ular juda tezlashish olib, suyuqlikda yuqori tezlikda harakatlana boshlaydilar.

Ushbu usul, ayniqsa, qatlamli tuzilishga ega materiallar uchun samarali hisoblanadi. Bundan tashqari, qatlamli tuzilishga ega moddalarning qattiq fazalarida suyuqlik fazasi o'z-o'zicha tarqalishi mumkin. Qatlamli moddalar, masalan,  $MoS_2$ , alohida  $Mo-S-Mo$  qatlamlari o'zaro Van der Val's ta'siri bilan ajralib turadi. Shuning uchun moddaning qatlamlari orasiga kirib boradigan erituvchi molekulari qatlamlararo masofani oshiradi, qatlamlar orasidagi o'zaro ta'sir susayadi va issiqlik tebranishlari ta'sirida makrofaza yuzasidan nanozarralarni ajratish mumkin bo'ladi. Shunday qilib, molibden va volfram disulfidlari atsetonitril erituvchisida nanoo'lcham kattalikdagi ikki qavatli zarralar hosil bo'lishi bilan tarqalishi aniqlangan. Tarqoq sistemaning katta qattiq zarralarni ultratovush bilan ishlov berish ham nanozarrachalarning paydo bo'lishiga olib kelishi mumkin. Shu usulda  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $PbI_2$  va  $\alpha-Fe_2O_3$  nanozarralari olindi. Qatlamli tuzilishi  $PbI_2$  nanokristallari diskka o'xshash shaklga ega bo'lib, "sehrli" o'ziga xos

diskret o'Ichamlidir. Minimal kattalikdagi barqaror  $PbI_2$  nanozarrasi bu makroskopik kristalning olti burchakli simmetriyasini saqlaydigan eng kichik kristalit deb taxmin qilinadi. Ushbu kristalit ikki qatlamli yod, har biri yettita atom va ikkita qatlam qo'rg'oshindan iborat bo'ib,  $MoS_2$  nanokristallarining shaklga o'xshashdir.

Nanomateriallarni ishlab chiqarishning tebranish (vibratsivali) usuli ta'sir (effekt) va hodisalarning rezonansli tabiatiga asoslangan. Bu jarayonlarni o'tkazishda minimal energiya sarfini va ko'p fazali muhitning yuqori darajadagi bir jinsli bo'lishini ta'minlaydi. Bu usulni olib borish prinsipi disperslanuvchi moddasi bo'lgan idish ma'lum chastota va amplitudali tebranishga uchraydi.

Nanomaterial olish uchun mexanik ta'sirlarning yana bir turi – zarb to'liqini ishlatiladi. Grafting metallar bilan aralashmasini zarb to'liqining bir necha o'nlab GPa gacha bo'lgan bosimida 10-20 mk sekund davomida zarb-to'liqli ishlov berish usuli bilan zarrachaning o'rtacha o'lchami 4 nm bo'lgan nanoolmos kukunlari olinadi. Zarb-to'liqli ta'sir, shuningdek, g'ovakli strukturalarni maydalanish uchun ham ishlatiladi.  $ZrO_2-Y_2O_3$  sistemasida olib borilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, zarba to'liqini dastlabki fazoviy shakllarning 100 nm dan kichik bo'laklarga to'liq maydalanishiga olib keladi, kukunlarning o'lchami 10 nm ga teng.

Olmos nanozarralarini olish uchun detonatsiya sintezi ululidan ham foydalanish mumkin. Usulda, yuz minglab atmosfera bosimiga va bir necha ming darajagacha bo'lgan haroratga erishishga imkon beruvchi *portlash energiyasidan* foydalaniladi. Ushbu sharoitlar olmos fazasining termodinamik barqaror sohasiga to'g'ri keladi. Olmos kukunining sezilarli unumini olish uchun trinitrotoluol va geksagen aralashmalari 50:50 yoki 60:40 massa nisbatida ishlatiladi, bosim-15 GPa detonatsiya to'liqida va 3000 K haroratda hosil qilinadi.

Detonatsiya sintezi o'nlab grammdan bir necha kilogrammgacha bo'lgan dastlabki aralashmalarni maxsus kameralarda aralastirish orqali amalga oshiriladi. Olmos zarralarining oksidlanishini va ularning grafitga aylanishini oldini olish uchun kameralar inert gaz yoki karbonat angidrid bilan to'ldiriladi. Sintez 0,2-0,5 mk sekund davom etadi. Portlashdan keyingi hosil bo'lgan kul va boshqa qo'shimcha iflosliklarni sistemadan olib chiqish uchun kondensirlangan mahsulotlarni issiq kislotalar bilan da ishlanadi, keyin bir necha marta

yuviladi va quritiladi. Olmos kukunining unumi dastlabki portlovchi moddalarning 8-9% ni tashkil qiladi. Olingan mahsulotning asosiy qismi 4-5 nm hajmga ega.

Detonatsiya sintezi nanoolmoslardan tashqari *Al*, *Mg*, *Ti*, *Zr*, *Zn* oksidlari, shuningdek uglerodning turli shakllarini olish uchun ham ishlatiladi. Boshlang'ich moddalar sifatida g'ovakli metallar, tuzlar yoki metall gidroksidlarning gellari bo'lishi mumkin. Portlashning birinchi bosqichida yuqori g'ovakli metall siqiladi va isitiladi yoki dastlabki birikmaning oksidgacha parchalanish reaksiyasi boradi; keyinchalik material portlash kamerasining gaz atmosferasiga shiddat bilan uchirib kiritiladi.

Boshlang'ich modda sifatida metallardan foydalanilganda oksidlovchi atmosfera ishlatiladi (masalan,  $O_2+N_2$ ). U vaqtda shiddat bilan uchib o'tish bosqichida metall yonadi va nanooksid hosil bo'ladi. Oksid zarrachalarining kattaligi odatda 50 nm dan oshadi. Ushbu usul bilan o'rtacha diametri 60 nm va uzunligi diametrga nisbati 100 ga teng bo'lgan *MgO* ning ipsimon kristallarini olish mumkin.

Agar boshlang'ich materiallar sifatida kimyoviy birikma ishlatilsa hosil bo'layotgan materialga nisbatan neytral bo'lgan gazli yoki suyuq muhit ishlatiladi. Natijada, modda tez soviydi, yuqori haroratli va metastabil fazalar stabillashadi.

Portlovchi moddalar tarkibida sintez jarayonida faol ishtirok etuvchi uglerod bor. Shuning uchun portlash mahsulotlari orasida murakkab morfologiyaning turli xil shakllanishi ko'rinishidagi (nanonaychalar, nanochuqurchalar, ichi bo'sh sharsimon zarralar, plastinkalar) uglerod bor. Sintez mahsulotlari, shuningdek, qalinligi 10-20 nm bo'lgan uglerod qatlami bilan qoplanadi.

Mexanik ta'sir usullari bir qator afzalliklarga ega:

- yuqori unumdorlik;
- chiqindilarni yo'q qilish imkoniyati;
- dispersiya paytida himoya qobiqlarni yaratish imkoniyati.

Mexanik ta'sir usullarining kamchiliklariga quyidagilar kiradi:

- mahsulotning ishchi muhit materiallari bilan ifloslanishi;
- maxsus murakkab uskunalarning talab qilinishi.

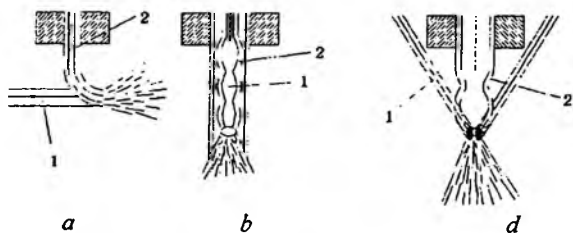
## 2.2. Nano o'Ichovli materiallarni olishning fizikaviy usullari

Nanomateriallarni olishning fizikaviy usullariga: changlatish, bug'latish-kondensatsiya, vakuum-sublimatsiya, fazaviy o'tish usullari kiradi.

### 2.2.1. Nanomateriallarni suyuqlanmalarni changlatish (purchash) usulida olish

Eng keng tarqalgan usullardan biri **suyuqlanma oqimini suyuqlik yoki gaz bilan chanlatish (purchash) usuli** hisoblanadi. Usulning mohiyati shundaki, kameraga ingichka suyuqlik oqimi beriladi, u kamerada siqilgan inert gaz oqimi yoki boshqa suyuqlik oqimi bilan mayda tomchilarga parchalanadi. Ushbu jarayonning sxematik diagrammasi 2.8-rasmda keltirildi.

Eng ko'p tarqalgan usul – bu metall oqim o'qiga  $90^\circ$  burchak ostida yo'naltirilgan gaz yoki suyuqlik oqimi bilan dispersiyalashdir (2.8-rasm, a). Suyuqlanma oqimini o'qi bo'yicha oqayotgan gaz oqimi bilan (2.8-rasm, b) va suyuqlanma oqim o'qiga ma'lum bir burchak ostida yo'naltirilgan oqayotgan gaz oqimi bilan purchash ham mumkin (2.8-rasm, d).



2.8-rasm. Eritma oqimining purchash sxemasi:

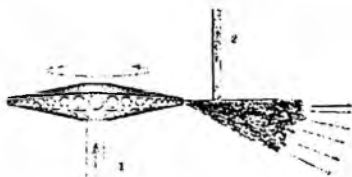
- a – suyuqlanma oqimiga perpendikulyar yo'naltirilgan gaz oqimi;
- b-Suyuqlanma oqimini o'qi bo'yicha oqayotgan gaz oqimi bilan purchash;
- d-suyuqlanma oqim o'qiga ma'lum bir burchak ostida yo'naltirilgan oqayotgan gaz oqimi bilan purchash;
- 1–maydalovchi gaz oqimi, 2–maydalanuvchi suyuqlanma oqimi.

Ushbu usulda ishchii gaz sifatida argon yoki azotdan foydalanadi; parchalovchi suyuqliklar sifatida esa-suv, spirtlar, aseton, atsetaldegidlar ishlatiladi.

Boshqacha aytganda, suyuqlik oqimini disperslovchi oqim ta'siri natijasida parchalanishi - murakkab fizikaviy jarayondir. Unda asosiy rolni, birinchi navbatda disperslovchi moddaning nisbiy harakat tezligi va uning zichligi bilan belgilovchi - aerodinamik kuchlar o'ynaydi. Dastlabki bosqichda ushbu kuchlarga suyuqlikning sirt tarangligi va qovushqoqligi qarshilik ko'rsatadi, bu esa dispergiraladigan materialning parchalanishiga xalal beradi. Suyuqlik oqimini dispergirlash mexanizmi quyidagilardan iborat: dastlab suyuqlik birlamchi tomchilarga maydalanadi, so'ngra bu tomchilar ikkilamchi, ko'proq disperslangan zarrachalarga maydanadi.

Suyuqliklar bilan changlatib dispergirlash, gazlar bilan changlatib dispergirlashga qaraganda muhitning yuqori zichligi bilan xarakterlanadi.

Maydalovchi suyuqlikning yuqori zichligi - uning, naysimon quvurdan chiqqandan keyin ham ancha masofagacha, yuqori tezligini ushlab turilishini ta'minlaydi. Bu esa oqimlarning o'zaro joylashishini keng doirada o'zgartirishga va purkagich moslamalarini loyihalashga yordam beradi. 2.9-rasmda mumkin bo'lgan dispersiya sxemalaridan biri ko'rsatilgan, masalan, metall suyuqlanmalarini suyuqlik bilan dispergatsiyalash. Bunda, ishchi suyuqlik yuqori tezlikda aylanadigan diskdagi dumaloq teshiklardan o'tkaziladi.



### 2.9-Metall suyuqlanmasini suyuq oqim bilan purkash usuli:

1 - ishchi suyuqlik; 2 - suyuq metall oqimi

Shuni ta'kidlash kerakki, bunda, suyuq oqimining disperslanuvchi issiq suyuqlanma bilan kontaktida, ushbu suyuqlikning-butun

suyuqlanma oqimi atrofida ham, har bir alohida sochilgan zarrachalar atrofida ham kuchli bug'lanish jarayoni muqarrardir. Shunga ko'ra, dispersiya aslida suyuqlik bilan emas, balki o'ta qizigan siqilgan bug'ta'sirida amalga oshiriladi.

Zarrachalarining kattaligi 100 nm dan kam bo'lgan nanomateriallarni olish uchun maydalanuvchi oqim yuqori sovutilgan gaz yoki suyuqlik bilan purkaladi, natijada oqim-yig'ish yuzasini sovutadi va qo'shimcha harorat gradiyenti yaratiladi. Kukunning kattaligiga parchalovchi oqimning ish bosimi ta'sir qiladi: bosim qancha yuqori bo'lsa, dispers materialning zarracha kattaligi shunchalik kichik bo'ladi. Shuningdek, kukun zarrachalarining zarracha kattaligi va morfologiyasiga purkash paytida suyuqlanmaning harorati va uning ko'ndalash kesim yuzasi ham ta'sir qiladi.

Ushbu usulda zarracha kattaligi 50-100 nm bo'lgan kukunlarni olish mumkin. Changlangan materialning zarracha shakllari odatda tomchi yoki shar shaklida bo'ladi. Biroq, sovutishning yuqori tezligida tartibsiz shakldagi zarrachalar ham paydo bo'lishi mumkin.

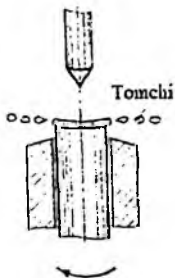
Olingan kukun tarkibidagi qo'shimchalarni, asosan, dastlabki materialning tozaligi bilan aniqlanadi. Lekin, dispersiya jarayonida mahsulot purkagich moddalar bilan ifloslanishi mumkin. Purkagich moddalar sifatida, asosan, azot, inert gazlar, organik moddalar qo'llanganda esa uglerod ishlatilishi mumkin. Suvdan foydalanish zarrachalarda oksid parda hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin.

Ikkilanma va markazdan qochma purkash usullari bu usulning yanada takomillashtirilgan versiyasidir va hozirda faol qo'llanilmoqda.

Ikki marta purkash usulining mohiyati-metall eritmasini yuqori bosimli eruvchan gaz bilan to'yintirish va undan keyin bunday eritmani boshqa erimaydigan gaz bilan seplashdadir. Gaz bilan to'yingan tomchilarni sovutish jarayonida erigan gazning tomchi ichidan portlovchi chiqishi sodir bo'ladi va natijada yarim qotib qolgan tomchilarning mayda zarrachalarga bo'linishi kuzatiladi. Shunday qilib, materialning ikki marta shanglatilishi sodir bo'ladi. Ushbu usul yordamida o'lchamlari 1 dan 10 nm gacha bo'lgan kukunlarni olish mumkin.

Markazdan qochma purkash usulida nanokukunlar – oksidlanmaydigan atmosferada, suyuqlangan materialni markazdan qochma kuch bilan purkash yo'li bilan olinadi. Syuqlanish paytida (odatda

elektr yoyli pechda yoki past haroratli plazmada) sarflanadigan elektrod katta tezlik aylanadi (2.10-rasm).



**2.10 –rasm. Suyuqlanmani markazdan qochma kuchlar ta’sirida purkash sxemasi (aylanuvchi elektrod usuli)**

Tez aylanadigan elektrodning eriyotgan uchi yuzasidan suyuqlik tomchilari sachraydi. Sachragan paytda tomchilar dispers kukunga aylanadi.

Suyuqlanmani markazdan qochma kuchlar ta’sirida purkash jarayonining muhim afzalligi bu-inert gaz yoki vakuumda dispersiyani amalga oshirish qobiliyatidir. Pechdagi atmosferani sozlash orqali olovga qiyin suyuqlanuvchi metallar, shuningdek, kislorodga moyilligi kuchli bo’lgan metallarni ham maydalash mumkin. Ushbu usul bilan olingan zarrachalarning o’lchami taxminan 100 nm atrofida bo’ladi.

Nanostrukturalarni shakllantirishning yana bir usuli – suyuq holatdan toblash yoki spinninglash usulidir. Bu usul tez, kamida  $10^6$  K/sekund tezlikda sovtish yordamida aylanuvchi baraban yuzasida ingichka tasmalarni olishdan iborat.

Toblashdan so’ng suyuqlik holatidan to’g’ridan-to’g’ri turli xil strukturalarni olish mumkin, ya’ni:

- bevosita spinninglash jarayonida bir fazali yoki ko’p fazali nanostrukturani shakllantirish;
- toblash paytida to’liq bo’lmagan kristallanish va amorf-kristalli strukturalarni shakllanishi.

Kristallanish to'liq sodir bo'lganda, yacheykali (katakli) yoki dendritsimon-yacheykali strukturalar paydo bo'ladi (dendritsimon-daraxtsimon tarmoqlangan kristall). Dendritsimon-yacheykali strukturalar tashqi ko'rinishiga ko'ra amorf-kristal holatiga o'xshaydi, ularda to'g'ri o'qli kristalli shakllanishlar amorf matritsalar bilan o'ralgan bo'ladi.

Spinningli usulda  $Ni_{65}Al_{35}$  dan iborat nanokristal lentarlari,  $Ni-P$ ,  $Al-Cr-Ce-Co$  kabi tarkibli kompozitsiyalarning amorf-kristalli lentalarini olingan. Odatda namunalardagi zarracha o'lchami 5-12 nm ni tashkil qiladi va masalan,  $Ni-P$  ning amorf-kristalli qotishmasida kristallar 6 nm ga teng.

Changlatish usulining afzalliklari quyidagilardan iborat:

- yuqori unum va samaradorlik;
- nanoholatda olingan moddalarning keng diapazoni.

Changlatish usulining kamchiliklari quyidagilardan iborat:

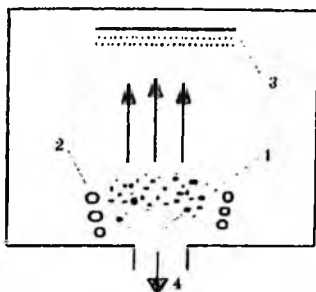
- zarrachalarning o'lcham bo'yicha keng tarqalishi;
- maxsus jihozlarga ehtiyoji;
- ishlab chiqarish jarayonida kukunlarni oksidlanishdan himoya qilish zarurati.

### 2.2.2. Nanomateriallarni bug'lanish - kondensatsiya usulida olish

**Bug'lanish-kondensatlanishning** barcha usullari moddalarning agregatsiya holatining tez o'zgarishi bilan nanoobjektlarni sintez qilishga asoslangan, ya'ni bug'—qattiq jism yoki bug'—suyuqlik—qattiq jism o'tishlar. Boshqacha qilib aytganda, usulning mohiyati quyidagidan iborat: dastlabki modda oldin intensiv qizdirilganda-bug'lan-tirilib, keyin keskin sovitiladi. Agar nanomateriallarni bug'latish-kondensatsiya usullarini bug'langan materialarni isitish variantiga ko'ra sinflansa, ular quyidagilarga ajratiladi: rezistiv (qarshilik asosida), lazerli, plazmali, elektr yoyli, induksiya, ionli usullar. Bundan tashqari, bug'lanish-kondensatsiya jarayonini vakuumda yoki neytral gaz muhitida, shuningdek, har xil sovutish usullaridan foydalanib amalga oshirish mumkin.

Bug'lanadigan modda, odatda, tigelga yoki qiyin suyuqlanuvchi, kimyoviy jihatdan inert materiallar: volfram, tantal, grafit yoki shishasimon ugleroddan yasalgan qayiqchaga joylashtiriladi (2.11-

rasm). Shuningdek, kuchli impulsli tokda, lazer yoki plazma bilan isitish yordamida tigelsiz bug'latish ham mumkin. Bunda, kondensatning tozaligi oshadi.



2.11-rasm. Nanokukunlarni bug'lanish-kondensatlash usuli bilan olish uskunasi sxemasi:

- 1 - bug'lanadigan modda; 2 - isitgich; 3 - cho'kma tushadigan yuza;  
4 - haydash.

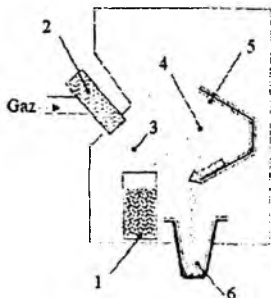
Metall nanozarralarni ishlab chiqarish uchun plazmalı texnologiya keng qo'llaniladi.

*Plazma – bu yuqori haroratda atomlar va molekullarni yuqori haroratda ionlashtirilishi natijasida hosil bo'lgan qisman ionlashgan yoki to'liq ionlashgan gaz. Plazma: kuchsiz ionlangan yoki past haroratli plazma; o'rtacha ionlangan plazma va to'liq ionlangan yoki yuqori haroratli plazmaga ajratiladi. Texnologik jarayonlarda, odatda, 2000-20000 K haroratda va  $10^{-5}$ - $10^3$  MPA bosim oralig'ida olingan past haroratli plazma ishlatiladi.*

Plazma hosil qilish uchun elektr yoyli, yuqori chastotali va o'ta yuqori chastotali yuqori quvvatli plazmatronlardan foydalaniladi; ular gazni juda yuqori darajada haroratgacha isitadi. Vodorod qo'shilgan inert gazni qo'llash yordamida past bosimli barqaror plazmani ham olish mumkin.

2.12-rasmda plazmalı oqim usuli bilan nanokukunlarni olish uskunasi sxemasi keltirilgan. Maydalanayotgan materialning qizdirilishi va bug'lanishi plazmatronidan chiqarilgan past haroratli

plazma oqimining energiyasi tufayli amalga oshiriladi. Plazma zona-siga bug'lanuvchi modda kukun yoki sarflanadigan elektrod (anod) shaklida kiritiladi. Yuqori darajada isitilgan gaz hosil bo'ladi; uning sovlash tezligi-dispersiyaga, kukuni tuzilishi va jarayonning unumdor-ligi uchun hal qiluvchi ahamiyatga ega.



**2.12-rasm. Nanokukunlarni plazma oqim usuli bilan olish uskunasi sxemasi:**

1 – tigel, namuna bilan; 2 - plazmotron; 3 - plazma; 4 - kondensatsiya zonasi; 5 - plastinkasimon yig'gich, nanomateriallar suv bilan sovutish orqali yig'iladi; 6 - mahsulotni yig'ish idishi

Plazma jarayonlarida dispergirlangan moddaning kondensatsiyasi sovutuvchi gaz oqimi va sovigan yuzalar orqali amalga oshiriladi. Ushbu uslub zarracha o'lchami 5-100 nm bo'lgan olovbardoshli metallarning kukunlari uchun yetarli bo'lgan  $10^{50}C$ /minutdan yuqori harorat gradyani olishga imkon beradi.

$10^5$ - $10^{80}C$ /sekund sovutish tezligida, zarracha kattaligi 0,5-50 nm li va  $S_{sol} (70 \div 30) \cdot 10^3 \text{ m}^2 / \text{kg}$  solishtirma sirtli Al kukunlarini olish mumkin. Shuningdek, ushbu usul yordamida turli xil keramika va intermetallik materiallar olinadi. Masalan,  $BBr_3$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  larni o'z ichiga olgan bug'-gazli fazasidan bor nitridi sintez qilinadi; titan karbid - (dastlabki fazalar -  $TiCl_4$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ) dan;  $Ti-Mo-C$  va  $Fe-Ti-C$  kompozitsiyalari - (dastlabki materiallar -  $TiCl_4$ ,  $MoCl_5$ ,  $Fe(CO)_5$ ) dan sintezlanadi. Olingan plazmada zarrachalar shakli, asosan, sharsimon, ba'zida aniq qirrali zarralar ham olinadi.

Ushbu usulning katta afzalligi-volfram, molibden, tantal, kremniy oksidi, uglerod kabi yuqori suyuqlanish harorati va bug' bosimi past materiallarning stabil bug'lanish imkoniyati hisoblanadi. Bunda, plazma oqimini 25 kPa dan past bosimga yo'naltirish va uzoq muddatli isitish rejimlarida plazma zambarakini ishonchsiz ishlashi masalalari to'liq hal qilinmagan. Bu esa nanomateriallarni ishlab chiqarish uchun ushbu usulning samaradorligini pasaytiradi.

Kombinirlangan plazmadan foydalanish dispersiyalanadigan mod-daning yanada samarali bug'lanishiga imkon beradi. Bu usulda ikkita plazma ishlatiladi: birinchi – materialni isitish uchun o'zgarmas tokli plazma, ikkinchisi – bu dastlabki yirik kukunlarni va qirindilarni erituvchi va bug'latuvchi yuqori chastotali razryadli plazma. Ushbu usul zarracha o'lchamlari 50 nm dan yuqori bo'lgan sferik shaklli ko'plab metallarning va metall birikmalarining kukunlarini olish imkonini beradi.

Lazerli isitishni qo'llash, ishchi haroratni saqlagan holda, plazma usuliga xos bo'lgan kamchiliklardan xolos bo'lish imkonini beradi. Ushbu bug'lanish texnologiyasi yordamida o'rtacha zarracha o'lchami bir necha o'nlab nanometrga teng *Ti, Ni, Mo, Fe, Al* nanokukunlari olingan.

*Lazer-optikali kvant generatori; yuqori yo'naltirilgan va energiyaning yuqori zichligi bilan ajralib turadigan optik kogerent<sup>3</sup> nurlanish manbaidir. Lazerlar-gazli, suyuq va qattiq holatda bo'ladi.*

lazerli bug'latish usulida, asosan, grafitni olishda keng qollaniladi. Bu usulda lazer yordamida bug'langan grafit sovutilgan kollektorga o'tirib qoladi. Grafit nishon 1000°C gacha qizdirilgan uzun kvars naychali pechga joylashtiradi.

Naychaning uzunasi bo'ylab kichik tezlikda inert gazi (geliy yoki argon) o'tkazilib turiladi. Nishon o'rtacha olganda 140 mJ energiyali, impuls davomiyligi 8 ns, fokuslangandagi diametri 1,6 mkm bo'lgan lazer nurlari dastasi bilan nurlantiriladi.

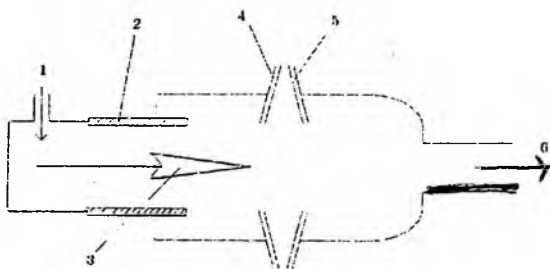
Grafitning termik changlanishi natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar issiq joydan olib ketiladi va sovutilgan kollektorning yuzasiga o'tirib qoladi. Olingan cho'kunada grafit nanozarralaridan tashqari fullerenlar

<sup>3</sup> Kogerentlik - lotincha *coherens* so'zidan olingan bo'lib, "aloqada bo'lish" - munosabatlar, uyg'unlik ma'nosini anglatadi. Ayni holatda *kogerentlik* - (fizikada) bir nechta to'rtinuvchi yoki to'liqimli jaryonlarning izchilligi - bu jaryonlarning vaqt bo'yicha izchilligi (o'zaro bog'liqligi), ular qo'shilganda nanoyon bo'ladi.

va nanonaychalarni topish mumkin. Jarayon geliyli atmosferada ham olib boriladi. Lazerning impuls vaqti  $\tau=10^{-3}$  s, ( $\lambda=532$  нм) va  $\tau=5$  ns, (30-40 MJ). Jarayon davomida  $C_{30}$  dan  $C_{60}$  gacha bo'lgan klasterlar hosil bo'lishi kuzatiladi.

Lazerli usulning asosiy afzailigi shundaki, olinayotgan nanonaycha xarakteristikalari lazer nurlanishi parametrlariga juda sezgir bo'ladi. Xususan, nanonaycha diametri lazer nuri quvvatiga bog'liq. Bu esa oldindan belgilangan, kerakli tuzilishga ega bo'lgan nanonaychalar olish imkonini beradi. Usulning kamchiligi uning nisbatan past unumdorligi va keng ko'lamlarda qo'llash qiyinligidir. Bugungi kunda kam miqdorda, ilmiy izlanishlar uchun kerakli nanonaychalar olish oddiy ish bo'lib qoldi. Muammo endi mahsulot tan narxini kamaytirib, sanoat ko'lamida olishdan iboratdir. Yuqorida ko'rib o'tilgan usullar bunga imkon bermaydi.

Elektr yovli eritish – metall nanokukunlarni olishning eng samarali usullaridan biridir. Elektr yoyli o'zgannas tokli plazmatronli reaktorning sxemasi 2.13-rasmda keltirilgan.



**2.13-rasmi. Elektr yoyli o'zgannas tokli plazmatronli reaktorning sxemasi:**

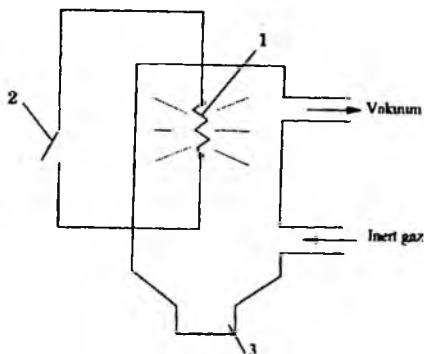
- 1 - plazma hosil qiluvchi gazning kiritish; 2 - elektrodlar; 3 - plazma;
- 4 - dispers moddalarni kiritish; 5 - sovuq gazni kirish joyi;
- 6 - mahsulotni chiqishi

Dastlab buning uchun inert atmosfera ishlatilgan. Biroq, aralash, inert-vodorodli muhitdan, masalan,  $Ar-H_2$  dan foydalanish o'zining juda samarali ekanligini ko'rsatdi. Bunda, metallning atomar vodorod

bilan o'zaro ta'sirlashishi sodir bo'ladi, va bunda uning eruvchanligi molekulyar vodorodnikiga qaraganda ancha yuqori.

Eritmani vodorod bilan to'yintirish metall bug'lanishining tezlashishiga olib keladi. Jarayon unumdorligi an'anaviy usulga nisbatan  $10-10^4$  baravar oshadi. Ushbu usul *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cu* va boshqa metallarning nanokukunlarini, shuningdek *Fe-Cu*, *Fe-Si* kabi qo'shaloq kompozitsiyalarni olish uchun qo'llaniladi. Zarralarning shakli sharsimonga yaqin.

Bug'lanish-kondensatsiya usulining yana bir turi – o'tkazgichlarning elektr portlashidir. Ushbu usulda kameraga diametri 0,1-1 mm bo'lgan ingichka metall simlar joylashtiriladi, ularga impulsiv yuqori kuchli tok yuboriladi (2.14-rasm). Impulslarning davomiyligi  $10^{-5}-10^{-7}$  sekund, tok zichligi  $10^4-10^6$  A/mm<sup>2</sup>. Bunda, simlar darhol qizadi va bug'lanadi. Jarayon argon yoki geliyda 0,1-60 MPa bosim ostida amalga oshiriladi. Zarrachalarning paydo bo'lishi erkin parvozda sodir bo'ladi. Metall kondensati disperslangan kukun shaklida kamera devorlariga cho'ktiriladi. Shu tarzda zarracha o'lchami 40-100 nm bo'lgan *Fe*, *Ti*, *W*, *Mo*, *Co* larning sferik kukunlari, shuningdek, zarracha o'lchami 10-50 nm bo'lgan *Al*, *Ti*, *Zr* ning metall oksidlari olinadi.

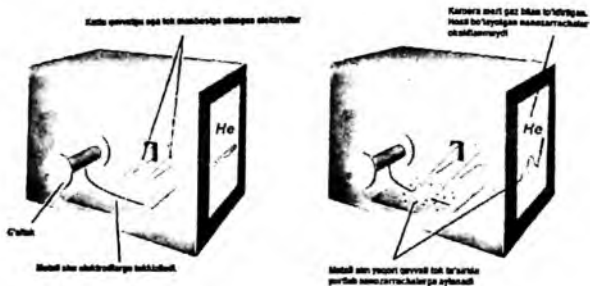


2.14 – rasm. Nanokukunlarni o'tkazuvchilarni portlatish orqali uskunasining sxemasi:

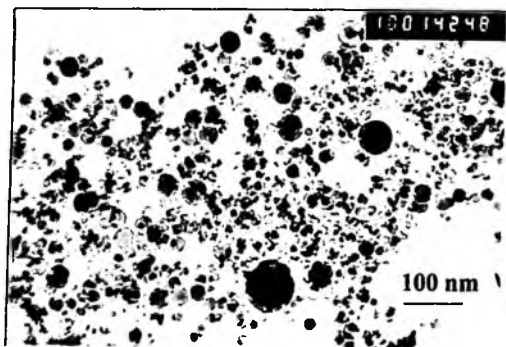
1 – o'tkazgich; 2 - uchqun bergich; 3 - to'ldiruvchi

Moddalarni nanozarralarga bo'lish faqatgina mexanik yo'l bilan maydalabgina emas, boshqa usullarda ham amalga oshirilishi mumkin. Rossiyaning «*Yetakchi kukun texnologiyalari*» kompaniyasi nanozarralarni metall tolalarini kuchli tok impulsi yordamida portlatish yo'li bilan olmoqda.

Masalan, ingichka metall simdan katta quvvatli tok impulsi o'tkaziladi. Natijada qisqa vaqt ichida metall nanozarrachalari hosil bo'ladi.



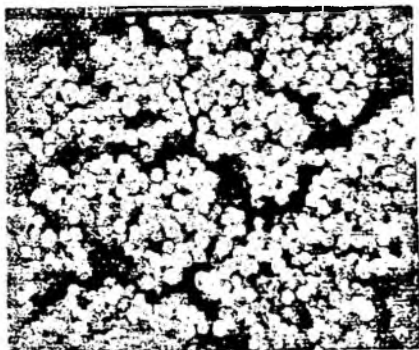
2.15-rasm. Metall tolalarini kuchli tok impulsi yordamida portlatish yo'li bilan nanozarrachalar olish



2.16-rasm. Elektroportlatish usulida olingan NiO nanozarrachalari

Yuqorida ta'kidlab o'tilganidek, bug'lanish-kondensatsiya usullari ishlaydigan muhitga va sovutish uslubiga ko'ra ajratiladi. Jarayonni vakuumda o'tkazish maxsus xususiyatlarga ega kukunlarni olish uchun, shuningdek, juda ko'p miqdordagi yarim uchuvchan va olovga chidamli materiallar uchun samarali bo'ladi. Ushbu usul yordamida *Ni*, *Al*, *Zn*, *Pb*, *Mn*, *Fe*, *Co* metallarning nanokutgichlari, shuningdek zarracha hajmi 50-100 nm bo'lgan qotishmalarning kukunlari olinadi.

Inert gaz muhitida bug'larni kondensatsiyalash uchun moslamalarda odatda  $10\text{-}10^2$  Pa bosim ushlanadi. Inert gaz sifatida geliy, argon, ksenon, azot ishlatiladi. Ishqoriy va ishqoriy yer metallarining kukunlari, ya'ni kimyoviy faol metallar argon muhitida taxminan bir atmosfera bosimda tayyorlanadi. Ushbu usul bilan olingan zarrachalarning kattaligi 10-100 nm da bo'ladi.



2.17-rasm.  $Y_{2,82}Tb_{0,18}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$  lyuminoforining nanozarrachalari tasviri

Aerozol usuli metallni inert gazning kam uchraydigan atmosferasida bug'lanishidan, so'ngra bug'larning kondensatsiyalanishidan iborat. Zarrachalarning kattaligi kondensatlanish sharoitlari bilan aniq lanadi (bug'lanish usuli, erituvchi inert gazining bosimi) va bir necha yuzdan nanometrgacha o'zgarishi mumkin. Ushbu usul *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Ag*, *Au*, *Al* va boshqa bir qator metallarning nanozarralarini va ularning

birikmalarini (oksidlar, nitridlar, sulfidlar, xrom o'z ichiga olgan qotishmalar) olish uchun ishlatilgan. Kam miqdordagi kislorodli inert gaz atmosferasida ma'lum stokiometrik nisbatlarda olingan metallarni birgalikda bug'langanda murakkab oksidlar va har xil tarkibdagi qattiq eritmalar sintez qilinishi mumkin. Masalan, adabiyotlarda aerazol usuli bilan zarracha kattaligi taxminan 100 nm bo'lgan  $Y_{2,82}Tb_{0,18}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$  lyuminoforining kukunining tayyorlanishi keltirilgan, uning SEM tasviri quyida ko'rsatilgan. Zarracha hajmini kamaytirish nuqtai nazaridan disperslanuvchi materiallarni sovutishning turli usullaridan foydalanish samarali bo'lishi mumkin. Masalan, vakuumdagi harakatlanuvchi yog' qatlamidagi kondensatsiya diametri 10 nm bo'lgan, ba'zi hollarda esa undan ham kichikroq zarrachalarni olishga imkon beradi. Jarayonning mahsuloti kukunining yog'dagi suspenziyasidir, va uni ko'pincha ajratmasdan ishlatish mumkin. Shuningdek, ushbu usul bilan solishtirma sirti 10-25 m<sup>2</sup>/gr bo'lgan metallarning amorf kukunlarini olish uchun ishlatiladi.

Nanomateriallarni oksidlanishdan himoya qilish uchun ularni turli xil muhitlarda kondensatsiya qilishadi. So'nggi paytlarda, xususan, metall nanozarralarni sintez qilish uchun matritsali usuliga qiziqish ortmoqda. Usulning mohiyati metall atomlarining vakuumda statsionar yoki o'sayotgan organik matritsa plyonkalarini yuzasida past haroratda (~77 K) kondensatsiyalanishidir. Bunda, metallarning bug'lanishi uchun rezistiv va elektron nurlari qizdirishdan foydalaniladi. Natijada 1-10 nm o'lchamdagi juda kichik zarrachalar yoki amorf cho'kmalar hosil bo'ladi. Ushbu usul bilan benzol matritsasida *Cr*, *Ni*, *Au* zarralari olingan.

Noorganik substratlarda metallarning kondensatsiyalanishi bilan taqqoslaganda, matritsa usul bir qator afzalliklarga ega. Bu – metall kukunlarini ajratib olish mumkin bo'lgan metall-organik kompozitsiyalarni nisbatan oson tayyorlashdir. Ba'zi hollarda, to'g'ridan-to'g'ri jarayon davomida katalizatorni izolyatsiya qilish va tayyorlashning oraliq bosqichlarisiz katalizni amalga oshirish mumkin.

Bug'lanish-kondensatsiya usullarining afzalliklari quyidagilardan iborat:

- yuqori unumdorlik;
- uskunalar bilan aloqa qilmasdan dispersgasiyalash imkoniyati;

- plyonkalarni, himoya qoplamalarini, emulsiyalarni, kompozitsiyalarni bir bosqichda ishlab chiqarish imkoniyati.

Bug'lanish-kondensatsiya usullarining kamchiliklariga quyidagilar kiradi:

- murakkab uskunalarga ehtiyoj, ko'p mehnat talab qiladi;
- boshlang'ich moddalar sifatida tayyor metallardan yoki kerakli tarkibdagi materiallardan foydalanishi;
- zarrachalarning o'lchamining keng diapazon bo'yicha tarqalishi;
- komponentlarning mexanik aralashmasidan foydalanganda yakuniy mahsulotning kimyoviy tarkibini nazorat qilish qiyinligi;
- metall kukunlarining oksidlanishi (kislorod miqdori 3-5%).

### 2.2.3. Nanomateriallarni vakuum-sublimatsiya usulida olish

Nanomateriallarni olishning yana bir fizik usuli – **vakuumli sublimatsiya** texnologiyasi asosida-moddaning agregat holatining o'zgarishi (sublimatsiya) yotadi. Nanokukunlarni olish jarayoni uchta asosiy bosqichni o'z ichiga oladi. Birinchi bosqichda ishlov berilgan moddaning yoki bir nechta moddalarning dastlabki eritmasi tayyorlanadi. Ikkinchi bosqich-eritmarni muzlatish. Bu bosqich suyuqlikka xos bo'lgan tarkibiy qismlarning bir tekis fazoviy taqsimlanishini ta'minlab, qattiq fazada mumkin bo'lgan eng kichik kristalit o'lchamini olishga qaratilgan. Uchinchi bosqich-muzlatilgan eritmadan erituvchi kristallitlarini sublimatsiya yo'li bilan olib chiqish.

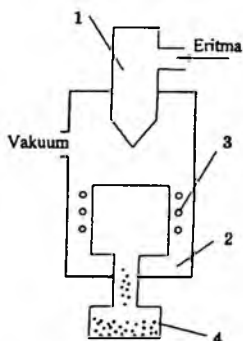
Barcha texnologik operatsiyalar natijasida g'ovak jismlar olinadi. G'ovak jismlar bir-biri bilan "ko'priklar" yordamida zaif bog'langan, erigan moddalarning kristallitlaridan hosil bo'ladi. Arzimas mexanik ta'sir g'ovak jismni buzadi. Natijada zarracha o'lchami muzlash bosqichida hosil bo'lgan erigan tuzlar zarralari o'lchamiga teng bo'lgan kukunlar hosil bo'ladi.

Nano kukunlarni ishlab chiqarish uchun vakuumli sublimatsiya texnologiyasidan foydalanish samaradorligi asosan ikkinchi bosqich sharoitlariga bog'liq. Aynan ushbu bosqich mahsulotning tuzilishini va uning xususiyatlarini belgilaydigan boshlang'ich materiallar eritmasini muzlatish bosqichidir. Muzlash tezligining oshishi bilan hosil bo'lgan struktur elementlarning o'lchami, qoidaga ko'ra, kamayadi va komponentlarning fazoviy taqsimotining bir xilligi oshadi.

Nanokukunlarni olish uchun ishlatiladigan dastlabki eritmani muzlatishning asosiy usullariga quyidagilar kiradi: kriogen suyuqliklarga purkash (odatda suyuq azotga); vakuumga purkash (bug'latib muzlatish); sovutilgan metall yuzasiga eritmani purkash yoki ingichka qatlam bilan yotqizish (kontaktli kristallanish).

Amaliyot, faqat oxirgi ikki usuldan (bug'lanish bilan muzlash va kontaktli kristallanish) foydalanib nanomateriallarni olish va texnologik jarayonni barqaror amalga oshirish uchun mumkin ekanligini ko'rsatdi.

Eritmalarni bug'latib muzlatish (vakuumga purkash yoki o'z-o'zini muzlatish) - erituvchini vakuumda intensiv bug'lanishi tufayli, uchlamchi nuqtaga<sup>4</sup> mos keladigan bosimdan past bosim ostida amalga oshiriladi. 2.18-rasmda ushbu usul bilan nanomateriallarni olishning sxemasi ko'rsatilgan. Ishchi bosimi 0,05 mm.sim.ust. va -40°C dan yuqori bo'lmagan haroratda saqlanadigan sovutish moslamasiga aralastirgichdan dastlabki eritma beriladi. Bunda, suyuqlik oqimi tomchilarga dispergirlanadi va parvoz paytida muzlatiladi.



**2.18-rasm. Nanokukunlarni olish uchun Vakuum-sublimatsiya texnologiyasi bo'yicha uskuna sxemasi:**

- 1 - aralastirgich; 2 - vakuum kamerasi va sovutgich; 3 - isitgich;  
4 - yig'gich

<sup>4</sup>Uchlamchi nuqta - kritik nuqta figurativ nuqta - ikki (va undan ortiq) fazalarning muvozanat egrilarning kesishish nuqtalari. Uchlamchi nuqta *nonvariant*dir, ya'ni uni xarakterlovchi holat parametrlarining har qanday o'zgarishiga yo'l qo'ymaydi, holat parametrlaridan hech birini o'zgartirish mumkin emas - masalan, na harorat, na bosimni.

Hosil bo'lgan kriyogranulalar isitgich ichini to'ldiradi, bunda kriyogranulardan erituvchi sublimatsiya qilinadi. Natijada, erigan moddadan tashkil topgan sharsimon granulalar ko'rinishidagi mahsulot olinadi.

Vakuum-sublimatsiya texnologiyasidan foydalangan holda keng ko'lamdagi nanoo'lchamdagi materiallar olingan. Bularga misol qilib: ferritlar, oksidlar, nitridlar, karbidlar, yuqori haroratli supero'tkazgichli birikmalar va boshqalarni keltirish mumkin.

Vakuum-sublimatsiya texnologiyasining afzalliklari quyidagilardan iborat:

- qirrali mahsulotlar olish imkoniyati: bu ularni minimal chang hosil bo'lishi bilan tashishni osonlashtiradi va xossalarni sezilarli o'zgarishsiz uzoq muddatli saqlashga imkon beradi;

- kam chang hosil bo'lishi: bu nanomateriallarni sintez qilish xavfsizligini oshiradi;

- uzluksiz ishlab chiqarishni tashkil etish uchun qulay shart-sharoitlar mavjudligi.

Biroq, Vakuum-sublimatsiya texnologiyasining kamchiliklarini ham ta'kidlash kerak, kamchiliklar quyidagilardan iborat:

- eruvchanlik chegaralanganligi: bu ushbu usul bo'yicha olingan materiallar ro'yxatini toraytiradi;

- sublimatsiya jarayonini amalga oshirish uchun maxsus jihozlar talab qilinishi.

#### 2.2.4. Nanomateriallarni qattiq fazaviy o'tish usulida olish

So'ngingi vaqtlarda nanomateriallarni olishning dispersiyani agregat holatni o'zgartirmasdan qattiq holda amalga oshiruvchi bir qator usullari ishlab chiqildi.

Ko'p miqdordagi nanomateriallarni olish usullaridan biri – kristallanishni boshqarib amorf holatdan olishdir. Usul amorf materialni olishdan iborat bo'lib, nazorat ostida isitish sharoitida zarrachalarni suyuq holatda toblab, keyin kristallashdan iboratdir.

Ushbu usul bilan amorfizatsiyaga moyil nanomateriallarni olish mumkin. Bularga d-metallarning metallmaslar bilan olingan turli qotishmalari kiradi, masalan *Fe-B*, *Fe-Si*, *Fe-Si-B*, *Fe-Cr-B*, *Fe-Mo-Si*

*B, Ti-Ni-Si, Ni-P, Fe-Cu-Nb-B*, shuningdek, *Se, Fe-Zr, Al-Cr-Ce-Co* va boshqalar.

Jarayon natijasida olingan kristallitlarni o'Ichamlari materialning tabiatiga va issiqlik bilan ishlov berish turiga bog'liq. Masalan, olti burchakli modifikatsiyali *selendagi* zarrachalar o'Ichami ishlov berish haroratiga qarab, 13 dan

70 nm, *Fe-Mo-Si-B* qotishmasida esa 15 dan 200 nm gacha bo'lishi mumkin.

Amorf holatdan boshqariladigan kristallanish usuli bir qator afzalliklarga ega:

- plyonkali va fazoviy *nano-* va *amorf-kristalli* materiallarni olish imkoniyati;

- g'ovaksiz materiallar ishlab chiqarish.

Biroq, bu usul ham o'ziga yarasha juda muhim cheklolarga ega:

- tarkib bo'yicha: amorfizatsiya mavjud bo'lgan kompozitsiyalarnigina qo'llash ;

- olingan mahsulotlarning o'Ichami bo'yicha.

Qotishmalarni yuqori energiyali zarralar bilan nurlantirish orqali ham nanostrukturalarni yaratish mumkin. Nurlanish natijasida dislokatsion ilmoqlar hosil bo'ladi va bu ilmoqlar nanokristallarning *subchegaralari*<sup>5</sup> va *chegaralarida* qayta o'rnatiladi. Nurlanish 500-700°C haroratda 1,5 MeV energiya bilan Kr<sup>+</sup> ionlari bilan mahsus qurilmalarda amalga oshiriladi. Bu qurilmalarda *elektron mikroskop* va *ion tezlatgich* birlashtirgan. Nanostrukturani shakllantirish *X15H15M3T1* va *X16H8M3* austenitli po'latlarda amalga oshiriladi. Nanomateriallarning zarracha o'Ichami 20-85 nm ni tashkil etadi.

Polimerlarning nano o'Ichamli zarrachalini olish uchun ultratovushli dispersivani o'ta yuqori chastotali nurlar ta'siri bilan kombinatsiyalangan usuli qo'llanilgan. Bunda makroo'Ichamli mikro kristallik selluloza kukunlari o'ta yuqori chastotali nurlar ta'siri bilan maydalanib, keyinchalik hosil bo'lgan mahsulotni ultratovush bilan suyuq fazada dispergasiya qilishga asoslangan. Natijada stabil gel hosil qiluvchi xususiyatlarga ega bo'lgan kukunlar olingan.

<sup>5</sup>*subchegara* - [subboundary] - yo'nalish jihatidan uochalik katta bo'lmagan farqlarga ega subzarrachalar - kristallitlar orasidagi chegaradir, bunday chegaralar kichik burchakli chegaralar deb ham yuritiladi (yo'nalish burchagi <10 °). *Subchegara* dislokatsiyalarning silliq to'planishi bilan hosil bo'ladi.

Matiriallarning strukturasi nano'lohamlargacha maydalashga tsiklik aylanishlar usuli orqali ham erishish mumkin. Usul materialni past haroratgacha bir necha marta sovutishdan (masalan, suyuq azot bilan) va keyinchalik  $(0,4+0,5)T_{\text{suyuqlanish}}$  haroratgacha sekin-asta isitishdan iborat. Tadqiqotlar, tsiklik issiqlik bilan ishlov berish jarayonida metastabil austenit fazalarda  $H32$  va  $H2XT1$  qotishmalarida to'g'ri va teskari  $\alpha$ - $\gamma$ - $\alpha$  martensitik aylanishlar sodir bo'lishini ko'rsatdi, va har bir aylanisha boshlang'ich zarrachalarda kristallitlarning ko'pgina disorientatsiyalari paydo bo'lishiga olib keladi. Bunda 10-20 nm gacha maydalashga erishiladi.

Nanomateriallarni olishning yana bir usulini ishlab chiqishda nostexiometrik birikmalarni tartiblashdan foydalanilgan. Birinchi marta nostexiometrik birikmalarni atom-vakansiyalangan tartiblash yordamida nanostrukturalarni yaratish  $VC_{0,87}$  vanadiy karbidida qo'llanilgan. Bu karbid juda kuchli nostexiometrik birikma bo'lib, u tartibsiz holatda nometall pastki qatlamda<sup>6</sup> 50% gacha struktur bo'shliqlarni o'z ichiga oladi. Haroratning pasayishi bilan, yuqori haroratli panjara beqaror bo'lib qoladi va nostexiometrik materialda fazali o'tish (tartibsizdan- tartibliga) sodir bo'ladi. Bu murakkab uststrukturali (yuqori strukturali) tartiblangan fazalarni shakllanishiga olib keladi. Agar u birinchi darajali fazali o'tish bo'lsa - *tartibidan-tartibsizga* fazali o'tish kuzatiladi va u hajmning birdan sakrab o'zgarishi bilan boradi. Boshqa tomondan, tartiblanish jarayoni diffuziondir va shuning uchun u bir zumda tez sodir bo'lmaydi, balki ma'lum vaqt ichida kechadi: masalan, karbidlar uchun - bir necha o'n daqiqalarda kechadi. Agar sovutish tezda amalga oshirilsa, tartilash jarayoni tugashiga ulgurmasdan qoladi va material metastabil tartibsiz holatda qoladi. Tartibsiz va tartiblangan fazalarning panjara parametrlari turlicha bo'lganligi sababli, materialda kuchlanishlar paydo bo'ladi. Natijada vaqt o'tishi bilan tartibsiz va tartiblangan fazalar orasidagi chegaralar bo'ylab kristallarning yorilishi bo'ladi. Tartiblangan fazaning kristalit o'lohamlarini nazorat qilish orqali nostexiometrik birikmalarning nanokukunlarini olish mumkin.

<sup>6</sup> *pastki qatlam* - panjara tagligi ma'nosida - [sub-lattice] - tartiblangan sistemalarda ma'lum turdagi atomlar egallagan panjara tugunlari to'plami. Ikki komponentli qotishmaing tartibli strukturasi har xil turdagi atomlardan tashkil topgan ikkita aralashmali *pastki taglik* deb hisoblash mumkin.

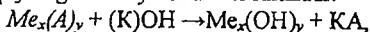
Ushbu usuldan vanadiy karbid  $VC_{0,87}$  ning nanokukunlari olingan. Bunda kristallitlar diametri 400-600 nm va qalinligi 15-20 nm bo'lgan notekis barglar shakliga ega bo'lgan.

### 2.3. Nano o'lchovli materiallarni olishning kimyoviy usullari

Nanozarrachalarni kimyoviy reaksiyalar yordamida sintez qilish usullari juda xilma-xildir. Nano o'lchovli materiallarni olishning kimyoviy usullarini uch guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruh, kimyoviy o'zgarishlar paytida dispersiya sodir bo'ladigan usullarni o'z ichiga oladi. Ikkinchi guruhga elektrokimyoviy reaksiyalarning turli xil variantlariga asoslangan usullar kiradi. Uchinchi guruhga ma'lum darajada kimyoviy va fizikaviy o'zgarishlarni birlashtiradigan usullar kiradi.

#### 2.3.1. Nanomateriallarni kimyoviy reaksiyalarni qo'llash usulida olish

Kimyoviy reaksiyalarni qo'llab nanomateriallarni olishda cho'ktirish usullari juda keng qo'llaniladi. Cho'ktirish usuli metal gidroksidlarini ularning tuzlarining eritmalaridan cho'ktiruvchilar bilan cho'ktirishdir. Cho'ktiruvchi sifatida gidroksidlarining eritmali ishlatiladi, masalan,  $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$  va boshqalar. Umumiy holda, jarayon quyidagi reaksiya bilan ifodalanadi:



bu yerda

A — anioni:  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ;

K — kationlar:  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ;

x, y — koeffitsiyentlar.

Eritmaning pH qiymatini va haroratini nazorat qilish orqali nanomateriallarni olish uchun optimal cho'ktirish sharoitlarini yaratish mumkin. Bunda yuqori kristallanish darajalariga erishiladi va tegishli ravishda yuqori dispersli gidroksid hosil bo'ladi. Olingan cho'kma yuviladi, quritiladi, toblanadi va zarurat bo'lsa qaytarilish reyaksiyasi o'tkaziladi.

Ushbu usul bilan olingan metall nanokukunlari 10 dan 150 nm gacha zarracha o'lchamiga ega bo'ladi. Cho'kma jarayonining

parametrlarini o'zgartirib, zarracha o'lchamini o'zgartirish, shuningdek, sferik, ignasimon, tangachasimon, tartibsiz shakldagi kukunlarni olish mumkin.

Kompleks metall gidroksidi birikmalarini sintez qilish uchun birgalikda cho'ktirish usuli qo'llaniladi. Bunda reaksiya idishiga bir vaqtning o'zida har xil idishlardan cho'ktiruvchi va metall tuzlarining aralashma eritmasi beriladi. Kimyoviy reaksiya -doimiy aralashtirish va agar kerak bo'lsa isitish bilan kechadi:



bu yerda A – anionlar; Me', Me''– turli metallar va metall gidroksidi kationlari;

a, b, c, d – koeffitsiyentlar.

Keyinchalik, cho'ktirish usuli singari, kukun erigan anionlardan yaxshilab yuviladi, quritiladi, so'ngra termik parchalanish va (yoki) qaytariladi. Ushbu usul kationlarning ma'lum bir nisbati bilan murakkab kislorodli birikmalarni olishga imkon beradi. Bu esa yakuniy mahsulotda metallarning bir-biridagi eruvchanligini oshiradi.

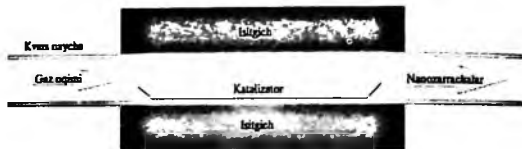
Ushbu usulga aralashmaydigan eritmalar natijasida hosil bo'lgan emulsiyalardagi cho'ktirishni kiritish mumkin. Shunday qilib, organik molekulalar bilan qoplangan nanozarralarni olish mumkin. Masalan, qobiqli  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanozarralarini sintezi uchun  $\text{FeCl}_2$  ning 0,01 mol/l konsentratsiyali suvli eritmasi, natriy dodesilbenzol sulfanat va benzol ishlatilgan. Emulsiya suyuqlikni kuchli aralashtirish yo'li bilan olinadi. Organik muhitda temir birikmalarini cho'ktirish uchun  $\text{NaOH}$  qo'shiladi. Organik molekulalar qatlami bilan qoplangan  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zarrachalarining o'rtacha o'lchami 2,1 nmga teng.

Cho'ktirish va birgalikda cho'ktirish yo'li bilan oksidlar, metallar va metall-oksidli kukunlar; ularga asoslangan kompozitsiyalar, ferritlar va tuzlar (masalan,  $\text{BaTiO}_3$ )dan turli xil shakldagi, kimyoviy va fazaviy tarkibli, dispersiya va o'lchami bo'yicha taqsimlashi turlicha bo'lgan nanozarrachalar olinishi mumkin. Bundan tashqari, ushbu usullar bilan sintez qilingan materiallar-yuqori kimyoviy bir jinslilik va reaksiyon qobiliyat bilan ajralib turadi.

Nanomateriallarni olishda bug'dan kimyoviy cho'ktirish (o'tqazish) usuli ham keng qo'llaniladi. Uglerodli nanonaychalar

olishning bu qulay va ommabop turi uglerodli gazni issiq metall katalizator yuzasiga termokimyoviy cho'ktirishga (o'tqazishga) asoslangan. Bu usul uglevodorodlarni katalitik parchalash usuli degan nomni ham oldi.

Uglerodli gaz aralashmasi (odatda atsetilen  $C_2H_2$  yoki metanning  $CH_4$  azot bilan aralashmasi) 700-1000°C temperaturadagi pechkaga kiritilgan kvarts naycha orqali o'tkaziladi. Kvarts naycha ichida sopoldan qilingan idishchada metall kukunidan qilingan katalizator joylashgan.



2.19-rasm. Fulleren va nanonaychalarni bug'dan kimyoviy cho'ktirish yo'li bilan oluvchi qurilma sxemasi

Gaz atomlarining metall atomlari bilan kimyoviy reaksiyaga kirishi natijasida uglevodorodning parchalanishi katalizator sirtida ichki diametri 10 nm gacha va uzunligi bir necha o'n mikron bo'lgan fulleren va nanonaychalarning hosil bo'lishiga olib keladi. Nanonaychaning geometrik o'lchamlari katta darajada jarayon borishi shartlariga (vaqti, temperaturasi, bosimi va bufer gazining turi va h.k), hamda katalizatorning dispersiyalanish darajasi va naviga bog'liq.

Nanonaycha va fullerenlarni bug'dan kimyoviy cho'ktirish (o'tqazish) usulida olish, oxirgi vaqtda shiddat bilan rivojlanmoqda, chunki bu usul na'muna» sirtida juda ko'p bir xil nanonaychalarni olish imkonini beradi. Bu esa nanonaycha va fullerenlarni katta miqyosda olish yo'llarini ochadi va ular asosida turli nanomahsulotlar ishlab chiqaruvchi yirik sanoat yaratishni tahninlaydi.

Fulleren va uglerodli nanonaychalarni bug'dan kimyoviy cho'ktirish orqali olishning barcha usullarida bayon qilinishicha, oxirgi materialda amorf grafit, ya'ni qurum, katalizatorlar bilan olinganda esa metallar zarralari hosil bo'ladi. Olingan mahsulot tozaligini oshirish uchun, turli tozalov usullari qo'llaniladi-mexanik usullar (elash, ultratovush bilan ishlov berish, sentrifuga) va kimyoviy usullar

(kimyoviy faol moddada yuvib tozalash. isitish va boshqa) qo'llaniladi. Bugungi kunda fullerenlar va nanonaychalami amalda (bir necha litrgacha) barcha uglerodli gazlardan (masalan, oddiy tabiiy gazdan) mikroskopik miqdorda olish mumkin.

Olimlar yanada tejamkor usulni topishga, ya'ni ulami ommaviy bo'lmasa-da kirishmalar miqdorini minimal miqdorga kamaytirishga urunmoqdalar. Aytish kerakki, nanostrukturalarni bu olish usuli ularning sifatini ta'minlashda juda muhim rol o'ynaydi. U faqatgina nanostruktura xossalarigagina emas, balki uning yashash vaqtiga ham, ya'ni o'z xossalarini saqlab tura olish davriga ham ta'sir ko'rsatadi. Bu muddat tugagach nanozarra yoki oksidlanib qoladi, yoki mikrozarra aylanib, ixcham modda xossalariga ega bo'lib qoladi.

Nanokukunlarni olishning geterofazali ta'sir o'tkazish usuli – qattiq fazali kationlarni yoki anionlarni – ularni atrofda o'rab turgan suyuq muhitning ionlari bilan almashtirishga asoslangan. Ushbu usul kompozitsion zarralarni, xususan, boshqa materialning qatlami bilan qoplangan boshqa bir materialning nanozarralarini olish uchun ishlatiladi. Masalan, *PbS* qatlami bilan qoplangan *CdS* nanozarrachalari kadmiy ionlarini qo'rg'oshin ionlariga qisman almashtirish orqali olingan. Buning uchun polivinilpirrolidon bilan stabillashgan *CdS* nanozarralari  $Pb^{2+}$  kationlarini ushlagan eritmaga joylashtiriladi.  $Pb^{2+}$  konsentratsiyasiga va reaksiya vaqtiga qarab kadmiyning bir qismini yoki barchasini qo'rg'oshin bilan almashtirish mumkin. 6 nm o'lchamdagi *CdS* nanozarralari uchun ularni *PbS* ga to'liq o'zgartirish jarayoni 2 soat ichida yakunlangan.

Qattiq metall tuzi gidroksid eritmasi bilan o'zaro ta'sirlashtirilsa, ushbu usul zarracha o'lchami 10-100 nm bo'lgan turli xil metall kukunlarini olishga imkon beradi. Masalan, ushbu usulda olingan *Ni* nanokukunlarining zarracha o'lchami 20 nm ga teng. Bu usulda olingan metall nanozarralarning shakli dastlabki qattiq tuzlarning kristallari morfologiyasi bilan aniqlanadi.

Nanozarrachalarni olish uchun qo'llaniladigan zol-gel usuli eng ommaviy kimyoviy usul hisoblanadi. Zol-gel usuli bilan, dastlab, temir kukunini olingan. Zol-gel usuli erimaydigan metall birikmalarini suvli eritmalaridan jel shaklida cho'ktirishdan va keyinchalik ularni qaytarishdan iborat. Jarayon davomida mahsulot kimyoviy tozalanadi. Masalan, olingan kukunda Fe miqdori 98,5-99,5% ni tashkil qiladi.

Dastlabki modda sifatida temir tuzlari va metallurgiya ishlab chiqarish chiqindilari (metall qoldiqlari yoki zaharlangan eritmalar) ishlatiladi. Ikkilamchi xom ashyodan foydalanish sof va nisbatan arzon temir nanokukunlarni ishlab chiqarishga imkon beradi.

Ushbu usul yordamida nanoholatgagi boshqa sinf materiallarini ham olish mumkin, masalan: oksidli keramika, qotishmalar, metall tuzlari. Zol-gel usulida avval zol olinadi, keyinchalik zol quritilb gelga aylantiriladi. Quritgandan gel to'g'ridan-to'g'ri plyonkalar yoki monolitik mahsulotlarni olish uchun ishlatilishi mumkin. Geldan keramika ishlab chiqarish texnologiyalarida biriktiruvchi sifatida foydalanish juda samarali bo'lib, bu nafaqat shakllantirishni yengillashtradi, balki toblash haroratini ham pasaytiradi. Ko'pincha bu usulda geldan nanokukunlar olinadi.

O'z navbatida, kuchsiz asoslarning ( $SiCl_4$ ,  $TiCl_4$ ) tuzlarini gidroliz qilib, zol olish mumkin. Masalan, titan oksidi nanokukunlari titanil sulfatni gidroliz qilib olingan. Nanozarrachalarning atrof-muhit bilan o'zaro ta'sirini to'xtatish uchun suvni organik muhit bilan almashtirish mumkin.

Polivinil spirtli geli matritsada suvda eriydigan tuzlarning tarqaladigan usuli, zol-gel usulining bir varianti hisoblanadi. Bunda, oxirgi bosqich-toblash-tuzlarning parchalanishiga va tegishli oksidlarning kserozollari hosil bo'lishiga olib keladi.

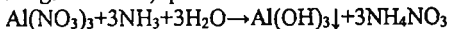
*Kserogel (yunoncha xeros so'zidan olingan bo'lib-quritish, quritilgan gel)- bu juda katta o'ziga xos sirt maydoniga (800 m<sup>2</sup>/gr gacha) ega va yuqori adsorbsion quvvatga ega bo'lgan govakli jismdir.*

Bu yerda nanozarralar atrofida polimer himoya qatlamini hosil qilish jarayoni amalga oshiriladi, bu ularning o'lchamlari va xossalarini saqlashga yordam beradi.

Metall oksidlar yoki kamdan-kam hollarda metall sulfidlarga asoslangan maxsus tayyorlangan kolloid eritmalaridan noorganik nanomateriallarni sintez qilish usullari keng qo'llaniladi. Birinchi marta bu usul Ebelman tomonidan 1846-yilda silikagelini olish uchun ishlatilgan va shu vaqtdan boshlab oddiy va murakkab oksidlarni tayyorlash uchun tobora keng qo'llanilmoqda. Bu usulda kolloid eritmada tarkibiy qismlarning nisbati ko'pincha erkin o'zgarishi mumkin; bunda past eruvchanlik to'siq bo'lmaydi, chunki kolloid sistemalar uchun "eruvchanlik" tushunchasining o'zi qat'iy ma'noda

qo'llanilmaydi. Bundan tashqari, kolloid sistema juda kichik zarrachalardan (10-100Å) iborat bo'lib, ular quritilganda fazada turlicha taqsimlanadi va shu bilan turli xil xususiyatlarga ega materiallar olinishi mumkin. Masalan, oksidning kolloid eritmasi qatlamini yupqa organik plyonkaga surib, keyin quritib, plyonkani kislorodda yoqsangiz, suyuqliklarni tozalash uchun filtrlash (masalan, ichimlik suvi) g'ovakli membrana olasiz. Kolloid eritmani berilgan teshik kattaligiga ega filtrlardan o'tkazib, shu bilan birga uni quritib, tolalarni tayyorlash mumkin. Bunday eritmalarni oddiy quritish natijasida katalizatorlar tayyorlash yoki zich (ba'zan hatto shaffof) keramika buyumlari yoki ko'zoynaklarni olish uchun ishlatiladigan, o'ziga xos yuzasi katta bo'lgan kukunlar hosil bo'ladi. Ushbu usullarning umumiy nomi, yuqorida aytilganidek, zol-gel texnologiyasi deyilib, sodir bo'ladigan jarayonlar kolloid eritmada (zol) kolloid cho'kma (gel) ga o'tishiga asoslangan. Gelatsiyani turli yo'llar bilan hosil qilinib, mitsella yoki polimer gellarni vujudga keltirish mumkin. Birinchi holda, cho'ktirish shartlari eritmada mitsella yuzasida qo'sh elektr qavatni zararsizlantiradigan elektrolitlar borligi yoki zarrachalarning birikishi va yopishishi bilan bog'liq fazoviy omillar bilan aniqlanadi (har ikkala jarayon ham mitsella hosil bo'lishiga to'sqinlik qiladi). Ikkinchi holda, polimer zanjirining o'sishi va tarmoqlanishini tartibga soluvchi kimyoviy reaksiyalarning borish sharoiti va tezligi aniqlanadi. Polimer sistemalarida gel uzun zanjirli molekulalardan qurilgan bo'lib, keyinchalik ular asta-sekin o'zaro bog'lanib, zich tarmoqlarni beradi.

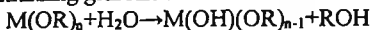
Mitsella gellari vodorod bog'lanishlari yoki elektrostatik o'zaro ta'sir tufayli tarmoqlanib zanjir hosil qiladigan individual kolloid zarralardan iborat bo'ladi. Mitsella eritmaları noorganik tuzlarning eritmalarini asoslar ishtirokida ta'sirlashtirish yo'li bilan tayyorlanadi, so'ngra hosil bo'lgan gidroksidi cho'kmasi peptizatsiya (teskari koagulyatsiya jarayoni va dastlabki kattalikdagi zarrachalarga agregatlar parchalanishi bilan bog'liq; bu holda suyultirilgan elektrolit eritmalarini muhitga kiritiladi) qilinadi.



Murakkab oksid olinadigan bo'lsa, bir nechta metallarning gidroksidlari birgalikda cho'ktiriladi. Polimer gellarini olish uchun eritmada elektrolitlarni yo'qotish zarur, chunki zarralar yuzasida ionlarning adsorbsiyalanishi natijasida qo'sh elektr qavatli qatlam hosil

qiladi va misellarning hosil bo'lishiga, barqarorlashishiga yordam beradi. Gel olishda ko'pincha  $M(OR)_n$  - metall alkogolyatlari gidroliz reaksiyasi (bu yerda R-alkil radikalidir) ishlatiladi, chunki bu reaksiyalardagi yagona qo'shimcha mahsulot juda kuchsiz elektrolitlar bo'lgan spirtlardir. Bu holda gel hosil bo'lish jarayoni quyidagi bosqichlardan iborat bo'ladi.

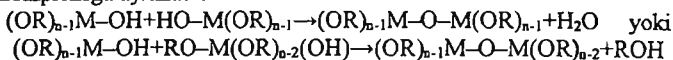
1) Alkogolatlarning gidrolizi:



Gidrolizga bir qator omillar ta'sir qiladi: alkil guruhining tabiati, erituvchi tabiati, alkogolatlarning eritmadagi konsentratsiyasi, harorat, jarayonni katalizlaydigan kislota va asoslarning mavjudligi.

2) Kondensatsiya.

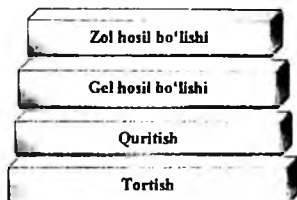
Ushbu jarayon davomida suv yoki alkogol molekulari sistemadan chiqariladi va metall-kislorod bog'lari hosil bo'ladi. Bitta metall atomini o'z ichiga olgan monoyadroli kompleks esa kislorod ko'prigi orqali bog'langan ikkita metall atomini o'z ichiga olgan ikki yadroli kompleksga aylanadi:



Bunday holda, metall atomlari bir xil (agar oddiy oksid sintez qilinsa) va har xil (murakkab oksid sintezi holatida) bo'lishi mumkin. Polimer gel hosil qiluvchi noorganik molekularlar yuqori aktivlikka ega. Agar jarayonda katalizator sifatida kislotalar va ishqorlar ishlatilsa, u holda uch o'lchovli tarmoqlar hosil bo'lishi bilan polimer zanjirlarini o'zaro bog'lash mumkin. Gel nihoyat oksidli materialga aylanishi uchun uni qayta ishlashning bir necha bosqichlaridan o'tishi kerak. Ulardan birinchisi "qarish", ya'ni vaqt o'tishi bilan sodir bo'lgan o'zgarishdir. Bu muqarrar, chunki kolloid *cho'kma-gel* sistemasi muvozanatli emas. Shundan so'ng shakllantirish, quritish, issiqlik bilan ishlov berish jarayoni olib boriladi. Ushbu jarayonlarning qanday amalga oshirilishiga qarab, kukun, tolalar, plyonkalar va briketlar shaklida nanomateriallarni olish mumkin. Tolalar va nanoplyonkalarni olish uchun polimer gel ishlatiladi. Agar tolalarni olish zarur bo'lsa, u (gel) filtrlardan majburan o'tkaziladi va bir vaqtning o'zida quritiladi, natijada erituvchidan ajratib olinadi. Qoplamlarni (plyonkalarni) olish uchun qattiq tashuvchining yuzasiga polimer geli surtiladi va quritiladi. Agar polimer geli oddiygina xona haroratida quritilsa, u holda

erituvchining chiqarilishi kapillyar bosim kuchlarining paydo bo'lishiga va ustunligiga olib keladi, bu esa o'z navbatida, unda bosim paydo bo'lishi natijasida gelning uch o'lchovli tuzilishini deformatsiyasiga olib keladi. Buning natijasida shishasimon yoki kompakt mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin. Agar erituvchi geldan kritik (avtoklavda) ustidagi harorat va bosimda chiqarilsa, kapillyar bosim minimallashtiriladi; bu holda aerogel hosil bo'ladi - amorf modda, masalan, yuqori ichki sirt maydoni, past zichlik va past elektr o'tkazuvchanligi kabi ba'zi bir noyob xususiyatlarni namoyish etadi. Shunday qilib, usul sxemasi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

Sxema 2.1



Ushbu usul yordamida nafaqat oddiy, balki murakkab oksidlar, masalan, o'lchami  $1\mu\text{m}$  dan kam bo'lgan  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  lar va o'lchamlari  $10\text{--}100\text{nm}$  bo'lgan kamyob yer metallarining molibdatlari olingan.



2.20-rasm. Nanozarrachalarning PEM tasvirlari: a)  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ; b)  $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Cho'kma usullarining afzalliklari quyidagilarni o'z ichiga oladi:

- uskunalar dizaynining soddaligi, samaradorligi;
  - ishlab chiqarish jarayonida olinuvchi kukunlarni xossalarini nazorat qilish imkoniyati;
  - komponentlarning bir xil taqsimlanishiga ega ikki va uch kompozitsiyalar olish imkoniyati;
  - yakuniy mahsulotning yuqori tozaligi.
- Biroq, cho'k tirish usullari bir qator kamchiliklarga ham ega:
- jarayonning ko'p bosqichliligi;
  - gel cho'kindisida mahsulotning bir qismi yo'qolishi;
  - mahsuldorlikning pastligi.

Cho'k tirish usullarining eng qiyin va ko'p vaqt talab qiladigan bosqichi bu cho'kindilarni yuvish va filtrlash protsedurasidir. Ushbu muammoni bartaraf etish uchun erituvchini bug'latish usullari ishlab chiqildi. Ushbu jarayonlarning mohiyati eritmani mayda tomchilar shaklida purkash va yuqori tezlikda ulardan erituvchini chiqarib yuborishdan iborat. Sovutish muhitining harorati pasaytirilganda, hosil bo'lgan zarrachalarning hajmi ham kichrayadi, lekin bir xilda monoton emas. 233-243 K oralig'ida haroratning pasayishi bilan avval zarrachalar o'lchamining keskin (taxminan 100 nm gacha) pasayish kuzatiladi, haroratning keyingi pasayishi zarrachalar o'lchamiga sezilarsiz ta'sir qiladi. Bunda muzlash tezligi 5-8 mm/sekund ga teng. Sovutish tezligi oshgani sayin, zarrachalarning o'lcham bo'yicha taqsimoti tobora torayib boradi. Sovutish tezligi 30-59 K/sekund ga yetganda sistema monodispersga bo'ladi. Nazariyaga ko'ra, kriokimyoviy usul bilan 0,5-5 nm o'lchamdagi nanozarrachalarni olish mumkin.

Erituvchini bug'latishning bir necha usullari ishlab chiqilgan. Ulardan biri kriogen texnologiyasidir. Usul kerakli tarkibdagi eritmani tayyorlashdan va uni kriogen muhitli kameraga purkab, tezda muzlatishdan iborat bo'lib, bunda kamera, masalan, suyuq azot bilan to'ldiriladi. Keyingi bosqichda gaz muhitining bosimi – dispers sistemaning muvozanatning uchlanchi nuqtasidan past qiymatigacha tushiriladi, harorat esa–erituvchini haydash (sublimatsiya orqali) uchun ko'tariladi. Natijada, ingichka g'ovakli granulalardan tashkil topgan mahsulot olinadi. Ularni keyingi qayta ishlash esa oxirgi kukunning ishlatish maqsadiga bog'liq. Granulalarni havoda toblash orqali oksidlarni olish mumkin; qaytarilish natijasida -metallarning kukunlari,

masalan,  $Cu$ ,  $W$  va ularning qotishmalarini olish mumkin; selektiv qaytarilish bilan - oksidlar va metallarning aralashmasi, masalan,  $Cu-ThO_2$  olinadi.

Kriogen texnologiyaning kriokimyoviy kondensatsiya usuli ham qo'llaniladi. Kriokimyoviy kondensatsiya-bu inert matritsada past haroratlarda metall atomlari va metall birikmalarining kondensatsiyasi jarayonida nanozarralarni ishlab chiqarishning intensiv rivojlanayotgan usuli. Radiochastotali impulslar bilan metallarning tez qizishi metallning bug'lanishiga olib keladi va metallning bug' bosimi yetarlicha yuqori bo'ladi. Reaktor kriogen suyuqlik (suyuq azot yoki argon) bilan kameraga ulangan. To'yingan metall bug'ining tez sovishi tufayli nanozarrachalar hosil bo'ladi. Kondensatlanish zonasida nanozarrachalarning yadrosi, o'sishi va birlashishi sodir bo'ladi, bu katta harorat gradyenti bilan ta'minlanadi (odatda metall yuzasida 2200 K dan kriogen muhitda 77 K gacha). Metall bug'larning tez sovutish darajasi yuqori yadrolash tezligiga va mayda zarrachalarning paydo bo'lishiga olib keladi. Ushbu usul zarracha kattaligi o'nlab nanometr bo'lgan, masalan  $Cu-25$  nm,  $Al-70$  nm bo'lgan ko'plab metallarning nanokunkunlarini olish uchun ishlatilgan.

Nanozarrachalarni sublimasiyali quritish bilan ham olish mumkin. Sublimasiyali quritish usulining mohiyati metall tuzning suvli eritmasini sovutilgan organik suyuqlikka purkashdan iborat. Bunda, metall tuzning suvli eritmasining darhol muzlashi amalga oshiriladi. Keyin, past haroratlarda va pasaytirilgan bosim ostida cho'kindidan suv sublimatsiya yo'li bilan olinadi. Yakuniy mahsulot-termik parchalanishdan so'ng olinadi. Ushbu jarayon natijasida nanomateriallarning yuqori sirt maydoni hosil bo'ladi. Ushbu usul bilan yoqilg'i elementlarida qo'llaniladigan litiy bilan legirlangan nikel nanooksidi olinadi.

Bug'lanishli termik parchalanish usulida metall tuzning eritmasi yuqori haroratli muhit atmosferasiga sepiladi. Ushbu jarayon erituvchining bug'lanishiga va termik parchalanishiga olib keladi. Yonish paytida ajralib chiqadigan issiqlikni ishlatish maqsadida erituvchi sifatida yonuvchan moddalar (masalan spirtlar) ishlatiladi. Usul yuqori sifatli keramika ishlab chiqarishda ishlatiladigan ferritlar va oksidlarning murakkab tarkibidagi nanokunkunlarni bir bosqichda olish imkonini beradi.

Erituvchini bug'latish usullari metall va turli xil birikmalarning juda kichik zarracha o'lchamli va yuqori yuzaga ega nanokukunlarini olishga imkon beradi.

Biroq, ularning umumiy kamchiliklari murakkab uskunalar va ommaviy maxsus muhitni tanlash ehtiyojidir.

Nanozarrachalarni qaytarish usuli bilan ham olish mumkin. Nomidan ko'rinib turibdiki, qaytarish usullari-nanomaterialni, ko'pincha metall nanomateriallarni, tarkibida kislorod ushlovchi birikmalaridan qaytarish orqali olishdan iborat. Qaytarish jarayoni ham-metall nanokukunlarilarni boshqa usul bilan olishning yakuniy bosqichi bo'lishi mumkin.

Nanomateriallarni olishning eng keng tarqalgan va tejamkor usullaridan biri bu oksidlarni va boshqa qattiq metall birikmalarini qaytarishdir. Qaytaruvchi moddalar sifatida gazlar-vodorod, uglerod monoksidi, konvertatsiya qilingan tabiiy gaz; qattiq qaytaruvchi moddalar- uglerod (koks, qorakuya), metallar (natriy, kaliy), metall gidridlar ishlatiladi. Dastlabki xom ashyo sifatida oksidlar, gidroksidlar, metallarning boshqa kimyoviy birikmalari, rudalar va tegishli ishlov berishdan (boyitish, aralashmalarni olib tashlash va boshqalar) keyingi konsentratlar, metallurgiya ishlab chiqarishining chiqindilari va ikkilamchi yon mahsulotlari iqo'llanilishi mumkin.

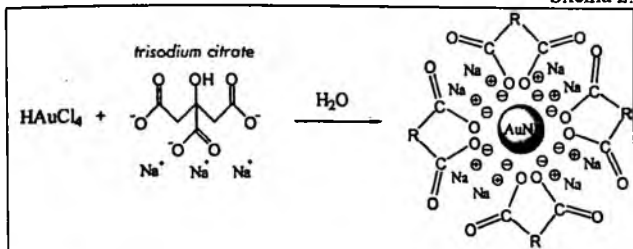
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yordamida nanozarrachalarni sintezlash-kimyoviy qaytaruvchilar yordamida nanozarrachalarning olishini turli kimyoviy reaksiyalarga asoslangan. Bu usulda ko'pincha metallarning nanozarrachalari olinadi. Qaytaruvchilar olinadigan metall nanozarrachasi turiga va jarayon o'tkazadigan sharoitga qarab tanlanadi. Qaytaruvchilar sifatida askorbin kislotasi (yoki tuzlari), glyukoza, chumoli aldegid va kislotasi, gidrazin (yoki tuzlari),  $NaBH_4$ ,  $NaAlH_4$ ,  $LiBH_4$ ,  $LiAlH_4$  (boshqa gidridlar), natriy stirat, natriy gipofosfit kabilar ishlatilishi mumkin.

Nanozarrachalar sintezlash jarayonida hosil bo'layotgan zarrachalarni o'lchamlarini nazorat qilish uchun reaksiya borayotgan muhit harorati, pH ko'rsatgichini, reagentlar konsentratsiyasiga e'tibor qarata-tish zarur.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yordamida nanozarrachalar sintezlashning bir necha usullari mavjud.

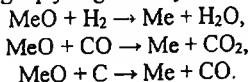
**J.Turkevich usuli.** Ushbu oddiy usulni J.Turkevich va uning hamkasblari kashfiyotchilari hisoblanadi. 1951-yilda va 1970-yillarda bu usul yanada G.Frens tomonidan takomillashtirilgan. Ushbu usul yordamida o'rtacha 10-20 nm diametrli monodispers sferik oltin nanozarrachalarni hosil qilish mumkin. Kattaroq zarralar ham hosil bo'lishi mumkin, ammo monodisperslik va shakli bir xil bo'lish holatlari ko'proq kuzatiladi. Bu usulda qaynoq tetraaxloroaurat kislotasi *natriy sitrat* eritmasi bilan ta'sirlashtirilib, oltin nanozarrachalari hosil qilinadi.

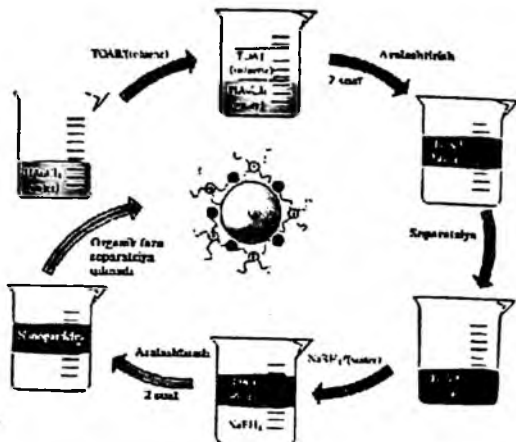
Sxema 2.2



**Brust-Schiffrin usuli.** Ushbu usul 1990-yillarning boshlarida Brust va Schiffrin tomonidan kashf etilgan, va odatda suv bilan aralashmaydigan (toluen kabi) organik suyuqliklarda oltin nanozarralarni olish uchun ishlatiladi. Buning uchun tetraaxloroaurat kislotasi eritmasiga tetraoktilammoniy bromid (TOAB) eritmasi qo'shiladi va o'z navbatida anti-koagulyant va qaytaruvchi vosita sifatida toluol va natriy borogidrid qo'shib reaksiya jarayoni olib boriladi. Bunda oltin nanozarrachalari 5-6 nm o'lchamlarda hosil bo'ladi. Jarayonda  $\text{NaBH}_4$  qamaytiruvchi, TOAB esa fazali uzatish katalizatori va stabillovchi vosita vazifasida qatnashadi.

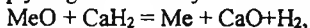
**Metall oksidlarining gazlar ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) va uglerod bilan o'zaro ta'siri** natijasida metallar olinadi: *Fe, W, Ni, Re, Mo, Cu, Co*. Ushbu qaytarilish jarayonlariga quyidagi reaksiyalar mos keladi:





2.21-rasm. Brust-Schiffman usulida oltin nanozarrachalarini sintezlash

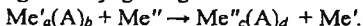
*Zr, Ta, Hf, Cr, Nb* nanokukunlarini olish uchun qaytaruvchi moddalar sifatida gidridlarni qo'llash mumkin. Bunday holda, kimyoviy reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



bu yerda *MeO* – metall oksidi.

Yuqori toza nanomaterialni olish uchun tarkibida yot aralashmalarni kam miqdorini olgan reagentlardan foydalanish kerak, chunki oxirgi mahsulotning tozaligi ko'p jihatdan dastlabki xom ashyo va qaytaruvchi moddalarning tozaligiga bog'liq.

*Pt, Ag, Cu, Zn, Co, Ni, Fe, Mo, Cr* mettollotermiya usuli bilan olinadi. Qaytarilish jarayoni naftalin ishtirokida suvsiz muhitda amalga oshiriladi va quyidagi reaksiyaga to'g'ri keladi:



*Au, Ag, Pt* uchun ushbu usul bilan olingan zarrachalarning o'rtacha diametri 10 nm, boshqa metallar uchun taxminan 30 nmni tashkil qiladi. Zarrachalarning o'lchami bo'yicha taqsimoti tor doiraga ega. Olingan

kukunlar pirofordir<sup>7</sup>, shuning uchun ularni himoya qilish uchun maxsus choralar ko'rish kerak.

Metallarni eritmalaridan kimyoviy qavtarish ularning tuzli eritmalaridan metall ionlarini qaytarib olishdan iborat. Qaytaruvchi sifatida  $H_2$ ,  $CO$ , gidrazin, gipofosfit, formaldegid va boshqa qaytaruvchi moddalar qo'llanilishi mumkin.

Agar kamaytiruvchi vosita sifatida vodorod gazi yoki uglerod monooksidi qo'llanilsa, jarayon yuqori haroratlarda ( $200\text{ }^\circ\text{C}$  atrofida) va yuqori bosimlarda (5 MPa dan yuqori) avtoklavlarda amalga oshiriladi. Bu holda boshlang'ich xom ashyo sifatida tegishli metallarning sulfat yoki ammoniy tuzlari eritmaları qo'llaniladi. Ushbu usul yordamida *Cu*, *Ni*, *Co*, *Ag* kukunlari va ularga asoslangan kompozitsiyalar olingan.

Kuchli qaytaruvchi moddalar: gidrazin, gipofosfit, formaldegid va boshqalar yordamida metall nanokukunlarni tuz eritmalaridan olish imkoniyati mavjud. Ushbu usul yordamida sferik shakldagi o'lchamlari 5 nm dan kichik bo'lgan *Fe*, *Ni*, *Ag*, *Cu* kukunlari va ularga asoslangan kompozitsiyalar olingan.

Metall va qotishmalarning nanokukunlarini olishga ularning yuqori reaktiv qobiliyati va ba'zi hollarda piroforligi sezilarli darajada to'sqinlik qiladi. Nanozarrachalarni tashuvchilarda olish materialning reaktiv qobiliyatini pasaytirishning mumkin bo'lgan usullaridan biridir. Metall tuzlari eritmaları bilan shindirilgan aktiv ko'mirdan *tashuvchi* sifatida foydalanish mumkin. Ikki komponentli sistemani olishda dastlabki moddalarni ikki usul bilan kiritish mumkin: eritmalar aralashmasini singdirish bilan va turli xil tuzlarning eritmaları ketma-ket singdirish bilan. Ushbu usulda 1073 K harorat oralig'ida qaytaruvchan toblanishdan keyin *Fe-Ni* va *Fe-Co* qotishmalari olingan. Agar qaytarish jarayoni harorati pastroq bo'lsa, sof metall fazalari hosil bo'ladi. Olingan kukunlarning zarracha o'lchami 10 dan 300 nm gacha.

Qaytarish usullarining afzalliklari quyidagiqobiliyatlar bilan belgilanadi:

- tarkibiy qismi 0 dan 100% gacha bo'lgan qotishmalar kukunlarini olish;

<sup>7</sup> *piroforlik* (eski yunoncha  $\mu\pi\rho$  "o'lov, issiqlik" +  $\varphi\omega\rho\varsigma$  "olib yurish") - bu moddalarning havo bilan ta'sirida o'z-o'zidan yonish qobiliyatidir.

- gomogen mahsulotni (qattiq eritma va kimyoviy birikma) ham va geterogen sistemani ham olish;

- arzon xom ashyodan foydalanish, tejamkorlik.

Qaytarilish usullarining kamchiliklari:

- metallarni turli xil qaytaruvchilarga aktivligi bo'yicha cheklashlar;

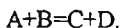
- nanomateriallarning qaytaruvchilar bilan ifloslanishi.

**Gaz-fazali kimyoviy reaktivlar** usuli oson uchuvchan birikmalar bug'lari atmosferasida yuzaga keladigan kimyoviy ta'sir o'tkazish jarayonida nanomateriallarni sintez qilishga asoslangan. Nanomateriallarni olish bilan bog'liq gaz fazali kimyoviy reaksiyalarni quyidagilarga ajratish mumkin:

- bitta dastlabki kimyoviy birikma ishtirokida sodir bo'ladigan parchalanish reaksiyalariga:



- ikki yoki undan ortiq kimyoviy birikmalar orasida sodir bo'ladigan reaksiyalar:



Birinchi turdagi kimyoviy reaksiyalarni qo'llash uchun zaruriy shart – bu oxirgi mahsulotning barcha elementlarini o'z ichiga olgan tegishli kimyoviy birikmaning mavjudligi. Ular juda kam uchraydi. Shuning uchun gaz-fazali reaksiyalarning ikkinchi turi ko'proq tarqalgan.

Gaz-fazali kimyoviy reaksiya olib borish uchun boshlang'ich materiallar juda oson uchuvchan bo'lishi kerak. Boshlang'ich birikmalar sifatida galogenidlar, ayniqsa, metall xloridlari,  $MO_nCl_m$  metall oksixloridlari,  $M(OR)_n$  alkooksidlar,  $M(R)_n$  alkil birikmalari, shuningdek, metall bug'lari va boshqalar ishlatiladi.

Ushbu usul bilan sintez qilingan nanomateriallarning xossalari ko'p jihatdan uskunalarning konstruktiv xususiyatlariga: reaksiya idishining turi, isitish usuli, sistemadagi harorat gradyani, reaksiya gaz aralashmasining harorati va uni reaksiya idishiga kiritish usuliga bog'liq.

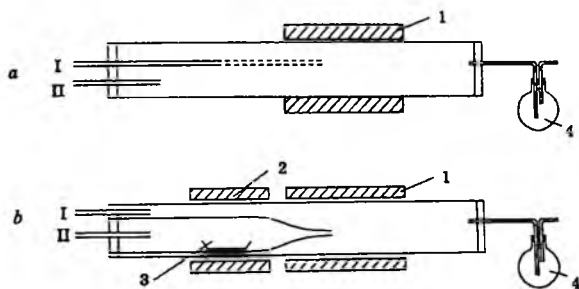
Gaz-fazali reaksiyalar usuli yordamida bir qator moddalar olingan, ularning boshqa usullar bilan to'g'ridan-to'g'ri sintezi muhim qiyinchiliklar bilan bog'liq, ya'ni: bor, gaz kuyasi, metallar, qotishmalar, nitridlar, karbidlar, silisidlar, sulfidlar bularga misol bo'la oladi.

Yakuniy mahsulot, reaksiya sharoitlariga (harorat, reagentlarni kiritish tezligi, kondensatsiya sharoitlari) qarab, plyonka, mayda plastinkalar, ipsimon kristallar, amorf cho'kma yoki nanokukunlar shaklida bo'lishi mumkin.

Masalan,  $TiB_2$  sintezi uchun  $Ti$  va  $B$  ning yetarli darajada uchuvchan xloridlarining argon bilan gaz aralashmasi atmosferasida Na bug'ining gaz fazasidagi o'zaro ta'sirlaridan foydalaniladi. Natriy xlor anionlarini biriktiradi, bor  $Ti$  bilan reaksiyaga kirishib, titan diborid kukunlarini hosil qiladi.

$SiCl_4$  va  $SiH_4$  tarkibida uglerod tutgan gaz bilan o'zaro ta'sirlashganda  $SiC$  hosil bo'ladi, azotli gaz bilan o'zaro ta'sirlashganda esa  $Si_3N_4$  hosil bo'ladi.

Gaz fazali kimyoviy reaksiyalarni o'tkazish uchun turli xil qurilmalar ishlab chiqilgan. Eng keng tarqalganlardan jarayonlardan biri bu reaksiya zonasini tashqaridan qizdirish bilan bog'liq jarayon. Kukun sintezi uchun oquvchan tipdagi reaksiyon idishlarning konstruksiyalarining namunalari 2.22-rasmda keltirilgan.



2.22 – rasmda. Reaksiya zonasini tashqaridan qizdirish jarayonida nanokukunlarni olish uchun qurilmaning sxemasi:  
 a – gaz holatidagi boshlang'ich materiallarni kiritishda;  
 b – qattiq holatdagi boshlang'ich materiallarni qo'llanganda

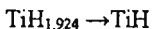
Reaksiyon gazni kiritish uchun I va II naychalar ishlatiladi. Pech 1 reaksiya muhitni qizdiradi. Qo'shimcha pech 2 dastlabki modda 3 ni qizdirish uchun mo'ljallangan bo'lib, zaruriyat bo'lgan paytda uni

to'g'ridan-to'g'ri reaksiya idishida bug'lantirish mumkin (2.22-rasm, b). Gaz holatidagi reaksiya mahsulotlari 4-idishga beriladi, sovutiladi va kondensatsiya qilinadi. Odatda, reaksiya nay kvartsdan, keramik material yoki alyuminiy oksididan tayyorlanadi.

Topokimyoviy reaksiyalar paytida gaz fazasida zarracha o'lchmi taxminan 10 nm bo'lgan nanodispersli  $TiN$  olinishi mumkin. Bunda, boshida,  $NH_4Cl$  gazini 400 °C da metall kukun ustidan o'tkazganda titan gidridi hosil bo'ladi:



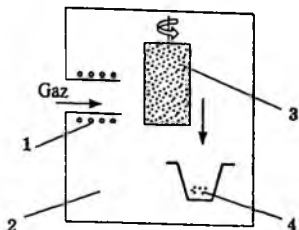
Titan gidridni tarkibida  $NH_4Cl + NH_3$  ushlagan gazsimon aralashmada azotlash paytida titan nitriti sintezlanadi:



Titan gidridni olishda  $NH_4Cl$  vodorod yetkazib beruvchi rolini bajaradi, va Titan nitridi sintezi bosqichida esa u gaz fazasi orqali o'tadigan jarayonlarni aktivlashtiradi va zarrachalar o'sishini oldini oladi.

Ushbu ishlab chiqarish usulida muammo nanozarralarni gaz fazasidan ajratishda. Zarralar nanozlangan, ularning gaz oqimidagi konsentratsiyasi past va gazning harorati ancha yuqori. Usulda nanozarralarni gaz fazasidan ajratishda muammolarga duch kelinadi. Zarralar nanoo'lchamlarga ega, ularning gaz oqimidagi konsentratsiyasi past, gazning harorati ancha yuqoridir. Nanozarralarni ushlab olish uchun maxsus filtrlardan foydalaniladi; masalan, keramikali filtr, elektrostatik filtrlar, shuningdek, siklon tipidagi uskunalarda markazdan qochma cho'ktirish: suyuq plyonkali siklonlar, maxsus gaz tsentrifugalari, sovuq aylanadigan baraban (2.23-rasm).

So'nggi yillarda oksidli nanokristall materiallarni olishda gidrotermik usuldan tobora ko'proq foydalanilmoqda. Bu jarayonning parametrlarini (harorat, eritma konsentratsiyasi, jarayon davomiyligi va boshqalarni) o'zgartirish orqali nanozarracha mahsulotining shakli va o'lchamlarini boshqarish mumkin. Gidrotermik usulning mohiyati yuqori haroratda (odatda 300 °C gacha) va bosimda (taxminan 100 MPa) eritma yoki suspenziya shaklidagi metallarning tuzlari, oksidlari yoki gidroksidlarini qizdirishdan iborat. Bu holda kimyoviy reaksiyalar eritmada yoki kolloid sistemada sodir bo'lib, reaksiya mahsuloti-oddiy yoki murakkab oksid hosil bo'lishi mumkin.



**2.23-rasm. Gazsimon kimyoviy reaksiyalar jarayonida nanokukunlarni olish uskunasi sxemasi:**

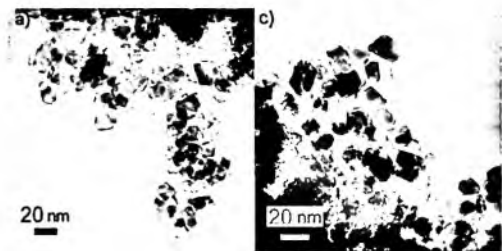
1 - isitiladigan quvurli reaktor; 2 - ish kamerasi; 3 - aylanadigan sovuq silindr; 4 - kukunni yig'ish uchun idish

Gidrotermik sintez avtoklavlarda, odatda teflon bilan qoplangan, hajmi 50-300 ml ni tashkil qiladigan kameralarda olib boriladi. Qayta ishlov berish vaqti 10 daqiqadan 24 soatgacha bo'ladi. Sintezlash jarayonida yuqori bosim qaynash haroratini oshiradi, shuning uchun jarayon atmosfera bosimidagi suvli eritmalariga qaraganda yuqori haroratda amalga oshirilishi mumkin. Harorat oshgani sayin moddalarning eruvchanligi oshadi, reaksiya mahsulotining cho'kmaga aylanishi sekinroq sodir bo'ladi, mahsulot kristallari normal sharoitda cho'kmalar hosil bo'lishi vaqtiga qaraganda kichikroq bo'ladi. Gidrotermik sintez ikki rejimda amalga oshiriladi:

1) oksidli kukunlarni yuqori haroratli gidroliz bilan sintez qilish uchun pH qiymati 0,1 dan 2 gacha bo'lgan nitratlarning (0,01-4,0 M) suvli eritmaları ishlatiladi;

2) Nitratlarning eritmalariga (0,25-0,50 M) ammiak (yoki natriy gidroksidi) eritmasini magnit aralashtirgich bilan kuchli aralashtirish bilan qo'shib, pH qiymatlari 6 dan 12 gacha bo'lgan sharoitda hosil bo'lgan gelsimon gidroksidlarga gidrotermik ishlov berish jarayonida nanokristallar olish amalga oshiriladi. Avtoklavlashdan keyin reaksiya mahsulotlari joylashgan idish xona haroratiga qadar sovutiladi. Gidrotermik sintez mahsuloti reaksiyon aralashma suyuqligidan shisha filtrda filtrlash va sentrifugalash orqali ajratib olinadi, undan so'ng distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi va 80-100°C da quritiladi. Adabiyotda ko'plab oddiy va murakkab oksidlarning

gidrotermik sintezi usuli tasvirlangan. Masalan, rux ferritlari  $ZnFe_2O_4$ , nikel ferriti  $NiFe_2O_4$  va nikel-rux ferritlarining nanokristalli kukunlarini gidrotermik sharoitida sintez qilish uchun  $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$  va  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  tarkibida biz amorf bilan birgalikda yog'ingarchilikka asoslangan texnika qo'llaniladi. Bunda barcha tizimlar uchun pH=8 o'rnatilgan bo'lib, so'ngra gelga gidrotermik ishlov beriladi. Ushbu uslub  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0; 0,5; 0,8; 1$ ) tarkibli nikel-rux ferritlarining nanokristalli ( $d=10-20$  nm) na'munalarini sintez qilishda ishlatilgan.



2.24-rasm. Ferritlarning nanokristallari.

a)  $ZnFe_2O_4$ , c)  $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ .

Gaz-fazali reaksiya usulining ijobiy tomonlari quyidagilar :

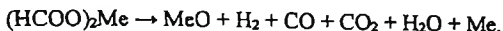
- bir qator noyob birikmalarni sintez qilish imkoniyati;
- zarrachalarning o'lcham bo'yicha tor kesimda taqsimlanishi;
- mahsulotning yuqori tozaligi.

Gaz-fazali reaksiya usulining kamchiligi sifatida murakkab maxsus uskunalardan foydalanish zarurligini ta'kidlash mumkin.

Turli xil birikmalarning ham, alohida moddalarning ham nanokukunlari termik dissotsilanish yoki piroliz jarayonlari yordamida ishlab chiqarilishi mumkin. Dastlabki reagentlar sifatida past molekulyar og'irlikdagi organik kislotalarning tuzlari ishlatiladi, masalan: formiatlar, oksalatlar, metall asetatlar, shuningdek, metall karbonatlar va karbonillardir. Dissotsiatsiya 200-400°C harorat oralig'ida amalga oshiriladi. Parchalanishni turli usullar bilan initsirlash mumkin. Ko'pincha issiqlik energiyasidan foydalaniladi, lekin yuqori chastotali nurlanish, lazer nurlanishi, ionlashtiruvchi nurlanish, plazma oqimi,

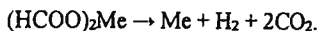
elektron oqimi, ishqalanish natijasida hosil bo'ladigan issiqlik va boshqa ta'sirlardan foydalanish mumkin.

Formiatlarning pirolizining summar reaksiyasini umumiy holatda quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Bu holda, Piroliz paytida ajralib chiqadigan  $\text{CO}$  va  $\text{H}_2$  gazlari bilan metall oksidlarining qaytarilish reaksiyasi ikkilamchi reaksiya hisoblanadi. Ushbu sxema bo'yicha  $\text{Cu}$  va  $\text{Zn}$  formiatlari parchalanishi kuzatiladi.

$\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ca}$  olinadigan bo'lsa, birinchi bosqichda formiatning parchalanishi sodir bo'ladi:



Ammo, bu reaksiya davomida mahsulotlar to'planib qolganda, ikkilamchi oksidlanish jarayonlari rivojlanishi mumkin. Natijada,  $\text{Ni}$  formiatlarining pirolizi jarayonida erkin metallning rentabelligi ustunlik qiladi,  $\text{Mn}$  va  $\text{Fe}$  formiatlarining pirolizida esa-metall oksidlari ustunlik qiladi. Kobalt formiati oraliq holatni egallaydi: 50-60%  $\text{CoO}$  va 40-50%  $\text{Co}$  hosil bo'ladi.

Tadqiqotlarning ko'rsatishicha, yangi tayyorlangan formiatlarning parchalanish harorati  $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu}$  qatorida oshib boradi. Bunda, parchalanish tezligi teskari tartibda o'zgaradi. Hosil bo'lgan nanokukunning xossalriga izotermik ushlab turish vaqti, formiat qatlamining qalinligi va reaksiya zonasidagi harorat gradyani, oksidlanishdan himoya qiluvchi muhit mavjudligi va boshqalar ta'sir qiladi.

Formiatlarning termik parchalanishining ma'lum bir harorat sharoitida har bir zarrachasi polimer qobig'i bilan qoplangan nanokukunlar hosil bo'lishi mumkin. Masalan, ikkita suv molekulasini ushlagan temir va nikel formaitlarining parchalanishi paytida  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  va  $\text{NiO}$  dan iborat 20 va 50 nm o'lchamdagi zarrachalar va mos ravishda 3-5 nm qalinlikdagi polimer qoplamasi hosil bo'ladi.

$\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  oksalatlari uchun parchalanish sxemasi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

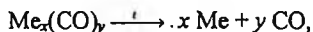


*Co, Ni, Cu* va *Zn* oksalatları o'z navbatida quyidagicha tenglama bo'yicha dissotsiatsiyalanadi:



Piroliz qilish yo'li bilan zarracha o'lchami taxminan 100 nm bo'lgan oksalatlar, formatlar va boshqa tuzlarning kukunlari olinadi.

Karbonillar uchun termik dissotsilanishini quyidagicha ifodalinishi mumkin:



Bunda nanoqatlamli *Ni, Mo, Fe, Cr, W* nanokukunlarini olish mumkin. Shuningdek, nanostruktura bilan polimetall plyonkalar karbonil usuli bilan sintezlanadi. Jarayon metall karbonil aralashmasining qizdirilgan substratda termik dissotsilanishidan iborat. Reaksiya 500°C gacha bo'lgan haroratda amalga oshiriladi, qarlamdagi kristallitlar o'lchami taxminan 20 nm.

Murakkab birikmalarning kukunlarini olishda boshlang'ich materiallar sifatida tarkibiy qismlarning nisbati sintezlangan birikmaga eng yaqin bo'lgan qo'sh tuzlar, kompleks birikmalar, organik moddalar yoki qattiq eritmalaridan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

Ammiakda 630°C da alyuminiy poliamidning parchalanishi bilan zarracha o'lchami 8 nm bo'lgan *AlN* nanokukunlari sintez qilinadi.

d-metallarning boridlari borgidridlarni 330-430°C darajasida parchalash yo'li bilan olingan. *BC<sub>4</sub>* va *BN* poliborazol va polivinilborazol kabi polimerlarni parchalash yo'li bilan olingan. *WC-Co* kompozitsiyalarning nanoo'lchamli kukunlari - kobalt trietilendiamin va volfram kislota yoki ammoniy metavolframat va kobalt xloridning *volframatlarining* aralashmasini parchalash orqali tayyorlandi. Kukunlar zarracha o'lchami 20-40 nm bo'lgan.

Murakkab birikmalarning parchalanishini zarba navchasida ham amalga oshirilish mumkin. Ikkala tomondan yopilgan quvur ingichka diafragma (masalan, alyuminiy folga) bilan teng bo'lmagan qismlarga bo'linadi. Quvurning uzunroq qismi 1000-2500 Pa bosim ostida parchalanadigan birikma bilan to'ldiriladi. Naychanning boshqa qismi geliy yoki geliy va azot aralashmasi bilan ajratuvchi membrana yorilib ketguncha to'ldiriladi. Membrana yorilganda zarba to'lqini hosil bo'ladi, natijada nayning old qismida harorat 2000 K ga yetadi.

Organometallik birikmalar bir necha mikrosoniyada parchalanadi. *Bi, Pb, Fe* nanokuknlari shu tarzda sintez qilinadi.

Parchalanish usullarining ijobiy jihatlariga quyidagilar kiradi:

- yuqori unumdorlik;
- iqtisodiy samaradorlik.

Parchalanish usullarining kamchiliklariga quyidagilar kiradi:

- metall kukunlari tarkibidagi oksidlar miqdorining kattaligi;
- hosil bo'lgan mahsulotning piroforligi.

So'nggi paytlarda boshlang'ich birikmalarning oksidlanishiga asoslangan nanomateriallarni olish usullari rivojlanmoqda.

Nanodispersli qorakuya-amorf uglerodni olish uchun maqsadida uglevodorodlarning past haroratda vonishi usuli ishlab chiqilgan. Jarayon ikki qismli reaktorda amalga oshiriladi. Harorati 423-773 K bo'lgan birinchi bo'limda oldindan qizdirish sodir bo'ladi. Ikkinchi bo'limda, 1073-1173 K haroratda, olovlanish va nazorat qilinuvchi yonish amalga oshiriladi; natijada zarracha o'lchami taxminan 100 nm bo'lgan qorakuya hosil bo'ladi.

Metall suvuqlanmasidan cho'ktirish-metall yoki qotishmalarning gazlar bilan oksidlanishidan iborat. Masalan, havo o'tkazganda-jarayon tugagandan so'ng, metal oksidi zarrachalari va metal qoldiqlari ushlagan material olinadi. Ushbu usul kompozitsion materialni olishga imkon beradi, ammo keramik materiallar ham analogik tarzda sintez qilinishi mumkin.

Oksidlarning kolloid zarralarini olish uchun metall tuzlarini **gidroliz** qilish usuli qo'llaniladi. Xususan, *Ti, Zr, Al, Ir* nanooksidlari tegishli xloridlar, gipoxloridlar va sulfatlarning gidrolizi natijasida olingan. Nanozarrachalarni koagulyatsiyasini oldini olish uchun poli-fosfatlar, aminlar, gidroksil ionlari kolloid eritmalarini barqarorlashtirish uchun ishlatiladi.

Metall alkoksidlarning gidrolizidan foydalanish juda qulaydir. Masalan, kremniy alkoksidning gidrolizi kremniy oksidini olish imkoniyatini beradi; uning tarkibida ishqoriy metal kationlarini ushlagan kam eruvchan tuzlar mavjud. Bunda, alkoksidlarning spirtlarda yaxshi eriydi; ularni spirtlar va metallarning o'zaro ta'siri natijasida oson olish mumkin.

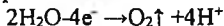
### 2.3.2. Nanomateriallarni elektrokimyoviy usullar bilan olish

Elektrokimyoviy usullar juda ahamiyatli bo'lib, chunki ular tez va sodda jarayonlardan foydalangan holda yuqori toza nanozarrachalarni olish va tok oqimi zichligini sozlash orqali zarracha o'lchamini osongina boshqarish imkonini beradi. Oddiy sharoitlarda sodir bo'lmaydigan yoki juda sekin davom etadigan jarayonlarni elektr tokini qo'llash orqali amalga oshirish mumkin. Bundan tashqari, ushbu usul ekologik jihatdan toza, chunki bu usulda qo'shimcha bo'lgan (zaharli) moddalar qo'llanilmaydi. Ushbu usullar yordamida bir nechta nanozarrachalar turlari olingan.

Elektrokimyoviy usullarda turli xil stabilizatorlar ishlatilgan bo'lib, ular tarkibiga elektrostatik stabilizatorlar sifatida organik monomerlar va sterik stabilizatorlar sifatida polimer birikmalar kiradi. Ion organik birikmalar stabilizator vazifasini bajarishi va elektrolitlarni bir vaqtning o'zida qo'shimcha kimyoviy moddalarni ishlatishni zaruriyatini kamaytiradi. Bu usul distillangan va deionizatsiya qilingan suvda ikki sof kumush elektrodlardan foydalanishni o'z ichiga oladi. Ular 12-24 volt kuchlanishli akkumulyator qutblariga ulanadi. Bu usul nanokumush ishlab chiqarish arzon tushadi. Olingan mahsulot tarkibida kumush ionlari ham, kumush nanozarrachalari ham bo'ladi. Odatda mahsulot tarkibining 90% i kumush ioni, qolgan 10% i kumush nanozarrachalari shaklida bo'ladi. Kumush ionlari elektroliz natijasida hosil bo'ladi va "eritilgan kumush" deb ataladi. Elektrokimyoviy usulda nanokumush hosil bo'lish jarayonini quyidagicha ko'rsatiladi:

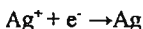
1) Anoddagi kumushning oksidlanishi:  $Ag^0 - e^- \rightarrow Ag^+$

2) Suvning elektrolizi tufayli kislorod gazining chiqishi va anod yuzasiga  $Ag_2O$  qatlami qoplanishi:



3) Kumush ionlarining katodga ko'chib o'tishi.

4) Ionlarning kamayishi va katoddagi kumush atomlarining hosil bo'lishi:

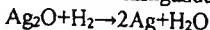


Jarayon davomida vodorod gazining chiqarilishi kuzatiladi.

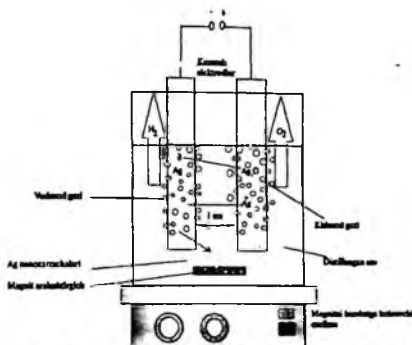
5) Kumush nanozarrachalarning hosil bo'lishi va Van der Vals ta'sir kuchlari tufayli zarrachalarni o'sishi.

6) Tokning uzilish va hosil bo'lgan kumush nanozarrachalarni ajratib olish.

Qutblar almashinishi jarayonida avvaldan anodda hosil bo'lgan  $Ag_2O$  vodorod gazi bilan o'zaro ta'sirlashganda gidrogenlanadi:



Qutblarni almashtirish uchun 4 min. vaqt sarflanadi. Ushbu usul oksidlanish yoki qaytarilish kabi kimyoviy reaksiyalarini boshqarish murakkabligini kamaytiradi va elektrodning qutblanishini o'zgartirib, nanozarrachalarning o'lchamini va agregatlanishini nazorat qiladi.



2.25-rasm. Elektrokimyoviy usulda nanokumush olish

**Elektr cho'ktirish usulining prinsipi**—metall kukunlarni cho'ktirish jarayonida metall tuzlarning suvli eritmaları orqali o'zgarmas tok oqimini o'tkazishdan iborat.

Elektr cho'ktirishning borishini quyidagicha tavsiflash mumkin. Odatda plastinka shaklida bo'lgan katod va anod maxsus tanlangan elektrolitga botiriladi. Yakuniy mahsulotning tozaligini ta'minlash uchun anod uchun cho'ktirilgan modda bilan bir xil metallardan foydalaniladi. Biroq, texnologik sabablarga ko'ra, bu har doim ham mumkin emas. Shu sababli mis kukuni ishlab chiqarishda alyuminiy anodidan, temir kukuni ishlab chiqarishda-molibden yoki xrom-nikel qotishmasidan foydalaniladi. Bundan tashqari, anod materialiga yuqori kislotada bardoshlik va past qarshilik talablari qo'yiladi. O'z navbatida,

hosil bo'lgan kukunning dispersligi katodning sifati va sirt silliqligiga ham bog'liq.

Elektroliz jarayonida anod va katod atrofida elektrolitik reaksiyalar sodir bo'ladi va katodda kukun ajralib chiqadi. Katoddan tushgan cho'kma vaqti-vaqti bilan olib tashlanadi, bu kerakli zarracha o'lchamli va bir xil tarkibdagi kukunni olish uchun zarurdir. Elektrodlar yaqinidagi elektrolitlar tarkibi doimo o'zgarib turadi; shunga qarab, jarayon davomida vannada elektrolitning majburiy sirkulyatsiyasi olib boriladi.

Katoddan ajratilgandan so'ng kukun yuviladi. Yuvish aralashtirgich tipidagi moslamada yoki markazdan qochma kuchli sur'ni olish yo'li bilan amalga oshiriladi. Quritish oksidlanishning oldini olish uchun, odatda, vakuum ostida amalga oshiriladi.

Ushbu usul bilan 30 ga yaqin metall kukunlarini olish mumkin. Elektroliz paytida rafinirlash (tozalash, qayta ishlash) sodir bo'lganligi sababli, ushbu usulning mahsulotlari yuqori darajada tozalikka ega. Katodga cho'ktirilgan metallarni, jarayon sharoitiga qarab-kukun, g'ovak yoki dendrit shaklida olish mumkin, ularni ozgina mexanik ta'sir bilan oson maydalanadi. Elektroliz kukunlari yaxshi persslanadi, bu esa mahsulot ishlab chiqarishda muhim ahamiyatga ega.

Hozirgi vaqtda elektrolitik cho'ktirish usulining bir nechta turlari qo'llanilmoqda.

Dispers kukunlarni olishning elektrofloktsiya usuli organik qatlamda sirt faol moddalar ishtirokida ikki qavatli vannada metallarni kristallanishidan iborat. Natijada olinagan dispers kukunlar ignasimon yoki tayoqchasimon shaklga ega bo'lisgadi (*Fe*, *Co*) va doimiy magnit va magnit laklari ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Tuzlar suyuqlanmalarining elektrolizi usulida-jarayon nisbatan yuqori haroratda amalga oshiriladi. Bunda metall tuzlari elektrolit sifatida ishlatiladi. Ushbu usul yordamida *Fe*, *Ni*, *Cr*, *Ag*, *Th*, *Nb*, *Ti*, *Zr*, *Be* nanokutinlarini olish mumkin.

Nanokukunlarni, shuningdek, suyuq metalli katod usuli bilan olish mumkin. Bunda, metall kukuni cho'ktirish uchun katod sifatida suyuq metall ishlatiladi. Odatda, katod uchun simob qo'llaniladi. Jarayon noorganik kislotalar eritmasida amalga oshiriladi. Ushbu usul yordamida *Fe*, *Co*, *Zr* yoki qotishmalar kukunlari olinadi, masalan *Fe-Co*.

Zarrachalarning shakli, asosan, dendrit (10-20 nm) bo'ladi. Ushbu kukunlar magnitlar uchun ishlatiladi.

Suyuqlanmadan elektrokimyoviy sintez olish usuli-kimyoviy birikmalarni suyuq vannada elektr tokini o'tkazib olishdan iborat. Reaksiyalar yuqori haroratlarda sodir bo'ladi, natijada aralashmalarning yuqori haroratli modifikatsiyalari sintezi ta'minlanadi. Suyuqlanmadan cho'ktirish jarayonida asosiy muammo – bu erituvchi komponentlar va yon birikmalarning sintez qilingan kukunini ushlab qolishni bartaraf etishdir. Shuning uchun kristallanishni optimal-lashtirish uchun jarayon muvozanatning nisbatan past darajada amalga oshiriladi. Jarayonning elektr parametrlarini o'zgartirib, paydo bo'lgan zarralar o'lchamiga ta'sir qilish mumkin.

$NH_4Br-NH_3$  eritmasida  $70^\circ C$  da  $Al$  ning anodli eritilishi va keyinchalik azotli atmosferada  $110^\circ C$  da toblash natijasida 25 nm bo'lgan zarracha o'lchamli  $AlN$  kukunini olingan. Ushbu usul  $[Al(NH_2)_3NH]_n$  kashshofini (мексхофоп) sintez qilishda ham ishlatilgan, uning termik parchalanishi zarracha o'lchami 8 nm bo'lgan  $AlN$  ni olishga imkon bergan.

Elektrokimyoviy sintez natijasida volframkarbid, bolfram va molibden boridlarining nanokukunlari suyuqlanmalardan olingan.

Titan tetraxloridning suvli eritmasining elektrolizidan zarrachalarining kattaligi 10 nm bo'lgan titan dioksidining gidratlangan zoli olingan.

Elektr cho'ktirish usullarining ijobiy tomonlari quyidagilar:

- elektroliz parametrlarini o'zgartirish orqali kukunning xossalriga samarali ta'sir o'tkazish qobiliyati;
- qabul qilish jarayonida materialni tozalash;
- yuqori unumdorlik.

Elektr cho'ktirish usullarining kamchiliklariga quyidagilarni kiritish mumkin:

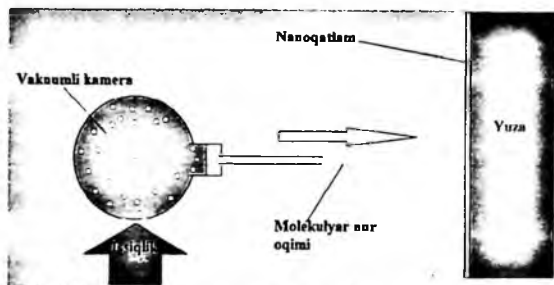
- maxsus jihozlarga ehtiyoji tufayli nisbatan qimmatligi;
- yuqori energiya sarfi bilan ajralib turadi;
- erituvchida dissotsilanadigan reagentlarni tanlashni talab qiladi.

### 2.3.3. Nanomateriallarni kimyoviy va fizikaviy o'zgarishlarni birlashtirib olish

Nanomateriallarni kimyoviy va fizikaviy o'zgarishlarni birlashtirib olish usullari guruhida nanozarrachalarni olish - bevosita fizikaviy ta'sirga ham, kimyoviy reaksiyaga ham bog'liqdir. Xususan, har xil nurlanish yordamida metall birikmalarining bug'larini parchalanishi jarayonlarida kimyoviy reaksiya fizik ta'sirlar natijasida bo'radi.

Molekulyar nurlanish usuli. Ushbu usul qalinligi 10 nm gacha bo'lgan har xil turdagi qoplamalarni olish uchun ishlatiladi. Usulning mohiyati shundan iboratki, boshlang'ich material membranali kameraga joylashtiriladi va vakuumda yuqori haroratgacha qizdiriladi. Bug'langan zarralar diafragma orqali o'tadi va molekulyar nurni hosil qiladi. Molekulalar oqimini tanlangan yuzga yo'naltirilib yuzada nanoqatlam olish imkoniyatini beradi.

Nurning intensivligi va substratdagi zarrachalarning kondensatsiyalanish tezligi, manba harorati va bug'lanadigan material ustidagi bug' bosimi muvozanatini o'zgartirish orqali nanoqatlamni o'lchamini nazorat qilish mumkin.



2.26-rasm. Molekulyar nurlanish hosil qilish sxemasi

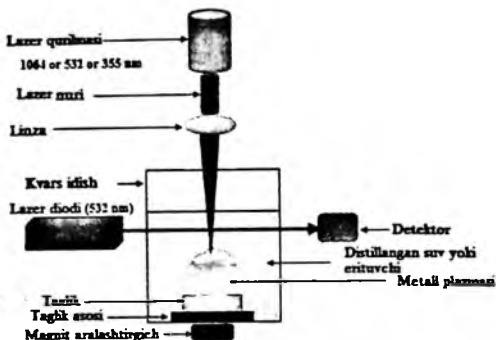
Stabillovchi suyuqliklarda (erituvchilarga metallni botirilgan holatda nanozarrachalarni sintezlash) lazer impulsi ta'sirida nanozarrachalarni ishlab chiqarishda tobora ommalashib bormoqda (2.27-rasm). Bu usulni Fojtik va boshqalar 1993-yilda yaratganlar. Kimyoviy

qaytarishga qaraganda, lazer yordamida olish usuli ozroq vaqtni talab qiladi va nanozarralarni toza erituvchida, ularning muhitini ifloslantiradigan qo'shimchalarsiz olish mumkin; nanozarrachalarning sintezi jarayonida toksiklik masalalari kamayadi. Shuning uchun bu usul yangi nanozarrachalar ishlab chiqarish texnologiyasi sifatida katta e'tibor qaratilmoqda. Umuman olganda, har xil turdagi nanozarralarni tayyorlash imkoniyatlari mavjud bo'lib, noyob metallar, yarimo'tkazgichlar, nanoamalgamalar, oksidlar, magnitlar shu usul yordamida olingan.

Stabillovchi erituvchi va sovutish kabi fizik ta'sirlarini, oksidlanish yoki qaytarilish kimyoviy reaksiyalarining ta'sirini, zarralarning sirt zaryadini o'zgartirib, nanozarrachalarning o'lchamini va agregatlanish holatini boshqarish mumkin. Bundan tashqari, sirt faol moddalar molekulari hamda stabillovchi reaktivlar nanozarrachalarga adsorbsiyasi tufayli zarrachalar kattalashishdan to'xtaydi. Bunda toza nanozarrachalarning kolloid eritmaları hosil bo'lib, qo'shimcha mahsulotlar juda kam hosil bo'ladi. Ishlab chiqarish tizimi oson, sodda va arzon bo'lib, qimmat vakuum kameralarini talab qilmaydi. Bu usulda eritmalarda hosil ajralgan nanozarrachalarni kolloid eritmalar bilan stabil-lash yoki kukun shaklida (sentrifuga bilan) ajratish juda oson. Yana bir qiziqarli xususiyat - bu hosil bo'lgan nanozarrachalarning o'lchamlari lazer impulsining davomiyligiga bog'liqligidir. Bundan tashqari, birlashtirilgan nanozarrachalarni parchalash imkoniyati mavjud:

- 1) suspenziyaning pH qiymatini o'zgartirish;
- 2) sirt faollashtiruvchisi va dispersanlar yordamida
- 3) ultratovushli tebranish yordamida.

Lazer yordamida ishlab chiqarilgan nanozarralar biofotonikada, tibbiyotda va fotoelektr yacheykalar rivojlanishida ham ko'plab rejalarni amalgam oshirish imkoniyatlari ko'rib chiqilmoqda. Ko'pgina tadqiqotchilarning sa'y-harakatlari tufayli kichikroq o'lchamli nanozarrachalar va mayda dispers zarrachalar olishga qaratilgan usullar ishlab chiqildi. Nanozarrachalarning yakuniy o'lchamlarini taqsimlashga ta'sir qiluvchi ko'plab omillar mavjud; kichik o'lchamdagi zarrachalarning taqsimotni shakllantirish uchun hal qiluvchi omil bu impulsning davomiyligi, lazerning ravshanligi va takrorlanish tezligi kabi lazer parametrlarini sinchkovlik bilan tanlash kerak.



2.27-rasm. Lazer impulsi ta'sirida nanozarrachalarni olish

Lazerdan foydalanganda reaktorda shu nurlar uchun shaffof oynalar mavjud. Eng oddiy holatda, ikkita derazadan bir yoki ikkita qarama-qarshi lazer nurlari o'tadi. Reaksiya aralashmasining oqimini lazer nurlari perpendikulyar ravishda kesib o'tadi. Zarrachalarning o'lchami reaksiya kamerasidagi bosimga va lazer nurlanishining intensivligiga bog'liq. Yuqori chastotali yoki yoyli plazmaga qaraganda lazer nurlarining parametrlarini boshqarish osonroqdir. Bu, o'z navbatida, zarracha o'lchami bo'yicha torroq taqsimotli nanokuknlarni olish imkonini beradi.

Sozlanuvchi chastotali monoxromatik nurlanishli lazerlardan foydalanish orqali qo'shimcha imkoniyatlarga ega bo'linadi. Ularni reagirlanuvchi moddalarning kimyoviy bog'lanishlarining xususiy chastotasiga moslashtirish mumkin.

Ushbu usul  $SiH_4$  va  $NH_3$  aralashmasidan zarracha kattaligi 10-20 nm bo'lgan kremniy nitridi olish uchun ishlatiladi.  $H:C$  nisbati taxminan 1,5-2,0 bo'lgan  $Me_mC_n$  ( $Me-Ti, Zr, Hf, V$ ) nanozarralari ham lazer yordamida sintez qilingan.

$\gamma-Fe$  nanokuknlarni olish uchun  $CO_2$  – lazeridan foydalaniladi.  $Fe(CO)_5$  va  $SF_6$  gazlari aralashmasi boshlang'ich modda bo'lib, jarayon xona haroratida sodir bo'ladi. Sintez qilingan zarralar sferik shaklga ega, o'lchami 6-8 nm bo'lib va asosan GSK- $Fe^8$  dan iborat.

<sup>8</sup>GSK-Fe - 917-1394 °C harorat oralig'ida qirralari markazga yo'naltirilgan kub panjarali  $\gamma-Fe$  (austenit)

Karbidlar, oksidlar va nitridlarning nanokukunlarini sintez qilish atmosferasida metan (karbidlar holatida), kislorod (oksidlar holatida), azot va ammiak (nitridlar holatida) ushlaydigan muhitlarda metallarni impulsli lazer yordamida qizdirish orqali olib borish mumkin. Gaz fazasiga bir nechta metallarning bug'lanishi turli metallarning oksidlari, oksid-nitridli yoki karbid-nitridli aralashmalarining nanokukunlari aralashmalarini olishga imkon beradi.

Og'ir metallarning azidlarini ( $MeN_n$ ) rentgen va v-nurlanish bilan parchalash orqali nanoholatdagi mis va kumush kukunlari olinadi. Usulning asosiy afzalligi – bu nuqsonsiz metall zarralarini olishdan iborat.

Mikroto'qinli sintez kumush nanozarrachalari sintezining istiqbolli usuli hisoblanadi. Mikroto'qinli isitish odatdagi isitishdan ko'ra, kichikroq o'lchamlarga ega bo'lgan va yuqori darajada kristallanish darajasiga ega nanostrukturalar haqida gap ketganda yaxshi samara beradi. Mikroto'qinli isitishda reaksiya vaqtlari qisqaradi, energiya sarfini kamaytiradi va hosil bo'ladigan zarrachalarning birlashishini oldini oladi, mahsulot samaradorligi oshadi.

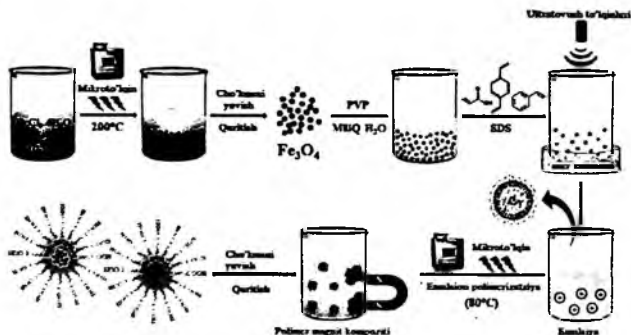
Mikroto'qinli sintez qilish usuli bilan natriy karboksimetil sellyulozani qaytaruvchi va stabillashtiruvchi vosita sifatida kumush nanozarrachalarni sintez qilish mumkin. Zarrachalar o'lchami natriy karboksimetil sellyuloza va kumush nitrat konsentratsiyasiga bog'liq. Olingan nanozarrachalar bir xil va barqaror bo'lib, xona haroratida 2 oy davomida hech qanday o'zgarishsiz barqaror turadi. Shu usulda yana polivinil pirrolidin va etilen glikol ishtirokida ham kumush nanozarrachalarini olingan.

Bundan tashqari, kraxmal mikroto'qinli sintez usul yordamida o'rtacha 12 nm bo'lgan kumushnanozarrachalari sintezi uchun stabillovchi va qaytaruvchi vosita sifatida ishlatilgan. Kraxmal stabillovchi sifatida xizmat qiladi va olingan kumush nanozarrachalarining birlashishini oldini oladi.

Mikroto'qinli pechlarda kumush nanozarrachalarini sintez qilish uchun etilen glikol va poli-N-vinilpirrolidonni qaytaruvchi va stabillovchilar sifatida qo'llanilgan. Bulardan tashqari qaytaruvchi modda formaldegid ishtirokida, kumush nitrat va trinatriy sitratning suvli eritmasidan mikroto'qinli nurlar o'tkazish orqali kumush nanozarrachalarni tezkor sintez qilish mumkinligi aniqlangan. Bu

usulda olinadigan kumush nanozarrachalarining o'Ichamlari va o'Ichamlarining taqsimoti dastlabki eritmasidagi kumush kationlarining konsentrasiyasiga bog'liq. Turli shakldagi kumush nanozarrachalarini kumush nitrat, etilenglikol- $H_2[PtCl_6]$  va polivinilpirrolidonlarni eritmasining mikroto'liqlik nurlanishi natijasida 3 minut ichida sintez qilinishi mumkin. Bundan tashqari, asosiy aminokislotalar (qaytaruvchi moddalar sifatida) va kraxmal (stabillovchi) yordamida monodispersli kumush nanozarrachalarini olish uchun mikroto'liqlik nurlanishdan foydalanish yaxshi natija berishi aniqlangan. Shuningdek, kumush nanozarrachalarini sintez qilish uchun etilenglikol tarkibidagi kumush ionlariga mikroto'liqlar ta'sir qildirish bo'yicha tajribalar ham olib borilgan.

Mikroto'liqlik sintezlash usul yordamida kumush, oltin, platina va oltin-palladiy nanozarrachalari olingan. Nanozarrachalarning shakllari va o'Ichamlarini, ba'zi eksperimental parametrlarni o'zgartirish orqali boshqarilishi mumkin. Bundan tashqari, monodispers kumush nanozarrachalarni suvli sistemada mikroto'liqlik kimyoviy usul yordamida ko'p miqdorda sintez qilinish imkoniyati mavjud.



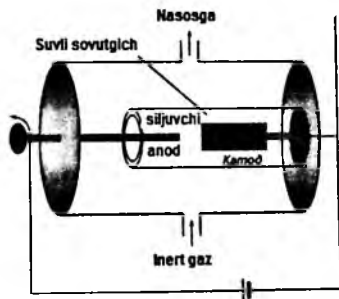
2.28-rasm. Mikroto'liqlik sintez usulida nanomagnit sintezlash

Elektr voy bilan changlash usulida – anod reaksiyada ishtirok etadigan moddadan tayyorlanadi. metallardan, masalan, *Ni*, *Fe*, *W* yoki metall birikmalaridan. Reaksiyon gaz atmosferasida yoyli razryad hosil bo'ladi. Misol tariqasida magnitli metallar asosidagi yuqori zichlikdagi

*magnitli qayd qiluvchi vositalarni* ishlab chiqarishni keltirish mumkin. Jarayon 50-600 mm.sim.ust. bosim ostida magnitli metall galogenidlar bug'larining - vodorod bilan o'zaro ta'sirida amalga oshiriladi. Ushbu usulda zarrachalarning o'lchami 17-39 nm li magnitli metallarning kukunlari olingan.

Reaktorda 50 mm.sim.ust. gacha bo'lgan bosimda yuqori chastotali (41 MGs) elektr razryadida uchuvchan gidridlarning parchalanishidan germaniy va kremniyning nanokukunlari olingan. Ushbu jarayonda kremniy zarrachalari 10-100 nm, germaniy- 100-500 nm gacha o'lchamga ega.

Grafitni elektr yoy bilan changlash amaliyotda keng qo'llaniladigan usullardan biridir. Bu usul Krechmer tomonidan ishlab chiqilgan, keng tarqalgan usuldir. Shu usulda 1991-yilda yapon olimi Sumio Idjima birinchi marta nanonaycha olgan. Usulning mazmuni shunday: inert gaz bilan to'ldirilgan kamerada gaz atomlarini ionlashtiruvchi grafit elektrodleri o'rtasida elektr razryad hosil qilinadi. Katod va kamera devorlari suv yoki suyuq azot bilan sovutiladi (2.29-rasm).



2.29-rasm. Krechmerning fulleren va nanonaycha olish uchun mo'ljallangan qurilmasi

Gaz bosimi atmosfera bosimidan bir necha marta past, elektrodlardagi kuchlanish 25-35V va elektrik razryaddagi tok kuchi 100A bo'lganda elektrodlar orasida hosil bo'luvchi plazma temperaturasi

4000K ga yetadi. Bunday temperaturada grafit anodning sirti jadal bug'lanadi. Bug'langan uglerod atomlari plazmaning issiq qismidan sovuqroq qismiga borgach, temperaturaning birdan tushib ketishi natijasida kamera devori va katod sirtida sovib, o'tirib qoladi. Bu cho'kmani elektron mikroskopda qaralganda qurum va grafitdan tashqari yangi tuzilmalar-fullerenlar va nanonaychalarni ko'rish mumkin. Bunda cho'kmaning bir qismi-grafit, qurum, va fullerenlar kameraning sovuq devoriga, grafit va nanonaychalar esa katodga o'tirib qoladi.

Grafitdan tayyorlangan diskli va bir elektrodli qurilmasida ham fulleren olingan. Elektrod diametri 6 mm bo'lib, grafit diskga tekkizib turuvchi prujina bilan mahkamlangan. Elektrodni misdan tayyorlangan suvli sovutgich bilan sovutib turiladi. Sovutgich silindri diametri 8sm, uzunligi 15 sm ga teng.

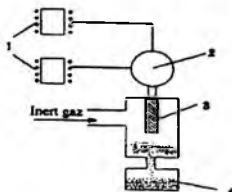
10 gr elektrodan 1gr fullerenlar hosil bo'ladi. Fullerenlar  $C_{70}$  va  $C_{60}$  lar mos ravishda 1:10 nisbatda bo'ladi. Ularni ajratish uchun 3 soat toluolda qaynatiladi va  $C_{60}$  eritib olinadi. Boshqacha sharoitda  $I=100-180A$ ,  $U=5-8V$ ,  $P=180$  Torr da fulleren hosil bo'lish mahsuldorligi 50 mgr/ soat. Chiqish unumi 10% ga teng bo'ladi.

Gaz aralashmalarining kimyoviy alangasida nanomateriallarni sintez qilish usuli ishlab chiqilgan. Dastlabki reagentlar sifatida fluoridlar, xloridlar va metall oksidlari ishlatiladi; bunda kimyoviy alanga – vodorod va fluor, uglevodorodlar va kislorodning gaz aralashmalari natijasida hosil bo'ladi. Ushbu usul yordamida *Mo*, *Ni*, *Cu* metallari, qotishmalar, oksidlar olinadi. Nanokukunlar zarracha o'lchami 100 nm dan kichik bo'lib, zarrachalarning shakli, odatda, sferik shaklli bo'ladi.

Plazma usulida metall manbai bug'lantiriladi, keyinchalik bu bug'lar reaksiya gaz bilan ta'sirlashadi; yoki metall birikmalarini o'z ichiga olgan reaksiya gaz plazmali gorelka (mash'alasi) ga yo'naltiriladi. 2.30-rasmda-kondensatorli zaryadli impulsli plazmada nanokukunlarni olish uskunasi keltirilgan.

Usulda past haroratli (4000-8000 K) yoyli, plikli, yuqori yoki o'ta yuqori chastotali zaryadli azot, ammiak, uglevodorod, argon plazmasi ishlatiladi. Bu nitridlar, boridlar, karbidlar va oksidlarining nanokukunlarini olishning eng keng tarqalgan usullaridan biridir. Plazma usuli bilan *Fe*, *Co*, *Mo* va *Ti* metallarining nanokukunlari ham olingan. Dastlabki xom ashyo sifatida metallar, metallmaslar, galogenidlar,

$Fe(CO)_5$ , metall-xlororganik birikmalar va  $CH_4$ ,  $C_3H_8$  larning karbidlari ishlatiladi.



**2.30-rasm. Kondensatorli razyadli impulsli plazmada nanokukunlarni olish uskunasi tuzilishi:**  
1–bug‘latkichlar; 2–aralshtirgich; 3–yuqori kuchlanishli elektrod;  
4–kukunni yig‘ish idishi

$Al$  bug‘larini elektr yo‘li plazmatronida oksidlash jarayonida o‘rtacha zarracha hajmi 10-30 nm bo‘lgan  $Al_2O_3$  nanozarralari sintez qilingan. Ushbu kukunlar – polidispers bo‘lib, zarracha o‘lchami 10-100 nm, plastinka, tayoqcha va sferik shaklda bo‘lishi mumkin.

Olov razryadidagi sintez sharoitlari yuqori haroratli metastabil fazalarni hosil bo‘lishiga imkon beradi. Masalan, o‘ta yuqori chastotali nurlu-razyadli plazmada galogenidlardan zarracha o‘lchami 12-50 nm bo‘lgan niobiy nitridi olingan.

G‘ovakli metallarning zarbali-to‘lqinli ta‘sir bilan ham nanokukunlar paydo bo‘lishi mumkin. Ushbu usulda dastlabki kukunning qatlami, portlovchi moddaning kontakt zaryadi bilan, fizikaviy kuch ta‘siriga uchiriladi. Natijada zarracha o‘lchami 50-100 nm bo‘lgan metall nanooksidlar hosil bo‘ladi.

Nanozarrachalarning sonokimyoviy usullarda sintezlash.  
Sonokimyoyo kimyoning mustaqil fan sifatida ultratovushli tebranishlar ta‘sirida kimyoviy reaksiyalar sodir bo‘lish jarayonlari o‘rganilishi natijasida o‘tgan asrning o‘rtalarida paydo bo‘ldi. Inson qulog‘i tomonidan eshitiladigan tovush tebranishlari oralig‘i 20 Hz dan 20 kHz gacha, 20 kHz dan yuqori chastotalar ultratovush diapazoniga to‘g‘ri keladi. Ultratovush chastotalarining yuqori chegarasi odatda gazlar uchun 5MHz dan suyuqlik va gazlar uchun 500 MHz gacha. Ultratovushni qo‘llashni ikkita katta guruhga bo‘lish mumkin.

Past amplituda va yuqori chastotali tovushni qo'llashning birinchi sohasi u tarqaladigan muhitning fizik xususiyatlarini o'rganishga mo'ljallangan. Asosan, tovushning tarqalish tezligi yoki uning singishi va akslanishi o'lchanadi. Ya'ni, ultratovushni tibbiy diagnostika, kimyoviy tahlillarni tadqiq qilishda qo'llashdir.

Ikkinchi soha yuqori tebranish amplitudasi (yuqori quvvat) va chastotasi 20 dan 100 kHz gacha bo'lgan ultratovush tekshiruvidan foydalanishni o'z ichiga oladi.

Ultratovush avvalambor sistemaga yetkazib beriladigan energiya-ning maxsus shakli bo'lib, u issiqlik, yorug'lik va bosimning an'anaviy ta'sirlaridan farq qiladi. Kuchli ultratovushli tebranishlar suyuq muhitda kavitatsiya pufakchalari paydo bo'lishiga olib keladi. Kamerton bilan qo'zg'atilgan tovush to'lqini misolida ularning kelib chiqishini quyidagicha tushunish mumkin.

Kamertonning yelkasi o'ngga siljiganida, u tomondagi havo o'ng tomonga siljiydi va oldidagi havoni itaradi, ya'ni uni siqadi. Yelkaning chap tomonga siljishi yelkaning o'ng tomonida siyrak joy paydo bo'lishiga olib keladi. Yelkani o'ngga siljitish yangi siqish-vakuum siklini takrorlaydi. Ovoz to'lqinining o'tishi, shunday qilib, havo molekularining davriy tebranishini va qonunga muvofiq akustik bosimning davriy o'zgarishini keltirib chiqaradi.

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (2.1)$$

bu yerda  $P_A$  – amplituda qiymati,  $f$  – tovush chastotasi.

Ovoz to'lqinlarining intensivligi odatda muhitning tebranish energiyasi sifatida qaralib, vaqt birligi ( $Vt/sm^2$ ) uchun birlik maydoniga nisbatan hisoblanadi. Kimyoviy jarayonlar nuqtai nazaridan tovush to'lqinining intensivligi tebranish amplitudasi kvadratiga mutanosib bo'lishi muhimdir.

Ovoz suyuqlikda tarqalganda, unda bosim o'zgarishi sodir bo'ladi, bu har bir nuqtada gidrostatik va akustik bosim yig'indisiga teng:

$$P_a = P_h + P_A \sin 2\pi ft \quad (2.2)$$

Akustik bosimning kattaligi tovush intensivligi  $I$  bilan bog'liq.

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (2.3)$$

bu yerda  $\rho$  – muhit zichligi,  $c$  – tovush tezligi. Ushbu qiymatlarning ma'nosini tushunish uchun xona haroratida suv orqali tarqaladigan

chastotasi 20kHz va intensivligi  $1\text{Vt/sm}^2$  bo'lgan tovush to'liqini ko'rib chiqing. Agar biz suvdagi tovush tezligini 1500 m/s ga teng deb hisoblasak, u holda  $P_A=1,73 \cdot 10^5$  Pa ga teng bo'ladi. Demak, suvdagi akustik bosim sekundiga 20000 marta  $\pm 1,7$  dan  $\pm 1,7$  atm gacha, umumiy bosim esa  $\pm 2,7$  dan  $\pm 0,7$  atm. gacha o'zgaradi.

Shunday qilib, suyuqlikda kuchli tovush to'liqining tarqalishi paytida u yerda vaqti-vaqti bilan past bosim mintaqalari paydo bo'ladi, unda molekularlar orasidagi masofa tinch suyuqlikdagi o'rtacha molekulararo masofadan ancha katta. Agar kamdan-kam uchraydigan mintaqadagi molekularlar orasidagi o'rtacha masofa ma'lum bir belgilangan qiymatdan kattaroq bo'lsa, suyuqlik yorilib, uning ichida pufakcha paydo bo'ladi, bu kavitatsiya pufagi deb ataladi. Natijada paydo bo'lgan pufakcha, uning ichidagi bosim suyuqlikdagi maksimal past bosimdan oshib ketguncha kattalashishi mumkin. Kavitatsiya hodisasi ultratovush to'liqlari intensivligining ma'lum bir chegara qiymatiga yetganda kuzatiladi. Tovush intensivligi qiymati ko'plab parametrlarga bog'liq. Masalan, kavitatsiyaning oshishi suyuqlikni gazsizlantirishda yuz beradi. Pufakni hosil qilish uchun molekulararo o'zaro ta'sir kuchini suyuqlikda yengib o'tish zarur bo'lganligi sababli uning qovushqoqligi oshishi kavitatsiya chegarasining oshishiga olib keladi. Suyuqlik qovushqoqligining 10 barobar oshishi bilan kavitatsiya chegarasi 30% ga oshadi. Shuning uchun past qovushqoqli suyuqliklar odatda sonokimyoviy sintezlar uchun ishlatiladi. Bug' va erigan gazlar bilan to'ldirilgan pufakchani hosil bo'lishi bilan suyuqlikning pufaklarini to'liq yorib tashlash uchun biroz vaqt talab etiladi. Ultratovush to'liqlari chastotasi oshgan sari, jaryonda pufaklar yorilishi silkli vaqti (20 kHz chastotada 25 ms va 20 MGts chastotada 0,025 ms). qisqarib boradi. Shuning uchun, chastotani ko'payishi bilan, kavitatsiya pufagi hosil bo'lishi uchun ultratovushning yuqori intensivligi talab qilinadi. 400 kHz chastotada kavitatsiya 20 kHz dan 10 baravar ko'proq quvvat talab qiladi. Shuning uchun ko'p sonokimyoviy tajribalar ultratovush bilan o'tkaziladi, ularning chastotasi atigi 20 kHz dan biroz yuqoriroq. Kuchli ovoz bilan ishlashda turli noqulayliklar mavjudigi sababli past chastotai tovushlardan foydalanish mumkin emas.

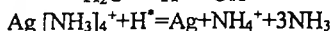
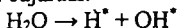
Suyuqlik oqimlari uchrashadigan qabariqning markaziy qismida yuqori bosim hosil bo'ladi va sferik zarba to'liqini paydo bo'ladi. Miqdoriy hisob-kitoblar kollaps mintaqasidagi haroratning qiymatini

5000 dan 30000 K gacha, bosim  $5 \cdot 10^7$  dan  $10^8$  Pa gacha beradi. Atrofdagi suyuqlik tufayli issiq zonani sovutish tezligi  $10^{10}$  K/s ga yetadi.

Shunday qilib, suyuqlikka ultratovush ta'sir etishi va unda kavitatsiya paydo bo'lishi bilan akustik maydon energiyasi juda oz miqdordagi suyuqlikda to'planadi. Ushbu sohalarda yuqori energiya zichligi sonokimyoviy reaksiyalarni boshlaydi.

Metall komplekslarning suvli eritmalarini ultratovush bilan ishlov berish orqali nodir metallarning nanozarrachalarini olish mumkin.

Bunday holda, kavitatsiya pufagi hosil bo'lishi vaqtida suv molekularining parchalanishidan hosil bo'lgan erkin radikallar qaytaruvchi vosita vazifasini bajaradi.



Agar eritmaga ultratovush yuborish inert gaz muhitida amalga oshirilsa, radikallarning kislorod bilan oksidlanish reaksiyasi kuzatilmaydi va nodir metallarning qaytarilish reaksiyalarining samaradorligi keskin oshadi. Sirt faol moddalar qo'shilishi bilan nanometr birlikdagi metallarning nanozarrachalarini sonokimyoviy usulda olish mumkin. Sonokimyoviy usul oksidlar va gidroksidlarning nanozarrachalarini olish uchun ham ishlatilishi mumkin. Bunday holda, metall tuzlarining parchalanish reaksiyalari davom etadi. Masalan, rux oksidi nanozarrachalari tetraetilen glikol tarkibidagi rux atsetat eritmasiga ultratovush ta'sirida hosil bo'ladi.  $\beta$ -siklodekstrin ishtirokida temir (II) asetatning suvli eritmasiga ultratovush yuborilganda, uzunlik o'lchami 50 nm va diametri taxminan 15 nm bo'lgan magnetit nanotayokchalari hosil bo'ladi.  $Fe_2O_3$  nanozarrachalari  $Fe(CO)_5$  eritmasini havo atmosferasida dekalinda ultratovush bilan ishlov berish paytida hosil bo'ladi. Xalkogenidlarning nanozarrachalarini olish uchun xalkogen manbai sifatida tiokarbamid -  $CS(NH_2)_2$  va selenokarbamid- $CSe(NH_2)_2$  yoki natriy tiyosulfat yoki selenosulfat ishlatiladi. Inert atmosferada xalkogenid nanozarrachalar metall tuzlari-rux, kadmiy, simob va qo'rg'oshinning suvli eritmalarida hosil bo'ladi. Sonokimyoviy usul fosfid nanozarrachalarini olish uchun ishlatilishi mumkin. Masalan, o'lchami 10nm bo'lgan indiyning nanokristallarini olish uchun indiy xlorid va  $KBH_4$  eritmasini etanol va benzol aralashmasida 4 soat davomida ta'sirlashtiriladi va jarayon davomida oq fosfor qo'shib boriladi. Temir fosfidi temir pentakarbonil va trietilfosfinning o'zaro

ta'siri natijasida hosil bo'ladi. Shunday qilib, suyuqlikda kavitatsiya fenomeni tufayli an'anaviy ravishda olib boriluvchi yuqori energiyali kimyoviy jarayonlardan sonokimyoviy usullarni ahamiyatli tomonlari mavjud ekan.

#### **2.4. Nano o'lchovli materiallarni olishning biologik usullari**

Nanomateriallarni biologik tizimlarda ham ishlab chiqarilishi mumkin. Ko'pgina tirik organizmlarda, masalan, ba'zi bakteriyalarda, protozoyalarda va hatto sut emizuvchilarda ham zarralar shaklida yoki nanometr o'lchamidagi tuzilmalarda mineral moddalar hosil bo'ladi.

Tadqiqotlar biologik nanomateriallar boshqa usullar bilan olingan nanomateriallardan farq qilishini ko'rsatdi. Bu ularning xususiyatlari uzoq vaqt davomida evolyutsion yo'l bilan rivojlanganligi bilan bog'liq. Hayotiy faoliyat jarayonida - nozik biologik nazorat mexanizmlari faollashadi, bu esa aniq belgilangan xususiyatlarga ega nanomateriallarni ishlab chiqarishga olib keladi. Bu esa, sintetik ravishda yaratilgan nanomateriallarga nisbatan, ularning xossalarini yuqori darajadagi barqarorligini ta'minlaydi.

Shunday qilib, tirik organizmlar to'g'ridan-to'g'ri nanomateriallarning manbai sifatida ishlatilishi mumkin. Sintezning biologik sharoitlarini o'zgartirish orqali ularning xossalarini o'zgartirish mumkin. Ushbu sohada olib borilgan bir qator tadqiqotlar-kelajakda ushbu yo'nalishda rivojlanish uchun katta imkoniyatlar mavjud ekanligini ko'rsatadi.

Biologik usullar bilan olingan nanomateriallarni bir necha yo'nalishda qo'llash mumkin. Avvalombor, nanomateriallarni sintez qilish va qayta ishlashning ba'zi an'anaviy usullari uchun boshlang'ich materiallar sifatida, shuningdek bir qator texnologik jarayonlarda ham - boshlang'ich materiallar sifatida qo'llash mumkin. Ular, shuningdek, nanokukunli vositalarni boshqa usullar bilan ishlab chiqarish uchun o'ziga xos namuna, standart sifatida ham qo'llanilishi mumkin. Ushbu yondashuv biomimikriya yoki biomodellash konsepsiyasining asosidir. Va nihoyat, biomateriallarga umuman nanomateriallarning xatti-harakatlarini tushunishda samarali bo'lgan ilmiy modellar sifatida qarash mumkin.

Hozirgi kunda nanomateriallarni quyidagi biologik obyektlardan olish mumkin:

- tarkibida temir ushlagan ferritinlar va ular bilan bog'langan oqsillar;
- magnetotaktik bakteriyalar;
- ba'zi mollyuskalarning psevdotishlari;
- tabiiy birikmalardan ba'zi metallarni ajratib oladigan mikroorganizmlar.

Ferritinlar – bu tirik organizmlarga temir gidroksidlari va oksifosfatlarning zarralarini sintez qilish qobiliyatini ta'minlovchi oqsillar sinfidir. Ularning biologik funksiyalari temirni saqlash va tashish bilan bog'liq; shuningdek, ular – bu metal bilan organizmning toksiklanishini (zaharlanishini) oldini oladi, neytrallashtiradi. Ferritinlar ko'plab turdagi tirik organizmlarda- bakteriyalardan tortib, odamlar organizmlaridan ham topilgan. Ular-jigar, taloq, suyak iligi va boshqa to'qimalarning–temir ushlovchi oqsillaridir.

2.31-rasmda ferritin molekulasini ko'rsatilgan. U chig'anoq tipidagi tashqi diametri 12 nm va ichki diametri 8 nm bo'lgan 24 ta sferik oqsil hujayralaridan iborat. Hujayralar o'z-o'zini tartibga soladi, kanalli strukturalarni hosil qiladi: bu kanallar temir ionlarining ichkariga kirib borishiga yoki tashqariga chiqishiga imkon beradi. Ferritin oqsilining hujayrasini (yoki chaq'anog'ini) - ichida yangi materiallarning eng kichik zarralari sintezlanadigan reaktiv idish sifatida qarash mumkin. Biologik nazorat ostidagi shakllanishda turli xil tarkibiy qismlarning nisbati - obyektning tabiatiga bog'liq.



2.31-rasm. Ferritin molekulasining sxemasi

Sut emizuvchilarda ferritin molekularida 6 nm diametrli ferri-  
gidrit (temir(III) oksidiroksidi) minerali zarrachasi mavjud. Bakterial  
ferritinda hujayra tarkibi temir (III) fosfatiga yaqinroq bo'lishi mumkin.  
Ferritinning ko'pgina turli xil mineral shakllari - temir ushlovchi  
Gemosiderinlarning<sup>9</sup> yadrolarning tarkibida - ba'zi bir patologik  
o'zgarishlar paytida hosil bo'lgan temir ushlovchi oqsillarida ham  
topilgan.

Biologik nanomateriallarni chaq'anoqdagi ferritinni olib tashlab,  
va tegishli kimyoviy sharoitlarda unda boshqa birikmalarni sintez qilish  
orqali olish mumkin. Ushbu materiallarning tarkibi kichik modifikat-  
siyasi ferrigidrit zarralaridan yirik tuzilishiga qadar butunlay boshqa  
(temirni o'z ichiga olmaydigan) moddalarga qadar o'zgarishi mumkin.  
Xususan, ferritin chiqarib olingandan so'ng, ma'lum sharoitlarda  
yadroni magnetit yoki magnemit bilan to'ldirilishi mumkin. Olingan  
material, magnetoferritin deb nomlanib, o'ziga xos magnit xususiyat-  
larini namoyish etadi. Agar yadro kadmiy sulfid bilan to'ldirilgan  
bo'lsa, nanoo'lchamli yarimo'tkazgichlarni olish mumkin bo'ladi.

Biologik nanomateriallarni olishning yana bir usuli magnitotaktik  
bakteriyalarning Yer magnit maydoni chiziqlaridan o'z yo'nalishlari  
uchun foydalanish xususiyatlariga asoslangan. Ushbu organizmlar  
maqsadli yo'naltirishga qodir, chunki ularda 40 dan 100 nm gacha  
bo'lgan bitta nol o'lchovli magnetit zarrachalari mavjud.

Nanomateriallarni biologik usul bilan olishning yana bir usuli bu  
mollyuskalardan olishdir. Ushbu organizmlarning ayrim turlari  
o'zlarining ovqatlarini qirtirlashi uchun til (radula) kabi organga  
biriktirilgan bir xil "tishlar"ga ega. "Tishlar" tarkibida juda qattiq mate-  
riallardan- getit va magnetitdan iborat nanokristalli ignalar mavjud.

Tadqiqotlar magnetotaktik bakteriyalar va mollyuskalar optimal  
xossalarga ega bo'lgan magnitli sistemalarni ishlab chiqarishini ko'r-  
satadi. Ularni magnit nanozarralarning biologik manbalari deb hisoblash  
mumkin.

Mikroorganizmlar yordamida metall nanozarralarni olish ham  
mumkin. Mikroorganizmlarning faoliyati faqat juda uzoq vaqt "ish-  
lash" davomida aniq nisbatlarda natijalar beradi. Xususan, nazariya-  
larning birida, mikroorganizmlar ming yillar davomida harakat qilib,

<sup>9</sup> Gemosiderin - tirik organizmning ba'zi qismlaridagi jigarrang pigment

okean tubida ferromangan rudalarining paydo bo'lishini tushuntiriladi. Hozirgi vaqtda mikroorganizmlar ishtirokidagi biokimyoviy jarayonlar ba'zida shunchalik tez davom etadiki, ularni amalda qo'llash juda realdir.

Ushbu xulosa metallurgiyani qiziqtiradigan kimyoviy reaksiyalarga ham tegishli. Oltin, temir, vodorod va boshqa moddalarni oksidlovchi bakteriyalar ham topilgan. Rudalardan turli metallarni ajratib olish uchun mikroorganizmlardan foydalanish imkoniyati aniqlangan. Shuning uchun texnik mikrobiologiyada mikrobiologik gidrometallurgiya deb nomlangan yangi bo'lim paydo bo'ldi.

Bakteriyal ishqorlash texnologiyasini nihoyasiga yerkazilgan va sinovdan o'tgan texnologiya deb hisoblash mumkin. Jarayonning mohiyati quyidagidan iborat: ba'zi bakteriyalar - tabiiy yoki boshqa materiallardan ma'lum bir elementni tanlab ajratib oladi. Bugungi kunga kelib, allaqachon, ko'plab metallarni yutishga (singdirishga) qodir mikroorganizmlar tanlangan.

Bugungi kunda ishlab chiqarishda mikroorganizmlardan foydalanishni taxminan uch guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruh sanoatda allaqachon qo'llanilgan jarayonlarni o'z ichiga oladi. Masalan: sulfidli materiallardan misni bakterial ishqorlash, uranni rudalardan bakterial ishqorlash, qalay va oltin konsentratlaridan mishyak aralashmalarini ajratish. Ba'zi mamlakatlarda 5% gacha mis, ko'p miqdorda uran va rux mikrobiologik usullar bilan olinmoqda.

Ikkinchi guruhga laboratoriya sharoitida yetarlicha yaxshi o'rganilgan, ammo sanoat uchun ishlatilmagan mikrobiologik jarayonlar kiradi. To'yinmagan karbonat rudalaridan marganets, vismut, qo'rg'oshin va germaniyni ajratib olish jarayonlari rivojlanmoqda. Mikroorganizmlar yordamida arsenopirit konsentratlaridan mayda tarmoqlangan oltinni olish juda istiqbollidir. Jarayonning mohiyati qiyin oksidlanadigan metallarga tegishli oltin ba'zi bakteriyalar ta'sirida birikmalar hosil qilishidan va shu tufayli rudalardan ajratib olinishdan iboratdir.

Uchinchi guruhga esa qo'shimcha o'rganishni talab qiladigan nazariy jihatdan mumkin bo'lgan jarayonlar kiradi. Bu nikel, molibden, titan, talliy olish jarayonlaridir. Ma'lum bir sharoitda mikroorganizmlardan foydalanish to'yintirilmagan (kambag'al) rudalarni, chiqindilarni, konsentratsion o'simliklarning "qoldiqlari" va shlaklarni qayta ishlashda qo'llanilishi mumkin deb hisoblanadi.

## 2.5. Nano o'lchovli kukunlarni konsolidatsiya<sup>10</sup> qilish usullari

Nanomateriallarni olishning ko'plab usullarida kukunlar yakuniy mahsulot hisoblanadi. Ba'zi materiallarda keng miqyosli nanostrukturalarni yaratish qiyin va ba'zan imkonsizdir. Nanokukunlardan hajmiy materiallarni olish uchun birinchi navbatda presslash jarayoni-ning turli xil variantlari qo'llaniladi. Biroq, amaliy maqsadlarda, ko'p hollarda, nanoo'lchamli morfologik elementlardan tashkil topgan kompakt mahsulotlar talab etiladi. Shu sababli, metallurgiya lug'ati nuqtai nazaridan, nanozarrachalardan birlashtirilgan mahsulotlarni olish uchun "ikkinchi qayta taqsimlash" zarurati mavjud. Buni turli xil texnologik jarayonlar: presslash, biriktirish, chigirlash, ekstruziya yordamida amalga oshirish mumkin.

Tajribalar kukunlarning dispersligining oshishi ularni presslash paytida siqilishining sezilarli pasayishi bilan birga kechishini ko'rsatadi. Bu zarrachalar o'lchamining pasayishi bilan argeziyaning (yopishqoqlikning) kuchayishi, autogezion<sup>11</sup> faolligi, agregatlanishga moyillikning oshishi bilan bog'liq.

Nanozarrachalarning presslanuvchanligi – zarrachalarning o'lchami bo'yicha taqsimlanishiga, solishtirma sirt qiymatiga, sirt holatiga, adsorbentning mavjudligiga, nuqsonlarga, aglomeratsiyaga bog'liq.

Yuqoridagilardan nanozarrachalardan nanostrukturali materiallarni olish mustaqil dolzarb muammo sifatida ajralib turishi ko'rinib turibdi.

Presslash – bu kukunning bosim ostida shakllanishidir. Umumiy holda shakllanish bu – texnologik operatsiya bo'lib, natijada kukunli shakllar hosil bo'ladi, ya'ni berilgan shakli, o'lchami va zichligi bo'yicha.

Bosim ta'siridagi usullarini ikki guruhga ajratish mumkin: statistik va dinamik usullarga. O'z navbatida, ushbu guruhlarning har birida farq qiladigan variantlari mavjud:

- jarayonning harorati bo'yicha: sovuq va issiq presslash;
- ta'sir qilinuvchi yukning tabiati bo'yicha: bir tomonlama, ikki eksenli, har tomonlama (izostatik).

<sup>10</sup> *konsolidatsiya* - eski latince so'z bo'lib - consolidatio - consolido - mustahkamlayman, kuchaytiraman degan ma'noni anglatadi. Bu yerda - zarrachalarni tasbqi ta'sirlar ostida mustahkamlamoq, birlashtirish, sirt hajmining kamayishi ma'nosida ishlatilgan.

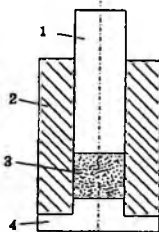
<sup>11</sup> *autogezion qobiliyat* - sochiluvchan materialning nisbiy xarakteristikasi bo'lib, autogezionning intensivligini anglatadi; ya'ni materiallar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari, ular zarrachalarni ajratishga to'g'riqlik qiladi.

Zarur bo'lsa, presslash bilan birgalikda ishlov berishning boshqa turlari qo'llaniladi. Masalan, statik sovuq presslash ko'pincha qizdirish bilan birlashtiriladi, bu esa o'z navbatida izotermik va noizotermik bo'lishi mumkin.

Jarayon samaradorligini oshirish uchun, nanokukunlarni presslashda turli xil yuqori energiyali ta'sirlar qo'llaniladi: ultratovushli, mikroto'liqinli, elektr impulsi, plazmali, lazerli, radiyatsiya nurlanishi. Masalan, dinamik presslash magnit-impulsi, portlovchi, elektrogidravlik bo'lishi mumkin.

Statik bir o'qli presslashni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin (2.32-rasm). Kukun qolipga joylashtiriladi, nanomateriallar bilan ishlashda, odatda, vakuum kamerasida joylashtiriladi. Vakuumba, havo so'rib olinganidan keyin presslash amalga oshiriladi. Masalan, shu usul bilan, masalan, ( $Dy_2O_3 + TiO_2$ ) aralashmasining nanokukunlari presslash amalga oshiriladi.

Balandligi ko'ndalang o'lchamiga nisbati bir nechta marta katta bo'lgan mahsulotlarni presslashda ikki o'qli presslash shakllari qo'llaniladi. Bunday holda, kuch yuqori yoki pastki puassonga beriladi yoki matritsaning harakatchanligi ta'minadi.



2.32-rasm. Press-formaning sxemasi:

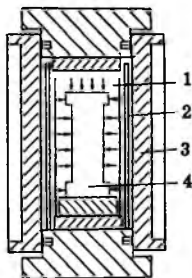
- 1 - yuqori puasson; 2 - matritsa; 3 - presslanuvchi kukun;  
4 - pastki puasson

Izostatik shakllanish usuli, har tomonlama siqish sharoitida nanokukunni siqishdan iborat. Ushbu usulning bir nechta turlari ishlab chiqilgan. Masalan, gidrostatik presslash usuli (2.33-rasm). Jarayonni amalga oshirish uchun kukun elastik (masalan, rezina) qobiqqa quyiladi

va ish kamerasiga joylashtiriladi. Kamerada kerakli bosimni yaratish uchun apparat germetik tarzda yopiladi. Suyuqlik (moy, suv, glitserin) kukunni har tomonlama va bir tekis siqib, mahsulotning shakllanishini ta'minlaydi.

Gaz-statik presslash bu siqishni shakllantirishning yana bir variant bo'lib, bunda ta'sir gaz (geliy, argon va boshqalar) orqali hosil bo'ladi (2.22-rasm). Odatda, bunday presslashga kukunlar emas, balki ilgari u yoki bu tarzda olingan yarim mahsulotlar uchraliladi.

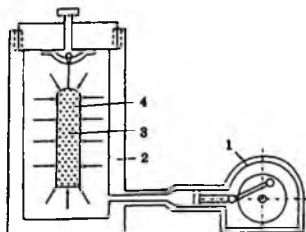
Elastik qavatlarda presslash izostatik presslashning yana bir variantidir. Usulda dastlabki kukun press-qolipda joylashgan elastik qavatlarga (chig'anoqlarga) joylashtiriladi, unga bir tomonlama yoki ikki tomonlama bosim beriladi (2.35-rasm). Qavatlarni (chig'anoqlarni) ishlab chiqarish uchun kerosin, mum, jelatin, epoksi qatronlar, rezina massasili materiallardan foydalaniladi.



**2.33-rasm. Kukunlarni gidrostatik shakllantirish uchun qurilma sxemasi:**

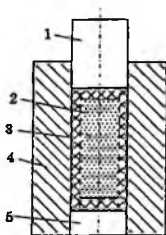
- 1 - isitgich; 2 - issiqlikni izolyatsiya qiluvchi qatlam;  
3 - ish kamerasi; 4 - kukunli qatlam yoki yarim mahsulotlar

**Dinamik presslashda** siqish uchun zarb to'lqinlari qo'llaniladi. Zarb to'lqinlarining manbai - yuqori voltli kondensatorli batareyalarining ikkita elektrod orasidagi elektr gidravlik zaryadsizlanishi, impulsli magnit maydoni, siqilgan va yonuvchan gazlar va suyuqliklar va portlovchi moddalar orasidagi bo'shliq orqali zarb to'lqinlari chiqishi mumkin.



**2.34-rasm. Nanomateriallarni gazostatik shakllash uskunasi ish kamerasi:**

1 - yuqori bosimli nasos; 2 - issiqlikni izolyatsiya qiluvchi qatlam;  
3 - kukun; 4 - elastik qobiq



**2.35-rasm. Press-formaga joylashtirilgan elastik qobig'idagi izostatik presslash sxemasi:**

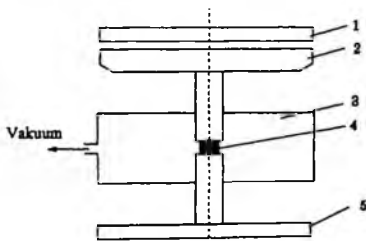
1 - presslash puassoni; 2 - kukun; 3 - elastik qobiq; 4 - press-formaning matritsasi; 5 - pastki puasson;

Nanokukunlarni presslashning dinamik usullari - kukunli muhitning tez harakatlanishi tufayli zarrachalarning adgezion yopishqoqlik kuchlarini samarali ravishda yengib o'tishga imkon beradi, ularning yordamida bir xil bosim darajasida statsionar usullarga qaraganda yakuniy materialning zichligi yuqori bo'ladi. Bundan tashqari, impulsi yuk bilan yuqori bosimlar amalga oshiriladi, bu esa statik usullarga nisbatan arzonroq uskunalardan foydalanishga imkon beradi.

Bundan tashqari, bosimning silliq ko'tarilishi va pasayishi bilan yumshoq zarb to'lqinlaridan foydalanish mikroyoriqlarni yo'qotish va

zarrachalar qadoqlashning maksimal bir xilligiga erishish imkonini beradi. Magnit-impulsi presslashda impulsi magnit maydondan o'tkazgichni itarishning ma'lum diamagnitik ta'siridan foydalanadi. Usulning printsipini quyidagicha ta'riflash mumkin. Press-formadagi kuchning mexanik impulsi -induktorning impulsi magnit maydonining *konsentrator* deb ataladigan o'tkazuvchan yuzasi bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi. Induktor - mis lentadan yasalgan va impuls tok oqimili generatorining zanjiriga ulangan yassi spiraldir. Elektr zanjirning yopilganida, konsentrator magnit maydondan siqib chiqariladi va kukunni presslaydi. Impulsning davomiyligi bir necha mikrosaniyadir, bosim 1-2 GPa ga teng.

2.36-rasmda magnit-impulsi presslash sxemasi keltirilgan. Bunda press-qolip vakuum kamerasiga joylashtiriladi. Vakuumlash 1 Pa qoldiq bosimi ostida o'tkaziladi. Siqilgan kukun qatlamining balandligi 3-15 mm, nisbiy zichligi 0,2-0,4 gacha yetadi. Zurur bo'lgan hollarda, kukunni 1,5 soat davomida 300-600 °C ga qadar qizdiriladi yoki xona haroratida sovuq presslanish ham olib boriladi.



**2.36-rasm. Nanokukunlarni magnit-impulsi presslash uskunasi sxemasi:**

- 1 - induktor; 2 - konsentrotor; 3 - vakuum kamera; 4 - namuna;  
5 - tirgak

Ushbu turdagi presslash qattiq materiallarni olish uchun istiqbolli hisoblanadi. Masalan, impulsi siqish usullari yordamida olingan keramika yuqori mexanik xususiyatlarga ega.

Suyuqlik uzatuvchi muhitni gidrodinamik usullaridan foydalanilganda, portlash kameralarining ish sharoitlari cheklanganligi uchun, hosil bo'lgan bosim taxminan 0,5 GPa gacha chegaralangan.

Kukunlarni zarba to'liqini bilan maydalashda portlash energivasidan foydalanish - metall, amorf va kompozitsion materiallarni olishda muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda.

Tajribalar kompakt (ixcham) nano-materiallar, ayniqsa, keramika materiallarini olish uchun presslashni keyingi **yuqori harorat bilan yopishtirishni** birlashtirishni istiqbolli ekanligini ko'rsatadi.

*Yopishtirish (qizdirish bilan birlashtirish, yaxlitlash) – bu hosil bo'lgan materialning oldindan belgilangan mexanik va fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lishini ta'minlash maqsadida–kukunni, uning asosiy komponentining suyuqlanish nuqtasidan past haroratda isitish va unda ushlab turish jarayonidir.*

Nanokukunlarni *yopishtirish* materialning zarracha o'lchamining oshishi minimal bo'lgan yoki umuman bo'lmaydigan sharoitlarda amalga oshirilishi kerak. Kukunlarning zichligi 0,7 ga yaqin bo'lganida-harorat  $0,5T_{\text{suyuqlanish}}$  dan kam bo'lganda, rentgen nurida *yopishtirish* jarayonlari juda tez sodir bo'lishi mumkin.

*Ni-Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>* nanosistemalari *yopishtirish* usullari natijasida olingan. Yopishtirishni qo'llab presslash natijasida - nanoolmos kompozitsiyalarni, *Nb, W, Ta, Mo, Ni, Co* metallarni; *TiC, NbC, NiC, WC* - karbidlarni; karbid-metall, alyuminiy oksidi kompozitsiyalarini birlashishi mumkin. Ammo, nafaqat nanokukunlarni yopishtirish, balki ularning an'anaviy aralashmalardagi kichik qo'shimchalari ham-yakuniy mahsulotning xossalarni sezilarli darajada o'zgartirishi mumkinligini ta'kidlash kerak. Masalan, mikronli kukunlar aralashmasiga kamgina miqdordagi nanomaterialning qo'shilishi mexanik xususiyatlari darajasini oshiradi, Bunday tarkiblar yuqori yuklamalarga chidamli detallarni olishda kata ahamiyatga ega. Ushbu effektga – bir marta sovuq presslash va yopishtirish texnologiyasi asosida, qo'shimcha takomillashtirilgan usullarisiz ham erishiladi.

Issiq presslash – bu yuqori haroratlarda siqish usuli bo'lib, hozirda juda keng qo'llanilmoqda.

*Issiq presslash – bu kukunni asosiy komponentning qayta kristallanish haroratidan yuqori haroratda presslashdir.*

Ushbu jarayonda presslash va yopishtirish bir operatsiyada birlashtirilib, sovuq bosim bilan taqqoslaganda, bosimni o'nlab marta kamaytiradi. Chunki harorat oshishi bilan materiallarning deformatsiyaga chidamliligi sezilarli darajada pasayadi. Bunday holda, bosim ostida ushlab turish vaqti sezilarli darajada oshadi, bu esa yopishtirish jarayoni uchun zarurdir. Biroq, tashqi bosim mavjudligi sababli jarayonning umumiy davomiyligi sezilarli darajada kamayadi. Issiq presslash harorati yopishayotgan materialning tabiatiga qarab tanlanadi. Odatda ular asosiy komponentning  $(0,50 \pm 0,9) T_{\text{yopishilish}}$  ni tashkil qiladi.

Issiq presslash, birinchi navbatda, olovga chidamli metallning nanokukunlaridan yasalgan buyumlarni zichlash uchun ishlatiladi. Olingan  $Ta$  va  $Nb$  kompaktlarining g'ovakliligi 1% dan kam bo'lib, cho'zilishga chidamliligi esa, quyma materialga nisbatan, 2-2,5 baravar yuqoridir.

Bor karbidining kompakt (ixcham) yarim mahsulotlarini, bir nechta tarkibli  $WC-Co$  kompozitsiyalari ham issiq presslash orqali olingan. Ushbu presslangan mahsulotlarning mikro qattiqligi va oquvchanlik chegarasi - an'anaviy qattiq qotishma materiallari uchun mos keladigan qiymatlardan sezilarli kattadir. Olingan namunalarning zichligi - nazariy jihatdan hisoblangan zichlikning 97-99% ni tashkil etadi.

Nanokukunlarni press-qolipga solishda yoki shakllanish jarayonida to'ldirishda va silkitishda tebranishli harakat (vibratsion harakat) qo'llaniladi. Tebranishli harakat presslash bosimini sezilarli darajada pasaytirishi va murakkab shakldagi detallarning zichligini oshirishi imkonini beradi. Metall karbid va borid kabi past plastikli materiallarni zichlashda vibratsion harakatning qo'llanilishi eng samarali hisoblanadi. Siqilish jarayoniga tebranishning ijobiy ta'siri, avvalombor, zarrachalar orasidagi dastlabki bog'lanishlarning uzilishi bilan bog'liq. Bundan tashqari, tebranish effekti, kukun zarralariga yuqori harakatchanlikni beradi, ularning zichroq qadoqlanishiga yordam beradi; kichik bosim esa bu holatdagi zarrachalarning yopishib qolishini ta'minlaydi. Tebranish harakati bir o'qli, izostatik, sovuq va issiq presslash

bilan birlashtirilishi mumkin.

Nanokukunlarning yuqori zichligiga erishish uchun ultratovush ta'siridan ham foydalaniladi. Ultratovushni qo'llash zarrachalarning

aglomeratlarini parchalashga imkon beradi. Bu esa presslashning dastlabki bosqichlaridayoq materialning samarali presslanishini ta'minlaydi, zarrachalararo va devorlarga ishqalanishini kamaytiradi, presslashda elastiklik oqibatlari natijalarini 3-4 baravar kamaytiradi. Natijada, presslashdagi ichki kuchlanishlar kamayadi, uning mustahkamligi oshadi, plastik deformatsiyaning boshlanish chegarasi yuqori bosimli sohaga siljiydi, kompaktning bir xil zichligi ta'minlanadi, kukunlar o'Ichami kamayadi, mikroqattqlik va qovushqoqlik kuchayadi.

Ultratovushli ta'sir keramika oksidli nanokukunlardan mahsulotlarni presslashda eng samarali hisoblanadi.

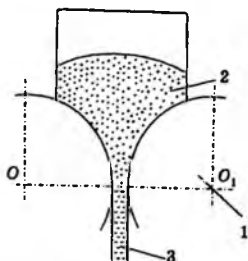
Mahsulotlarni siqish jarayonida, kukunga mexanik bosim bilan bir vaqtda, impulsi termik ta'sir ham qo'llanilishi mumkin. Impulsi isitish elektr toki yordamida amalga oshiriladi, uning davomiyligi  $10^{-4}$  sekunddan iborat bo'lib, qolipga solingan mahsulotning qizigan holatida qisqa yashash vaqtini ta'minlaydi va uning tarkibiy qismlarining o'sishini deyarli istisno qiladi.

Presslashni elektr impuls effekti bilan birlashtirish natijasida mis nanokukunlardan tayyorlangan buyumlar ishlab chiqarilgan, ularning qattqligi yirik mikron zarralarni presslab olingan materiallarga ko'ra 10 baravar yuqori. Mis nanokukunlaridan hosil bo'lgan materiallarning qattqligini-xona haroratida havoda ushlab vaqti oshishi bilan ortishi aniqlandi.

Nanokukunlarni **chigirlash** jarayoni ko'p jihatdan kompakt materiallarga ishlov berishidan farq qiladi. Ular bir qator umumiy xususiyatlarga ham ega. Kukunni chigirlash sxemasi 2.37-rasmda keltirilgan.

Dastlabki xom ashyo yuklash uskunasiidan ikkita bir-biri tomon aylanadigan vallar orasidagi maydonga yo'naltiriladi. Ishqalanish kuchlari kukunni bo'shliqqa olib boradi va uni chiziqqa siqib qo'yadi. Alohida zarrachalar orasidagi teshiklarning mavjudligi tufayli konsolidatsiya mumkin; bu esa zarrachalarning yaqinlashishiga va ularning siqilgan holatda o'zaro birikishiga yordam beradi.

Ushbu usul bilan nanokukunlardan bir-biriga o'xshamaydigan materiallarni diffuziyali payvandlash uchun oraliq qavatlar olinadi. Boshlang'ich material sifatida- *Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W* nanokukunlari va ularning birlashtirilgan kompozitsiyalari qo'llaniladi.



2.37-rasm. Nanokukunlarni chigirish sxemasi:

1 - val; 2 - yuklash moslamasidagi kukun; 3 - olingan yarim mahsulot

Konsolidatsiyalangan (birlashgan) nanomateriallarni olish uchun ko'p hollarda ekstruziya ishlatilishi mumkin. Ekstruziyaning quyidagi turlari mavjud: mundstukli presslash, gidroekstruziya, gazli ekstruziya.

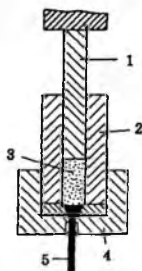
Mundstukli qoliplash-bu presslash usuli bo'lib, u teshik orqali kukunni majburlab itarishdan iborat. Bunda hosil bo'lgan ishlov beriladigan yarim mahsulotning ko'ndalang kesimining shakli va o'lchamlarini aniqlaydi. Mundstukli qoliplash uchun press-forma 2.38-rasmda ko'rsatilgan. Ushbu presslashdan so'ng olingan materialning g'ovakliligi ko'pincha nolga yaqin.

Mundstukli presslash yordamida yomon presslanadigan materiallardan mahsulotlar olinadi: olovga chidamli metallar va birikmalar, qattiq qotishmalar va boshqalar. Ushbu usul bilan yuqori mustahkamli xossaga ega nikel va temir nanokristall tayoqchalari olingan.

*Nanozarralarning barcha usullarida ham tashqi manbadan kuchli energiya oqimi zarur bo'ladi, chunki bu usullarda nanozarralarni nomuvozanatli metastabil holatida olinadi.*

Qachonki energiya oqimi to'xtasa, sistema o'zining muvozanat holatiga qaytishga intiladi. Masalan, kondensatsion usulni ko'rib chiqamiz: monokristallar suyiqatlanish temperaturasiga yetguncha va bug'lanib ketguncha qizdiriladi. Keyin hosil bo'lgan bug' keskin sovutiladi. Sovugan sari nanozarralar paydo bo'la boshlaydi va kattalashadi. Ular tartiblanib va birlashib nanoagregatlarga aylanadi. Agar uni o'z holiga qo'ysak, asta sekinlik bilan nanoagregatlar chegarasi yo'qolib, ular mikrokristalga aylanadi. Mikrokristallar bug'da uzoq ushlab turilsa eng

kichkina va nuqsonli zarralar tezda bug'lanib ketadi, ancha yiriklari va mukammallari bo'lsa o'sishda davom etadi. Shunday qilib, bu jarayon tizimda dastlabki monokristalga tiklanguncha davom etadi.



**2.38-rasm. Nanoponderlarning mundshtukli qoliplash sxemasi:**  
 1 - puasson; 2 – po‘lat stakan; 3 - kukun; 4 - matritsa;  
 5 – olingan yarim mahsulot

Bug'dagi nanozarralar soni sezilarli darajada ko'paygan vaqtdan boshlab, to ko'pchilik nanozarralar o'lchami 100 nm ga yetguncha tizim nanoholatda bo'ladi. Keyin sistema muvozanat holatiga kelib nanozarralar tug'ilishi to'xtaydi. Agar ularni sun'iy usulda to'xtatilmasa, zarralar kompakt modda holatiga o'tib ketishi mumkin.

Biokimyoviy, fotokimyoviy va radiatsion-kimyoviy sintezlarda nanozarra kondensatsiyasi bug'dan emas, nanozarra yopishishidan va eritma bilan reaksiyaga kirishib ketishishidan saqllovchi maxsus to'yingan eritmadan sodir bo'ladi.

Dispergatsion usulda - keragicha mexanik energiya ta'sirida, monokristallning parchalangan fragmentlari o'lchami kamayib boradi. Mexanik energiya oqimi katta bo'lgan vaqtda ko'pchilik fragmentlar nanometrli o'lchamga ega bo'lganligi uchun sistema nanoholatda qoladi. Qachonki "maydalagich" to'xtasa, nanozarralar sirtqi bog'lari-ning kompensatsiyalanmaganligi natijasida nanofragmentlar o'sishni va kattalashishni boshlaydi. Bu jarayon sistemada dastlabki monokristall tiklanguncha davom etaveradi. Bunday ko'ngilsizlik oldini olish uchun, sistemaga oqsilning molekular eritmasi, polimer va sirt faol

moddalardan (SFM) tuzilgan turg'unlashtirgichlar kirgiziladi. O'sishning ma'lum bir nuqtasida stalibizator ishga tushib, uning molekulari nanozarraga hamma tomondan yopishib, uning keyingi o'sishiga to'sqinlik qiladi. Turg'unlashtirgich tarkibi va molekulari zichligini boshqarib, xohlagan diametrdagi nanozarra olish mumkin.

Ba'zi nanozarralar, ma'lum fulleren va nanonaychalarning turg'unligini qanday tushinish mumkin? Nanonaychalar o'zlarining nanometrli o'lchamiga qaramay, ular ajoyib tarzda "yolg'iz" holda ham mavjud va o'ziga o'xshash nanonaychalar bilan birikishga intilmaydi.

Bu ajoyib xossalari uchun fullerenlar, nanonaychalar va boshqa ba'zi nanozarralar "sehrli", ulardagi atomlar soni esa "sehrli sonlar" deb ataladi. Masalan, ishqoriy metallar uchun sehrli raqamlar -8, 20, 40, noyob metallar uchun esa-13, 55, 137 va 255, uglerodli klasterlar uchun - 60, 70, 90 va h.k.

"Sehrli" nanozarralarning barcha atomlari bir-biri bilan mahkam bog'langan, bu esa ularga kerakli turg'unlikni, unikalikni beradi.

Nanozarra olishning yanada ekzotik usuli yaratilmoqda. 2003-yili Amerika olimlari anjir daraxti barglaridan Rhodococcus mikroorganizmlarini yig'ib olib, ularni oltinli eritmaga solishdi. Bakteriyalar kimyoviy qayaruvchi vazifasini bajarib, oltin ionlarini yig'ib, o'lchami taxminan 10nm bo'lgan nanozarralar hosil qilishdi. Nanozarralar hosil qilgan bakteriyalarda nojo'ya ta'sirlar kuzatilmagan va ko'payishda davom etgan.

### Savol va topshiriqlar:

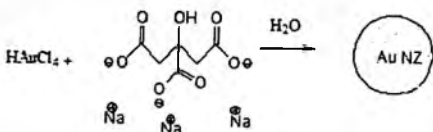
1. Nanozarrachalarning sintez qilish usullari nechta turga bo'linadi?
2. Lazer yordamida nanozarrachalarning sinteziga doir 10 ta tajribani o'rganing.
3. Sonokimyoviy usulning ahamiyatli tomonlarini ko'rsating

### 3-BOB. METALLAR VA METALL BIRIKMALARI NANOZARRACHALARINI SINTEZ QILISH

#### 3.1. Oltin nanozarrachalarini sintezlash

Metall nanozarrachalarining olishning bir necha xil metaodlari mavjud. Quyida oltin nanozarrachalarini sintezlash usullari keltirilgan.

**Sitratli metodi.** Bu metodni 1951-yilda Turkevich ishlab chiqqan. Turkevich bu metod asosida daslab oltin nanozarrachalarni sintezlagan. Buning uchun eritma muhitida  $AuCl_3$  ni sitrat natriy bilan qaytarib oltin nanozarrachalarini olingan. Shu tajribaga o'xshash tarzida  $AgClO_4$  eritmasida natriy sitrat bilan kumush nanozarrachalari sintezlangan.



Oltin nanozarrachalarini hosil bo'lish jarayonidagi kimyoviy reaksiyaning umumiy ko'rinishi quyidagicha ko'rinishda bo'ladi.



**G.Frens** tomonidan taklif qilingan sitratli usuli ham juda ahamiyatli sanaladi. Chunki bu usulda hosil qilinadigan oltin nanozarrachasini o'lchamini nazorat qilish mumkin. Usulga ko'ra, qaynab turgan 0,01% li  $HAuCl_4$  ning suvli eritmasiga natriy sitratning 1% li eritmasi qo'shiladi. Shunga ko'ra qo'shiladigan natriy sitratning eritmasining miqdori kerakli oltin nanozarrachasi o'lchamiga qarab oldindan tanlab olinadi. 50 ml Au nanozarrachalarining eritmasini tayyorlash uchun  $HAuCl_4$  ning eritmasini o'zgaras hajmiga Frens har xil 1,0, 0,75, 0,5, 0,3, 0,21 ml (yoki 0,16 ml) 1% li natriy sitratning eritmalarini qo'shdi. Eritmalardagi reaktivlarning mol nisbatlari 2,7 dan 0,4 gacha bo'ladi.

Sintez qilingan Au nanozarrachalarining o'lchamlari 16, 24,5, 41, 71,5, 97,5 va 147 nm ni tashkil qilgan. 0,01% li  $HAuCl_4$  ning eritmasida

kerakli *Au* nanozarrachalarini sintez qilish uchun kalibrovkalanagan egri chiziq tenglamasini hosil qilingan.

$$d = 38,2 \cdot V^{-0,855}$$

bu yerda  $V$ -natriy sitratning 1% li eritmasining 100 ml zolga nisbatan hajmi,  $d$  – *Au* nanozarrachasining diametri.

**Polyscias scutellaria bargi ekstrakti yordamida sintezlash usuli.** Oltin nanozarrachalari sintezlash jaraoni *Polyscias scutellaria* bargi ekstrakti(PSE) ning suvli muhitida olib boriladi. Jarayonda PSE qaytaruvchi va nanozarrachalarni stabillashtiruvchi vazifani bajaradi. Sintezlash uchun usuli quyidagicha olib boriladi.

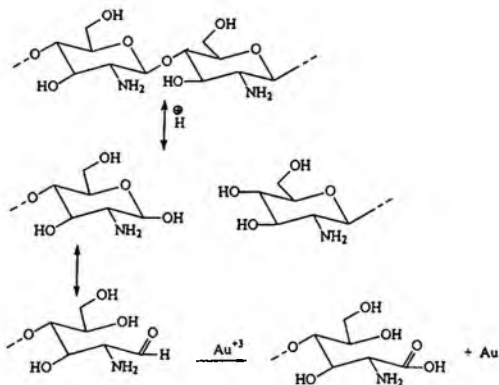
$H AuCl_4$  ning 9 ml  $1 \cdot 10^{-4} M$  li eritmasi PSE ning (0,001-0,05% li) 1 ml hajmdagi suvli qismiga qo'shiladi. Olingan aralashmaga 2 soat UB-nurlari ta'sir qildiriladi. Natijada muhitda *Au* nanozarrachalarining 5-20 nm o'lchamli hajmiy markazlashgan kub shaklidagi nanokristallari hosil bo'adi. Nanokristallarning barqarorligi 21 kunni tashkil qiladi. Hosil bo'lgan *Au* nanozarrachalari PSE tarkibidagi organik birikmalarning gidroksil, fenol va karbonil guruhlar bilan bog'lanishlar hosil qilib stabillashtirilgan.

**Xitozan biopolimeri yordamida sintezlash usuli.** Xitozan moddasi *Au* nanozarrachalarini sintezlash uchun ham qaytaruvchi, ham stabillashtiruvchi vazifada qatnashadi. *Au* nanozarrachalarini olish uchun 1% li xitozanning sirka kislotadagi eritmasidan 100 ml tayyorlanadi va eritma qaynagunicha pechkada qizdiriladi. Qaynagan eritmaga  $100 \mu L H AuCl_4 \cdot 3H_2O$  eritmasi solinadi va  $100^\circ C$  da 15 min. davomida qaynatiladi. Jarayon davomida eritma qizil rangga kiradi. Eritmaning qizil rangga kirishi *Au* nanozarrachalarini hosil bo'lganini anglatadi. Muhitda sodir bo'lgan kimyoviy reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:

**Borgidridli metodi.** Bu metod bugungi kunda keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi. Bu metodda biror stabillashtiruvchi agent eritmasi muhitida  $0^\circ C$  da  $Ag^+$  ionlarini  $NaBH_4$  bilan qaytarib kumush nanozarrachalari ( $d=1-10nm$ ) sintezlanadi.

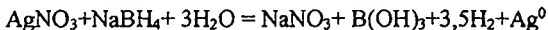


*Ag*-nanozarrachalarini sintezi ham suvli muhitda, ham etanol-suv erituvchilari aralashmasida bir qator eksperimentlar o'tkazilgan.



### 3.2. Kumush nanozarrachalarini sintezlash

Suvli muhitda sintez qilichning odatdagi usuli quyidagicha:  $[NaBH_4]=2 \cdot 10^{-3}$  mol/l konsentratsiyali natriy borgidrid eritmasi  $t=0^\circ C$  ga qadar sovutilib, keyin kuchli aralashtirish bilan kumush nitrat  $[AgNO_3]=10^{-3}$  mol/l solinadi. Umumiy reaksiya tenglamasi quyidagicha:



Reaktiv eritmaları hajmidagi o'zgarishlarning konsentratsiyasi nisbatlarini aniqlash uchun foydalaniladi. Keyinchalik, olingan zollar sedimantatsiya tahlili CPS DC 24000 diskdagi ultrasentrifuga tekshiruvida ko'riladi.

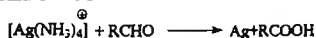
Konsentratsiyasining nisbati  $[AgNO_3 \text{ eritmasi}]/[NaBH_4]=1/10$  bo'lganda, sedimantatsiya tahlili olingan natijalar ko'rsatganki, zarrachalarning 85% i 10÷15 nm o'lchamli ekan, shuningdek, 50÷100nm li zarralar ham bo'lishi aniqlangan. Nisbati  $[AgNO_3 \text{ eritmasi}]/[NaBH_4]=1/6$  aralashmadan olingan zol zarrachalar o'lchamining ko'pi 1÷30 nm o'lchamli va 30÷70 nm faqat bir oz miqdorda bo'lishi o'rganilgan. Zolni sedimantatsiya tahlili vaqti 15 kunda yakunlangan. Bu tajribalarni o'rganish-suvda amalga oshirilgan. Ushbu tajriba va

avvalgi usulning standart prototipi orasida olib borilgan va farqi faqatgina  $\text{NaBH}_4$  ning suvda emas, dastlab etanol ( $\text{NaBH}_4=2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) da eritilganligidan iborat.

Ushbu usul bo'yicha bir nechta tajribalar o'tkazilgan, bunda optimal konsentratsiya nisbati  $[\text{AgNO}_3]/[\text{NaBH}_4]=1/10$  ni ko'rsatgan. Bunday usulda olingan namunalarning sedimentsion tahlilidan so'ng, zarralar diametri bo'yicha ularning soni grafigi aksariyat zarralarning o'lchamini 10 dan 15 nm gacha bo'lishini ko'rsatdi.

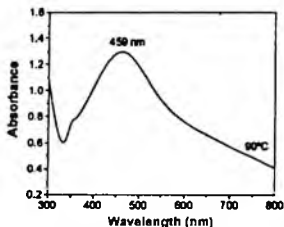
Biroq, bunday zollar ham beqaror ekanligini isbotladi. Buning sababi shundaki, bu usulda borgidrid faqat qaytaruvchi vosita sifatida xizmat qiladi va Turkevich uslubidagi sitrat anionidan farqli o'laroq hosil bo'lgan zarrachalarni barqarorlashtirmaydi. Keyin natriy borgidrid eritmasiga kumush nitrat eritmasi qo'shilganda emulgator (10 ml suv uchun 1 tomchi emulgator) suvli eritmasidan bir necha tomchi qo'shilishi zarur. Natijada olingan zollar yuqori barqarorlikni namoyon etadi. Shuni ham ta'kidlash kerakki, bunday kumush nanozarrachalar fotokromik spiropiran molekularini tashuvchisi sifatida xizmat qilishi mumkin, ular etanolda osonlik bilan solvatlanadi.

**Organik qaytaruvchi moddalar bilan olish metodi.** Kumush tuzlarining ammiakli kompleks birikmalarini organik qaytaruvchilar asosan, aldegidli guruhli organik birikmalar ishtirokida qaytarib kumush nanozarralarini olinadi.



Kumush nanozarrachalarini o'lchami eritma muhiti temperaturasi-ga bog'liq. Masalan, 27, 30, 35°C haroratda mos ravishda zarrachalarining o'rtacha diametrlari 20, 30 va 40 nm ga teng o'lchamli bo'lib, hosil bo'ladi. Eritmadagi kumush nanozarrachalari UB-spektrlari 418+460 nm sohalarda yutilish namoyon qiladi.

Kumush nanozarralar sintezi kumush nitrat suvli eritmasi ( $\text{AgNO}_3$ ) qaytarilishi bilan amalga oshirildi. Qaytarilish agenti sifatida glyukoza ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) foydalaniladi. Barcha eritmalarini bidistillangan suv bilan tayyorlanadi. Kumush nitrat eritmalarini glyukoza bilan 1:1 nisbatda aralashtirish orqali tayyorlandi. Aralashmani ammoniy gidroksidi eritmasi bilan qayta ishlash orqali pH=8-9 gacha olib boriladi, chunki kumush nanozarralarining o'lchamlari pH ga bog'liq.



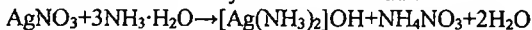
3.1-rasm. Kumush nanozarralari UB-spektri va eritmalari

Aralashmaga 120 daqiqa davomida 96-98°C harorat ta'sir ko'rsatiladi. Olingan zol yuqori chastotali toklar yordamida stabillashgan. Olingan zol sariq rang bo'ladi, shunday qilib, zol rangi kumush nitrat va glyukoza konsentratsiyasi va o'rtacha zarracha o'lchami bilan bog'liq.

Kumushning nanozarralari olish uchun Tollens reaksiyasi qo'llaniladi:

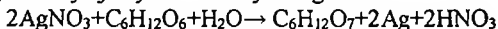


Kumush oksidning ammiakli kompleksi kumush nitratning ammiak bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi:



Glyukoza boshlang'ich bosqichida kumush ionlarini qaytarib kichik klastelar ko'p miqdorda hosil bo'lib, keyinchalik katta agregatlari vujudga keladi.

Glyukoza ham qaytaruvchi vosita, ham stabilizator hisoblanadi. Glyukoza oksidlanish mahsuloti-glyukon kislotasi-nanozarracha yuzasida adsorbsiyalanishi va ularning o'sishini kuzatish mumkin. Berilgan sharoitda olingan kumush nanozarracha agregatsiyaga moyil emas. Kimyoviy reaksiya jarayonida tavsiya etilgan sxema:



Nanokompozitlarni o'rganish uchun fizik-kimyoviy usullar kompleksi qo'llanilgan: optik (spektrofotometriya SF-26), elektron mikroskopi (mikroskop JSM 6490 LV), mikro-rentgen spektr analizi, sinxron issiqlik tahlil qilish (sinxron issiqlik analizator - NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®).

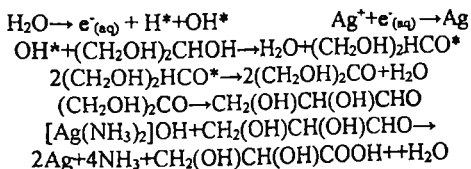
Nanozarralarning xarakterli xususiyati elektromagnit to'lqin bilan kuchli va o'ziga xos ta'sir o'tkazish hisoblanadi. O'lchami 2 nm dan

ortiq bo'lgan nanozarrachalarning yutilish spektrlarining xususiyati mavjudligi keng tarqalgan sirt plazmon rezonans chizig'ij (SPR) ko'rinadigan hududda yoki uning yonida joylashgan yaqin-UB sohada namoyon bo'ladi. Yutilish spektrida 430 nm to'lqin uzunligida maksimum sifatida belgilanadi. 5, 13 kun davomida keyin, amalda zolning assimilyatsiya spektri zarrachalarning faol to'planishi yo'qligini ko'rsatadi. 50nm gacha bo'lgan o'lchamdagi kumush zarrachalariga mos keladigan maksimal to'lqin uzunlik 430 nm.

Kumush nanozarrachalari fotosuratlarini skanerli elektron mikroskopi orqali olinadi. Kattalıkları 50 nm gacha bo'lgan nanozarrachalardan tashqari, 160 nm gacha bo'lgan yirik agregatlar ham uchrashi aniqlangan.

**Kumush nanozarrachalarini ultrtovush yordamida olish.** 1-misol:  $AgNO_3$  ning 10 g 4% etil spirtli eritmasiga  $NaOH$  ning 1% li 40 g eritmasini aralashtirish orqali kumush oksidi cho'kmasi tayyorlanadi. Cho'kma yuviladi va cho'kmaga 40g etil spirtga solinib, undan  $Ag_2O$  erib ketgunicha ammiak gazi o'tkazib, kumush oksidining ammiakli etanol eritmasi olinadi. Keyin, olingan eritmaga 50g *glitserin* solinadi va reaksiyon aralashmaga 5 daqiqa davomida chastotasi 22 kHz bo'lgan akustik kavitatsiya ta'sir qildiriladi. Eritma quyuq jigar rangga kiradi. O'rtacha hajmi 9 nm bo'lgan kumush zarralar olinadi.

2-misol:  $AgNO_3$  ning 10 g 4% etil spirtli eritmasiga  $NaOH$  ning 1% li 40g eritmasini aralashtirish orqali kumush oksidi cho'kmasi tayyorlanadi. Cho'kma yuviladi va cho'kmaga 40g etil spirtga solinib, undan  $Ag_2O$  erib ketgunicha ammiak gazi o'tkazib, kumush oksidining ammiakli etanol eritmasi olinadi. Keyin, olingan eritmaga 50g *etilen glikol* solinadi va reaksiyon aralashmaga 5 daqiqa davomida chastotasi 22kHz bo'lgan akustik kavitatsiya ta'sir qildiriladi. Eritma quyuq jigar rangga kiradi. O'rtacha hajmi 11 nm bo'lgan kumush zarralari olinadi.



**Elektron nurlari ta'sir qildirib, kumush nanozarrachalari olish.** 1-misol: Aralashtirgich bilan jihozlangan idishga polivinilpirolidon solib, to'liq eritmaguncha kuchli ravishda aralashtirgan holda 20% li eritmasi olinadi.

Boshqa bir idishda, xona haroratida kumush nitrat tuzini suv bilan kuchli aralashtirish bilan 8% li kumush tuzi eritmasi olinadi. Kumush nitrat eritmasi va polimer eritmasi 1:15 massa nisbatda kuchli aralashtiriladi va eritma 5sm qalinlikda bir qatlam shishadan yasalgan tekis idishga quyiladi. Idishga 15 kGr (kilogrey) singdirish dozali tezlashirilgan elektron nuri ta'sir qildiriladi.

Jarayon to'xtatilgandan so'ng, eritma yangi idishga quyiladi va 2,0 % kumush eritmasi bo'lishi uchun distillangan suv bilan suyultiriladi.

2-misol: 1-olish usulidagi Polivinilpirolidon o'rniga tibbiy dekstran ishlatiladi.

3-misol: 1-olish usulidagi kumush nitrat o'rniga kumush asetat ishlatiladi.

4-misol: 1-olish usulidagi 15 kGr singdirish dozadagi tezlashirilgan elektron nuri o'riniga 5 kGr dozadagi nur qo'llanildi. 5 kGr dan kam dozalardagi nurlar kumush ionini kolloid kumushga aylanishini ta'minlay olmaydi.

5-misol: 1-olish usulidagi singdirishi 15 kGr dozadagi elektron nuri o'riniga 30 kGr singdirish dozadagi tezlashirilgan elektron nuri ta'sir qildiriladi. 30 kGr dan kattaroq dozalar polimer stabilizatorining radiatsion destruksiya olib kelishi mumkin.

**Tabiiy tolalar yuzasida kumush nanozarrachalarini olish usullari.** Turli tolalar yuzasida kumush nanozarrachalari sintezlangan. Usul quyidagi misollar bilan tasvirlangan:

1-misol: 0,5g miqdordagi polimerlanish darajasi 170 bo'lgan mikrokristallik selluloza kolbaga joylashtiriladi va kumush nitratning 2% li suvli eritmasidan 7,5 ml solinadi (1:15 vanna moduli). Reaksiyon aralashmasi 1,5 soat davomida qaynab turgan suv hammomida (100°C) qizdiriladi. Materiallar qora-jigarrang rangga ega bo'ladi. Jarayondan so'ng ortiqsha kumush ioni distillangan suv bilan yuviladi. Yuvilib o'tgan suvga sifat reaksiya berib turiladi va olingan qoldiq doimiy og'irlikka kelguncha 35-40°C haroratda quritiladi. Namunalardagi kumush miqdori yonishidan keyini qoldiq orqali aniqlandi. Kumush zarralarining tola sirt ustida joylashganligini o'lchamlari 30000×5000

kattalashtirish bilan Skaner Elektron mikroskopning (Jeol JSM-35 CF) yordamida tekshiriladi.

2-misol: Tabiiy ipak qurti Bombyx Mori ning yog' va mumli moddalari sovunli suv bilan yuvilgan 0,5g miqdorda zichligi 0,7 chiziqli teks va polimerlanish darajasi 250 kDa bo'lgan, tolalari kolbaga joylashtiriladi va xona haroratida 7,5 ml (1:15 vanna moduli) 0,1% kumush nitrat quyiladi. Keyin natriy borgidrit 0,8% eritmasi yuqoridagi kabi massada, kumush nitrat bilan (1:8 nisbatda). 40 daqiqadan so'ng, ortiqcha kumush ioni tolani bir necha marta distillangan suv bilan yuvib, yuvib o'tgan suvga sifat reaksiya bermay qolgunicha jarayon olib boriladi. Qoldiq doimiy og'irligiga kelgunicha havoda quritiladi. Jarayonda polimerlanish darajasida hech qanday o'zgarish yo'q.

Tolalar yuzasidagi kumush nanozarrachalari elektron mikroskopda olingan mikrofotosuratlarda olingan o'lchamlarda ma'lum bo'ldiki, kumush zarralarining katta qismi 5,0-50 nm oralig' hajmga ega ekanligini ma'lum bo'ldi. Barcha kumush zarralarning 90% dan ko'pi 5,0-50 nm, zarrachalarning 5% dan kamrog'i 50-100 nm va faqat 3% i diametri 100 nm dan katta zarralar ekanligi aniqlandi.

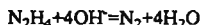
**Fotokimyoviy usulda kumush nanozarrachalarini olish.** Kumush nanozarrachalarini fotokimyoviy usulda olish uchun UB-nurlar  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ionlari bor eritmaga ta'sir qildiriladi. Eritma xona haroratida boriladi. UB-nurlar ta'sirida  $[Ag(NH_3)_2]^+$  ionidagi ammiak  $NH_2$  radikali va Ag atomlari hosil bo'ladi. Keyinchalik Ag atomlari birlashib, nanozarrachalar hosil qiladi. Metall-qamrovchi qobiq (Ag-polipirrol) strukturali diametri 60 nm bo'lgan nanozarrachalar olishda  $AgNO_3$  va PVP ning suvli eritmasida pirrol fotopolimerizatsiyasi olib boriladi. Reaksiya to'lqin uzunligi 254 nm li UB- nurlari ta'sirida olib boriladi.

### 3.3. Mis nanozarrachalarini sintezlash

Mis nanozarrachalarini sintezlash uchun quyidagi usullar mavjud.

**Gidrazin qaytaruvchisi yordamida olish.**  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ning k.t. markali na'munasidan eritma tayyorlanadi. Tayyorlangan eritmadagi metal miqdorini aniqlash uchun 1ml hajmdan foydalaniladi. Eritmadagi mis ionini qaytarish uchun ishqoriy muhitda  $N_2H_4 \cdot H_2O$  eritmasidan

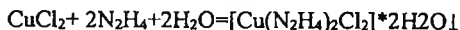
foydalaniladi. Ishqoriy muhitda  $N_2H_4$  kuchli qaytaruvchi xossani ( $pH=14$  da  $-1,15V$ ) namoyon qiladi.



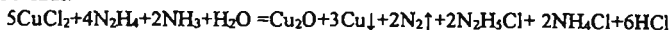
Mis ionini qaytarilish sxemasi quyidagicha bo'ladi:



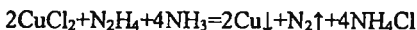
Naytral muhitda mis ionlari gidrazin bilan kompleks birikma hosil qiladi va suvda cho'kma hosil bo'ladi.



Kuchsiz ishqoriy muhitda mis va  $Cu_2O$  nanozarrachalari hosil bo'ladi.

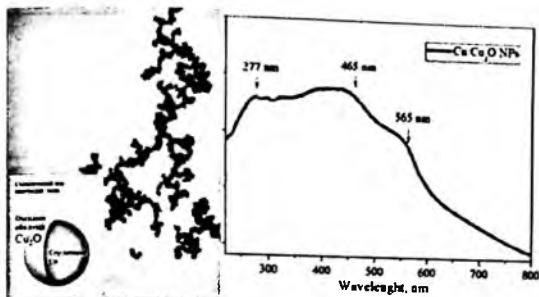


Ishqoriy muhitda mis nanozarrachalari hosil bo'lishi kuzatiladi.

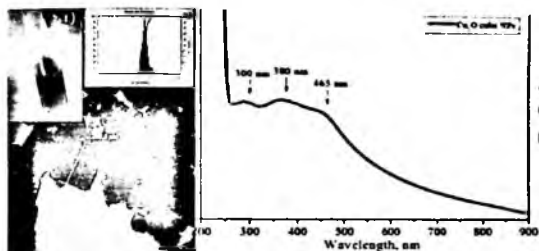


Yuqori disperslangan mis zarrachalari uchun stabilizator sifatida natriy dodetsilsulfat (NDDS)  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  ning 0,4% li eritmasi qo'llanilgan. Muhit  $pH=11$  olib kelingan holatda mis ionlari 10% li ammiak eritmasi bilan  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  ga o'tkaziladi. Keyin eritma ustiga 0,4% li DDSN eritmasidan hosil bo'lgan eritmaga nisbatan 0,2% bo'lgunicha solinadi.

Olingan aralashma suv xammomida  $60^\circ C$  da qizdiriladi va ustiga 30% li  $N_2H_4$  eritmasidan quyiladi. Bunda  $Cu^{2+}$  ionlari va  $N_2H_4$  moddasi 1:30 mol nisbatda bo'lishi kerak. Reaksiya natijasida gaz ajralib chiqadi. Eritma sentrifugalanadi va qoldiq ajratilib, neytrallanadi va spirtli muhitda  $50-60^\circ C$  da quritiladi. Mis nanozarrachalari tutgan eritmada UB-spektrning 565-570 nm sohasida Mis nanozarrachalari uchun xos bo'lgan max kuzatiladi.



3.2-rasm. Mis nanozarrachalarining mikrofotografiyasi va UB-spektri



3.3-rasm. Mis oksidi nanozarrachalarining mikrofotografiyasi va UB-spektri

Mis oksidlari nanozarralari uchun xos bo'lgan maxlar UB-spektning 360-380 nm sohasida namoyon bo'ladi.

**NaBH<sub>4</sub> qaytaruvchisi yordamida olish.** Mis nanozarrachalarini sintezlash uchun stalibizator sifatida ionogen bo'lmagan sirt faol modda Tween 80 ishlatib olish mumkin.  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  dan 0,04M li  $CuSO_4$  eritmasi tayyorlandi. Eritmada mis ionlarini qaytarish uchun NaBH<sub>4</sub> qaytaruvchisining 0,075M li eritmasi qo'llaniladi.

**Askorbin kislota qaytaruvchisi yordamida olish.** Mis nanozarrachalarini hosil qilishning bu usulida askorbin kislotasi qaytaruvchi vazifani bajaradi. Tajriba uchun PVP ning 120 ml eritmasi (1,2% li) da mis kuporosining 0,1M konsentrasiyasi tashki qilinadi. Hosil bo'lgan

eritma 30 min. aralashtiriladi. Aralashtirilib turilgan eritmaga 0,2M li askorbin kislotasining 50 ml hajmdagi eritmasidan quyiladi. Ustidan yana 30 ml NaOH ning 1M li eritmasidan solinadi. Reaksiyon aralashma 80°C haroratda 2soat aralashtiriladi. Natijada mis nanozarrachalari hosil bo'ladi.



3.4-rasm. Mis nanozarrachalarini ushlagam eritmalar

Metall selenidli kvant nuqtali moddalar nanokimyo va nanotexnologiya uchun juda ahamiyatli. Ularni sintezlashning bir necha usullari mavjud.

#### 3.4. Rux nanozarrachalarini sintezlash

**ZnO nanozarrachalarini sintezlash.** ZnO nanozarrasi noyob xossalarga ega, ulardan eng muhimi elektromagnit to'liqlarning juda keng spektrini, ultrabinafsha, infraqizil, mikroto'liqli va radiochastotali nurlarni yutish qobiliyatidir. Bunday zarralar oyna, plastmassa, sintetik tola va boshqalarga ultrabinafsha nurlardan himoyalovchi yangi xossalarga berishi mumkin. Bu ultrabinafsha nurdan saqlovchi quyoshli ko'zoynak, quyoshli kunlarda kiyish uchun maxsus kiyim yaratish imkonini beradi. Bundan tashqari, bu nanozarralarning elektromagnit to'liqlarini sochishidan infraqizil diapazonida ko'rinmaydigan kiyim matosida ham qodlash mumkin, bunday kiyimda odam tanasidan chiqayotgan infraqizil diapazonidagi elektromagnit to'liqlar rux oksidi nanozarralarida yutilishi hisobiga odamning tanasi ko'rinmay qoladi. Bu radio to'liqlardan ultrabinafsha to'liqlargacha bo'lgan, keng diapazonda ko'rinmaydigan «Stels» turidagi maxsus kiyimlar va qoplamalar tayyorlash imkonini beradi.

**ZnO nanozarrachalarini solvometrik usulda olish.** Bu usulda ZnO nanozarrachalarining 10nm kichik o'lchamli zarrachalari hosil bo'ladi. Zarrachalarning o'lchamlari bir-biriga yaqin va dispersik

yuqori darajada bo'ladi. Bu usul tezkorligi bilan ajralib turadi. Tajriba uchun  $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$  tuzi va  $KOH$  absolyut etanolda muhitida ta'sirlashtirilib, aralashma  $60^\circ C$  da 3 soat ushlab turiladi. Natijada qoldiqda  $ZnO$  nanozarrachalari hosil bo'ladi.

**ZnSe nanozarrachalarini olish.**  $ZnSe$  muhim n-tipli yarimo'tkazgich sifatida yorug'lik chiqaradigan diodalarda, foto-detektorlarda va rangli displeyda qo'llanilishi tufayli katta ahamiyatga ega.  $ZnSe$  nanostrukturallari materiallarning o'lchamlari, shakli va fazalarini boshqarish bo'yicha ko'plab ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. So'nggi paytlarda ichi bo'sh  $ZnSe$  mikrosferalarning solvotermik yoki gidrotermik sintezi to'g'risidagi ilmiy natijalar  $ZnSe$  nanozarrachalarini sintez qilish yo'llarini kengaytirmoqda.  $ZnSe$  nanozarrachalarining yarimo'tkazgich xossasini namoyon qiluvchi shakllari  $ZnSe$  ning kvant nuqtalari deyiladi.  $ZeSe$  kvant nuqtalarini olishning bir necha usullari quyida keltirilgan.

1)  $ZnSe$  kvant nuqtasini olish uchun  $(CH_3COO)_2Zn$  bilan natriy selenosulfat o'zaro qaytaruvchi gidrazin gidrat va  $NaOH$  eritmasida va issiq haroratda ta'sirlashtiriladi. Natriy selenosulfatdan elementar  $Se$  olish uchun, uni  $Na_2SO_3$  eritmasida kuchli aralashtirgan holatda 8 soat qaynatiladi.

2)  $ZnSe$  kvant nuqta moddasini olishda,  $ZnCl_2$  bilan selenid ionlari ammiakli muhitda  $NaBH_4$  qaytaruvchisi ishtirokida ta'sirlashtiriladi. Hosil bo'lgan kvant nuqtani qamrovchi agent sifatida kraxmal ishlatiladi. Aralashma xona haroratida o'rtacha 5 soat aralashtirib qo'yiladi.

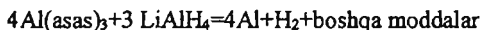
3) O'tkazuvchan  $ZnSe$  kvant nuqtasini olish uchun qamrovchi agent sifatida laktozaning suvli eritmasi qo'llaniladi. Laktoza eritmasini tayyorlash uchun 0,32g laktozani 200 ml distillangan suvda eritiladi. Hosil bo'lgan eritmaga doimiy aralashirilgan holatda xona haroratida  $ZnCl_2$  tuzidan 1,6g va 0,1M li  $NH_3$  eritmasidan 1,1ml solinadi. Eritmaga kuchli aralashtirgan holatda natriy selenosulfat eritmasidan oz-ozdan 2,5 ml solinadi. Sintez xona haroratida 1 soat olib boriladi. Rangsiz eritma doimiy jigarrangga kirib to'xtaydi, chunki  $ZnSe$  ning o'ziga xos ranggi shunday. Hosil bo'lgan  $ZnSe$  cho'kib bo'lishi uchun 1 sutka qo'yiladi. Cho'kma filtrlab olinib, 10 marta distillangan suv bilan yuvilib, barcha begona moddalar yo'qotiladi. Olingan cho'kma xona haroratida quritiladi.

4) *ZnSe* kvant nuqtasi sintezi uchun 1,2 g rux atsetat va 0,818 g selen, deionizatsiya qilingan suv, etilen glikol va gidrazingidrat bilan mos ravishda 5:3:2 hajmiy nisbatda 200ml hajmli konussimon kolbaga solinadi. Keyin eritma 90°C haroratda 5 soat davomida qizdiriladi. Natijada, eritma ichida sarg'ish cho'kmalar hosil bo'ladi. Olingan cho'kma suvsiz etanol va issiq distillangan suv bilan bir necha marta yuvilib, keyin vakuumda 50°C haroratda 6 soat davomida quritiladi.

### 3.5. Alyuminiy nanozarrachalarini sintezlash

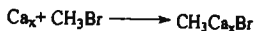
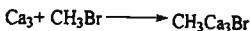
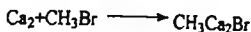
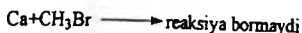
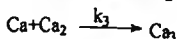
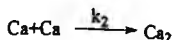
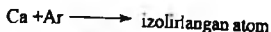
**Suyuqlik muhitida lazer impulsi ta'sirida Al nanozarrachalarini olish.** *Al* ning 3-12nm o'lchamli nanozarrachalarini olish uchun pH=2 bo'lgan sirka kislotasi eritmasi muhitida 99,99% tozalikdagi alyuminiy plastinasi (yoki granulatsiya) ga lazer nuri ta'sir qildiriladi. Metall jarayonga kiritilishidan avval yuzasi yaxshilab jilvir qog'oz bilan tozalangan va atseton bilan yuvilgan bo'lishi kerak. Lazer nuri to'qin uzunligi  $\lambda=532$  nm ga teng. Nur quvvati 2W, takrorlanish vaqti 6ns va chastotasi 10Hz ni tashkil qiladi. *Al* yuzasiga nur 15 min. ta'sir qildiriladi. Eritma muhitida  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanozarrachalari hosil bo'ladi.

***LiAlH<sub>4</sub>* qaytaruvchisi yordamida Al nanozarrachalarini olish.** Sintezlash uchun alyuminiy atsetilatsetonat va *LiAlH<sub>4</sub>* o'zaro tasirlashtiriladi. Jarayon 164°C da 72 soat olib boriladi. Sintezlash jarayonida alyuminiy gidrid oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Temperatura ta'sirida alyuminiy gidrid parchalanib *Al* nanozarrachalarini hosil qiladi.



### 3.6. Ishqoriy va ishqoriy yer metallari va ularning birikmalarining nanozarrachalarini sintezi

**Ishqoriy va ishqoriy yer metallari nanozarrachalarini olish.** Ishqoriy va ishqoriy yer metallari juda faol moddalar bo'lganligi sababli, ularning nanozarrachalarini olish uchun maxsus sharoitlar va o'ziga xos olish usullari zarur. Quyidagi reaksiya tenglamasi asosida kalsiy metalining nanoklasterlarini olish mumkin.



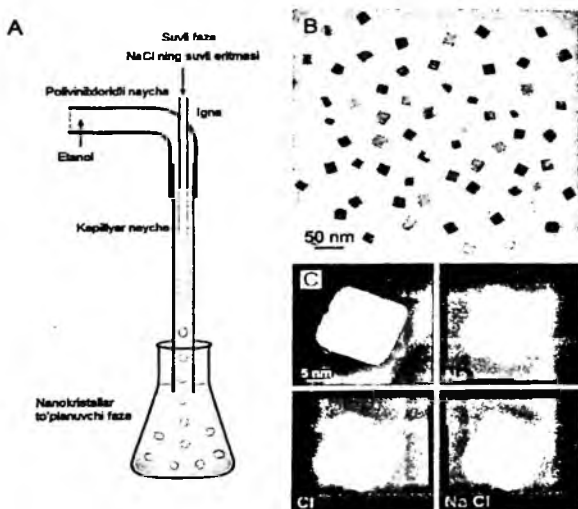
Ko'pchilik ishqoriy va ishqoriy yer metallarining nanozarrachalari kondensatsiyalash usulida olinadi. Bunda yuqori haroratli metall bug'i sovuq qismli yuzada inert organik muhitli sistemada sovutiladi. Natijada organik muhitda metall nanozarrachalari to'planadi.

**NaCl ning nanokristallarini olish.** NaCl ning toza kristallarini olish uchun ko'plab usullar ishlab chiqilgan va bu borada 1783-yilda dastlabki urinishlar amalga oshirilgan. Eng sodda usul, NaCl ning (qayta) kristallanishi uchun suvli NaCl eritmasining asta-sekinlik bilan bug'latishga asoslangan usul hisoblanadi. Olingan NaCl kristallarining morfologiyasini boshqarish uchun turli xil qo'shimchalar, jumladan glitsin, formamid, sistein, kreatinin va kadmий xlorid qo'shilishi mumkin.

NaCl ning kub, oktaedr va dodekaedr kabi sbakllli kristallarini olishga erishilgan, ammo bu usul yordamida olingan kristallar odatda katta zarracha o'lchamiga ega. Zarrachalarning o'lchamini nanokristalgacha kamaytirish uchun o'zgarishlarga olib keluvchi usullar bilan quritish, bug' oqimini sovutish va aerozollardan suvning tez bug'lanishi kabi usullardan foydalanilgan. Biroq, mahsulotlar odatda kattaligi bo'yicha keng dispersligi bilan tavsiflanadi.

NaCl/glitserin eritmasini (140°C da ushlab turilgan) tomchilatib muz-suvli hammomga botirib qo'yilgan spirt monogidratiga qo'shib, NaCl ning kub shaklidagi nanokristallari olingan. Ammo bu kabi usullarda nano o'lchamli NaCl kristallarini olish imkoniyati mavjud bo'lishiga qaramay, o'lchov taqsimoti keng oraliq qiymatlarni tashkil qilishi kabi kamchiliklarga duch kelish mumkin.

*NaCl* nanokristallarini uzluksiz va keng miqyosli ishlab chiqarishning yangi samarali usuli ya'ni suyuqlik sistemasida erituvchiga qarshi cho'ktirishga asoslangan oddiy usul ishlab chiqilgan. Usulda mos ravishda birga yo'naltirilgan fazalarni o'zaro bir sistemda aralashitish amalga oshiriladi. Fazalar sifatida *NaCl* ning suvli eritmasi va etanol (anti-erituvchi) ishlatiladi. Ikki faza koaksiyal usulda kiritiladi, markaziy *NaCl* ning suvli eritmasi oqimi tashqi etanol oqimi bilan qoplanadi va bir tomonga gidrodinamik yo'naltiriladi. Suyuq kanalidagi oqim nisbatan yuqori oqim tezligida laminar oqim kuzatadi.



3.5-rasm.

- a) *NaCl* nanokristallarini olish uchun ishlab chiqilgan qurilma sxemasi. b) Nanokristallar na'munasining TEM tasviri. c) etanolga 2M li *NaCl* ning suvli eritmasini yuborish orqali sintez qilingan *NaCl* nanokristallarining STEM tasviri va elementar xaritasi. Yo'naltirilgan fazalardagi oqim tezligi 50ga, umumiy hajm oqim tezligi 750 $\mu$ L/min ga, qurilmadagi kapillyarning uzunligi esa 10sm ga teng

*NaCl* ning suvli eritmasi va etanol bilan aralashtirishda molekulyar diffuziya jarayoni jadallik bilan boradi. Ikki faza o'zaro ta'sirlashganda, *NaCl* nanokristallari sistemada cho'kadi va oqim yo'nalishi bo'yicha suv sathida *NaCl* ning konsentratsiya gradiyenti hosil bo'ladi.

Shunga o'xshash suyuqlik tizimidan foydalangan holda *KCl* nanokristallarini ham olingan.

Tajribada *NaCl* ning nanokristallarini olish tartibi quyidagicha olib boriladi. Dastlab shpirtsli nasoslar yordamida etanol fazasi va suvli *NaCl* fazalari bir xil yo'naltirilib, mustaqil ravishda sistemaga kiritiladi va oqim tezligi nazorat qilib turiladi. Tajribada yo'naltirilgan faza oqim tezligi (*R*) va umumiy hajm tezligi (*Qt*) mos ravishda 50 va 750  $\mu\text{L}/\text{min}$  darajasida o'rnatiladi. *NaCl* ning suvli eritmadagi molyar konsentratsiyasi 2M holatida ushlab turiladi. O'tkazilgan tajriba natijasida kubsimon shakldagi  $20 \pm 1,2$  nm o'lchamli *NaCl* nanokristallari hosil bo'ladi.

### 3.7. $\text{TiO}_2$ nanozarrachalarini sintezlash

Titan(IV)oksid nanozarrachalarini sintezlashning eng optimal usularini izlab topish hozirgi vaqtda juda dolzarb. Chunki titan (IV) oksid nanozarrachalari texnika va tibbiyotda juda keng ishlatilmoqda. Titan(IV)oksid nanozarrachalarini sintezlash usullariga quyidagilarni misol qilib ko'rsatish mumkin.

**Titan(IV)oksid nanozarrachalarini sintezlash.** Etanol va  $\text{TiCl}_4$  aralashmasi 30 min. davomida stakanda aralashtiriladi. Shu davr davomida eritmada sariq rangli zol fazasi hosil bo'ladi. Keyin aralashmaga bidistillangan suv qo'shiladi va eritma tiniq-rangiz bo'ladi. Eritma yana xona haroratida 30 min. davomida aralashtiriladi. Natijada aralashma gelsimon holatga keladi. Gel  $50^\circ\text{C}$  haroratda 24 soat davomida stakanda quritiladi. Stakanga bidistillangan suv bilan karbamid solinadi va eritma 5 min. aralashtiriladi. Aralashmaga Titan izopropoksid tomchilatib qo'shib boriladi va hosil bo'lgan suspenziya 30 min. aralashtiriladi. Suspenziya  $90^\circ\text{C}$  da suv hammomida qizdiriladi. Hosil bo'lgan mahsulot ajratib olinadi va  $80^\circ\text{C}$  da 12 soat davomida quritiladi.

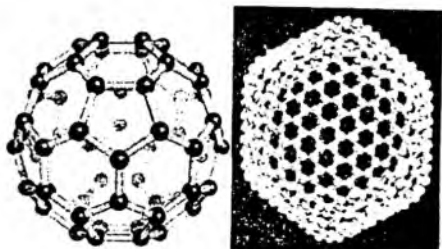
### **Savol va topshiriqlar:**

1. Oltin nanozarrachalarini sintez qilishning qanday usullarini bilasiz?
2. Mis nanozarrachalarini lazer yordamida olish mumkinmi?
3. Nanomagnitlarni qanday olish mumkin?
4. NaCl nanokristallarini qaysi sohalarda qo'llash mumkin?

## 4-BOB. METALLMASLAR VA ULARNING BIRIKMALARINING NANOZARRACHALARINI SINTEZ QILISH

### 4.1. Fullerenlar

Fulleren, bakibol yoki bukibol deyiluvchi uglerodning molekulyar allotropik shakl o'zgarishi bo'lgan qora massadir. Fulleren nomini mashhur injener va arxitektor Richard Bakminster Fulleri ismidan olingan.



4.1-rasm. Fulleren-C<sub>60</sub>

Fulleren-C<sub>540</sub>

Fullerenni 1985-yilda bir guruh olimlar Robert Kyorl, Xarold Kroto, Richard Smolli, Xis va Brayen lazer bilan hosil qilingan grafitning bug'larini mass-spektrlarini analiz qilish paytida C<sub>60</sub> va C<sub>70</sub> shaklidagi uglerod shakllarining yuqori amplitudadagi piklarini kuzatganlar va bu tuzilishli uglerod shakllarini strukturasi aniqlashga kirishganlar. C<sub>60</sub>-shaklidagi uglerodning geometrik shakli-ikosayedr ekanligi aniqlandi. Bu kashfiyotlardan oldinroq yapon (1971-yil) va sovet olimlari (1973-yil) uglerodning mana shunday shakllari bo'lishi mumkinligini aytib o'tishgan edilar. 1996-yilda Kroto, Smolli va Kyoli fullerenni kashf qilganligi va kimyo faniga hissa qo'shganliklari uchun "Nobel" mukofotiga sazovor bo'lishdi.

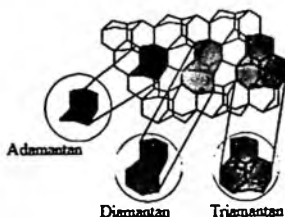
Fulleren tabiiy gazni yonishida va ugleroddan raziryad o'tkazganda hosil bo'lib turadi. 2011-yil yozida O'rta yer dengizi ustidagi atmosferasida, Barselonadan to Istambulgacha bo'lgan hududlarda

fulleren va uning birikmalari mavjudligi aniqlangan. 2010-yilda kosmosda fullerenning katta miqdorda gazsimon holatda, 2012-yilda esa qattiq holatda topilgan.

## 4.2. Nanoolmoslar

Olmosning noyob xossasi qadimdan olimlar diqqatini o'ziga tortib kelgan. Bunga sabab, birinchidan, olmos kristall panjarasida har bir uglerod atomi to'rtta boshqasi bilan mustahkam C-C kovalent bog' hosil qilib, olmosga ajoyib qattqlik beradi. U 1050 GPa bosim va 1800°C temperaturaga chiday oladi.

Nanotexnologiyalar rivojlanishi natijasida nanometr o'lchamli olmos olishga qiziqish paydo bo'ldi. *Almazoid* – makroskopik olmosning eng kichik zarrachalari, g'ishtchalari mavjudligi to'g'risida g'oya ilgari surildi, bu zarra olmosning tetraedrik tuzilishini to'liq takrorlaydi deb taxmin qilindi.



4.2-rasm. Almazoidlar

Bunday elementar g'ishtchalar-almazoidlar quyidagicha nomlarga ega bo'ldi: adamantan, diamantan, va triamantan. Almazoidlarda uglerod atomlari bir-birlari bilan kovalent bog'langan bo'lib, zarra sirtidagi atomlarning bo'sh bog'lari vodorod atomlari bilan "band". Ko'p vaqt bu birikmalar hayoliy deb hisoblangan, chunki ularni atrof-muhitdan ajratib ham, termokimyo usullar bilan ham sintez qilib ham bo'lmasdi. 1957-yili u tabiatda topildi-almazoidni xom neftdan ajratib olindi. Almazoidlar kristali turli fazoviy tuzilishga ega bo'lishi mumkin, lekin barchasining asosiy xarakteristikalari bir xil: Yung moduli 1050 GPa dan katta, suyuqlanish temperaturasi 1800°C dan

yuqori, zichligi  $3500 \text{ kg/m}^3$ . Shuning uchun almazoiddan qilingan har qanday obyekt po'latdan qilinganga nisbatan ancha katta qattiqlikka va yuqori suyuqlanish temperaturasiga ega bo'lib, boshqa materiallardan juda yengil bo'ladi.

#### 4.2.1. Nanoolmoslar olinishi

Hozirgi kunda olmos nanozarralarini olishning bir qancha usullari mavjud. Ular orasida keng tarqalganlari quyidagilar:

- tabiiy olmosdan fizik usullarda nanozarralar olish;
- o'ta yuqori bosim va temperaturalarda sintez qilish yo'li bilan olish;

- elektron va ion-nurli usullar bilan olish, bunda uglerodli material elektron yoki argon ionlari oqimi bilan nurlantiriladi;

- yuqori temperatura va bosimli uglerod bug'ini kimyoviy cho'k-tirish bilan olish. Quyidagi rasmda  $1000^\circ\text{C}$  li gaz holatidagi ugleroddan olmos nanozarrasining tug'ilish va o'sish jarayonlari tasvirlangan.

Nanoolmoslar yana detonatsion usulda olinadi, chunki, portlash vaqtida hosil bo'ladigan bosim va temperatura nanoolmoslar paydo bo'lishi uchun yetarlidir. Lekin, bunday portlovchi moddalar qimmat turadi. Rossiya davlati xalqaro shartnomalariga muvofiq million tonnadan ortiq portlovchi moddalarini yo'q qilishi zarur, ularning har bir tonnasini yo'q qilish 1500 dollarga tushadi. Akademik V.M.Loborev ularni nanoolmoslar olish uchun ishlatishni taklif qildi, lekin, bu ish amalga oshishgacha borib yetmadi. Natijada portlovchi modda ham, nanoolmos ham, pul ham yo'q. Murakkab almazoid nanostrukturalarni olish uchun avtomatlashgan mexanosintez g'oyasi istiqbolga ega bo'lib, u aniq nanomanipulyatorlar paydo bo'lishi bilan amalga oshadi. Bugun kimyogarlarning kerakli sharoitlarda va kerakli zichlikdagi turli moddalarni probirkada aralashtirib, murakkab molekular komplekslar olishga muvaffaq bo'lmoqdalar. Agar kerakli natijaga probirka yordamida erishiladigan bo'lsa, bunday vazifani nanomanipulyatorlar bajargani afzal emasmi? Molekulyar mexano-sintez g'oyasi juda sodda, u avtomobillar yig'uvchi robotlashgan fabrikani eslatadi: nanomanipulyator atomni olib yig'ilayotgan obyekt sirtiga biriktiradi. Bunday tizim juda sodda va samarali bo'lib ko'rinadi, bu haqida 10 bobda batafsil ko'rib chiqiladi.

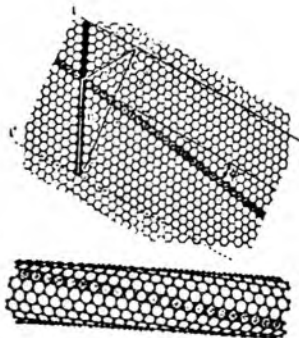
### 4.3. Uglерod nanonaychalari

1991-yilda yapon olimi S.Iidjima elektrodga lazer ta'sir qildirib hosil qilingan grafit bug'ida nanonaychalarni topgandan keyin uglерod nanostrukturalarga bo'lgan qiziqish yanada oshib ketdi. Ularning eng oddiyolari va tadqiqot-amaliyot uchun katta qiziqish uyg'otganlari bir devorli nanonaychalar bo'lib chiqdi.

Bu naychalarning ham devorlari uchlarida uglерod atomlari joylashgan oltiburchaklardan tuzilgan.

Uglерod nanonaychalari ichi bo'sh silindr shaklida bo'lib, diametri 0,5+2 nm va uzunligi birnecha 10 mkm gacha bo'lishi mumkin. Hozirgi paytda ulardan kattaligi nanometrlarga teng bo'lgan elektron qurilmalari qurilmoqda. Yaqin kelajakda nanonaychalardan har xil priborlarning, shu jumladan, kompyuterlarning kerakli elementlari yasala-boshlanadi. Natijada informatsiyani yozish zichligi o'zining nazariy chegara qiymatigacha yetib boradi (bitta molekulaga bir bit) va kompyuterlar deyarli chegaralanmagan xotiraga va ishlash tezligiga ega bo'lib qoladilar.

**O'ralgan grafit qatlam geometriyasi.** Agar atomlari grafit tipida joylashtirilgan lentani silindr shaklida o'ralsa, uglерod nanonaychasi hosil bo'ldi. Nanonaycha ustida atomlarning qanday joylashganini bilish uchun grafit listining ustida vektor  $C=(na_1, ma_2)$  ni chizamiz, bu yerda  $a_1$  va  $a_2$ —bazis vektorlar,  $n$  va  $m$  lar—butun sonlar. Shu vektorning boshi va uchiga perpendikulyar ravishda  $L$  va  $L'$  chiziqlarini chizamiz va shu chiziqlar bo'yicha listdan uzunligi cheksiz bo'lgan lenta qirqib olamiz. Shundan so'ng lentani silindr shaklida shunday o'raymiz-ki, natijada  $L$  va  $L'$  chiziqlar bir—birining ustiga tushsin. Hosil bo'lgan silindrning aylana uzunligi  $S$  vektorning uzunligiga (moduliga) teng bo'ladi va  $u(n, m)$  nanonaycha deb ataladi. Umuman olganda nanonaychalar vintoviy (vint) simmetriya o'qiga ega bo'ladilar va bunday nanonaychalar xiral nanonaychakalar deyiladi. Faqat  $(n_1, 0)$  va  $(n_1, n)$  nanonaychalar xiral bo'lmaydi, bunday nanonaychalarda oltiburchaklar silindr o'qiga parallel va perpendikulyar ravishda joylashgan bo'ladilar. 4.3-rasmdan ko'rinib turibdi-ki, xiralik burchagi  $F$  silindr o'qi bilan oltiburchaklarning yo'nalishi o'rtasidagi burchakka teng.



4.3-rasm. Nanonaychani modelini tuzishi: grafit qatlam va lentasimon nanonaycha

Nanonaycha geometriyasini  $(n, m)$  indeksidan tashqari yana silindr  $S$  ning aylanasini uzunligi va xiralik burchagi  $F$  bilan ham xarakterlash mumkin. Agar vektor  $S$  oltiburchaklarning vertikal yoki qiya yo'nalgan «siyraklashgan» chizig'i bo'ylab yo'nalgan bo'lsa, u holda xiral bo'lmagan  $(n, 0)$  va  $(n, n)$  nanonaychalar hosil bo'ladi.

**Nanonaychani metall va yarimo'tkazgichligi.** Elektron funksional elementlarni yaratish va bu elementlarni birlashtirib murakkab priborlarni ishga tushirish uchun yarimo'tkazgichlar va tokni yaxshi o'tkazuvchi materiallar (xususan, metallar) kerak.  $(n, m)$  indeksleri har xil bo'lgan nanonaychalar—bular, umuman olganda, tuzilishi har xil bo'lgan polimerlardir, shuning uchun ularning elektr o'tkazuvchanliklari ham har xil bo'ladi.

Nanonaychalarda har bir uglerod atomi uchta qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan bo'ladi. Bunda har bir uglerod atomining to'rt valent elektronidan uchta lokallashtirilgan  $\sigma$ -bog' hosil qiladi, to'rtinchi elektron esa delokalizatsiya qilingan  $\pi$  bog'lar sistemasini hosil qiladi (xuddi benzoldagi kabi). Bu  $\pi$  elektronlar o'zlarining atomlari bilan kuchsiz bog'langanlar, shuning uchun ular sistemada zaryadlarni tashishda qatnashishlari mumkin. Buning uchun elektron bilan egallangan  $\pi$ -holatlar bo'sh  $\pi^*$ -holatlar bilan qo'shib ketgan bo'lishi kerak, aks holda nanonaycha yarimo'tkazgich bo'ladi. Hozirgi

paytda n–m ayirmaning qiymatiga qarab nanonaycha metall bo‘ladimi yoki yarimo‘tkazgichmi – osongina aniqlaydigan metodlar topilgan.

#### **4.4. Grafen va uni olishning Novoselov usuli (skotch lentasi usuli)**

Birinchi marta grafen 2004-yilda K. Novoselov va A. Geym tomonidan juda sodda tarzda olingan: YYPG (Yuqori yo‘naltirilgan piroolitik grafit) na‘munasi yopishqoq skotch lentalari orasiga joylashtirilgan va qatlamlar ketma-ket oxirgi ingichka qatlam qolguncha tozalangan. Ushbu plyonkalar tarkibida bir qatlamli grafen va oz miqdordagi ko‘p qatlamli grafen ham bo‘lgan. So‘ng filmlar standart  $\text{Si/SiO}_2$  substratiga bosildi; shu yo‘l bilan ikki o‘lchovli plyonkani barqarorlashtirishga erishildi. Plyonkalarining gorizontol o‘lchamlari taxminan 10 mkm. ni tashkil qiladi. Usul skotch lentasi usuli deb ataladi. Ammo, bu usul sodda va qulay ko‘rinishda bo‘lsada, aslida uni ko‘paytirish qiyin va faqat juda oz miqdordagi (0,001 mg dan ko‘p bo‘lmagan) grafen olishga imkon beradi.

##### **4.4.1. Ultratovush ta'sirida suyuqlikda grafitning qatlam-qatlam bo‘linishi orqali grafen olish**

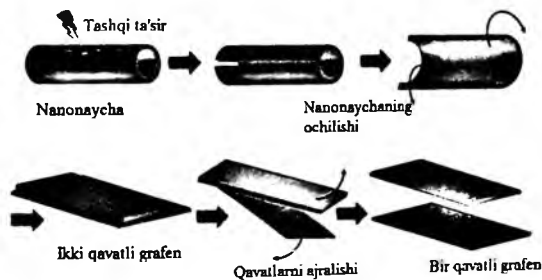
Grafitdagi qatlamlar orasidagi bog‘lanish energiyasi 16,75 J/mol ( $15^\circ\text{C}$  da) ni tashkil qiladi. Qatlamlarni ketma-ket ajratish va ularni suyuqlikda barqarorlashtirish uchun erituvchining grafen yuzasi bilan o‘zaro ta'sir energiyasi (solvatlanish energiyasi) qatlamlar orasidagi bog‘lanish energiyasi kattaligi tartibida bo‘lishi kerak. Shuning uchun grafitning qatlamlarini dispergirlash katta ahamiyatga ega. Shunday qilib, suvda grafit kukuniga ultratovush ta'sirida sirt faol moddasini (natriy dodesilbenzil sulfat) qatlamlar soni bo‘yicha 1 dan 16 gacha keng taqsimlangan to‘plamlarni beradi; bu raqamning atigi 3% bir qavatli qatlamga mos keladi. Mahsulot ultratovush orqali qayta ishlanganda ham, bitta qatlamli qavatlar foizi ko‘paymaydi.

Grafenning eritmada solvatlanish energiyalari to‘g‘risida ma‘lumotlar yo‘qligi sababli, ko‘plab tadqiqotchilar turli xil erituvchilarning tarkibidagi uglerod nanonaychalarini dispergatsiyalash bo‘yicha ishlarning natijalaridan foydalanganlar. Grafit N-metilpirrolidon, N,N-

dimetilsetamid,  $\gamma$ -butirolakton, 1,3-dimetil-2-imidazolidinon va shunga o'xshash erituvchilarda dispergirlanadi. Barcha holatlarda tarkibida turli xil bir qatlamli grafen bor bo'lgan mahsulotlar aralashmasi olinadi. Shunday qilib, N-metilpirrolidonda dispergirlanganda aralashmadagi bir qatlamli grafen miqdori 12% massani tashkil etgan, ammo dastlabki grafit massasiga nisbatan bu qiymat 1% massadan oshmagan. Aralashmadagi dag'al fraksiyalarni qayta dispergirlash mumkin, keyin bitta qatlamli grafenning unumi 7-12% massaga yetishi mumkin.

#### 4.4.2. Nanonaychalarni "kesish" orqali grafen olish

Ko'p qatlamli uglerodli nanonaychalarni u yoki bu usul bilan ochish orqali grafenni (asosan ko'p qatlamli) olish usuli istiqbolli hisoblanadi. Nanonaychalarni ochishning ikki usuli taklif qilingan-kimyoviy va fizikaviy. Birinchi holda, uglerod nanonaychalari  $CH_3COOH$  yoki  $H_3PO_4$  eritmasida  $KMnO_4$  va  $H_2SO_4$  ishtirokida  $65^\circ C$  da ishlov beriladi. Bu jarayonda ko'p qatlamli grafen zarralarini olish mumkin bo'lgan mahsulotlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Hozirgi vaqt ushbu usul takomillashtirishni talab qilmoqda.



4.4-rasm. Nanonaychalarni kesish orqali grafen olish

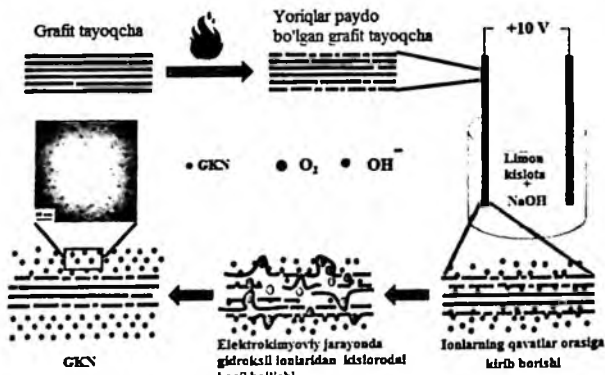
Keyingi usulda doimiy impulsli tok oqimi yordamida ko'p qatlamli uglerodli nanonaychalardan grafenlar olingan. Jarayon "kiyimni yechib olish" ga o'xshaydi, shuning uchun kesilgan joy nanonaycha bo'ylab qo'llaniladigan elektr maydoni yo'nalishi bo'yicha harakatlanadi.

#### 4.4.3. Grafen kvant nuqtalarini olish

Grafen kvant nuqtalari (GKN) va grafen oksidi kvant nuqtalarini (GOKN) olish bo'yicha hozirgi vaqtda ko'plab ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. GKN/GOKN larni olish uchun grafit elektrodlar qo'llanilib, elektrokimyoviy usul bilan tayyorlanadi. Grafen kvant nuqtalari limon kislotasi va ishqorning suvdagi eritmasi muhitda olinib, jarayon davomida limon kislotasi konsentratsiyasi domiy ushlab turiladi.

GKN1-GKN4 kvant nuqtalarining to'rt turi, eritmadagi ishqor konsentratsiyasini o'zgartirish orqali olinadi, shu bilan birga limon kislotasi konsentratsiyasini doimiy saqlanadi. Eritmadagi ishqor konsentratsiyasining o'zgarishi natijasida GOKN lar ham hosil bo'ladi. Limon kislotasi va ishqorning muvozanatli ta'sirlashuvi holati natijasida GKN (GKN3) hosil bo'ladi. Shu bilan birga, ishqor konsentratsiyasining uch xil o'zgarishi natijasida GOKN (GKN1, GKN2 va GKN4)lar hosil bo'ladi.

Elektrokimyoviy usul bilan GKN larni tayyorlashning sxematik tasviri 4.5-rasmda keltirilgan.



4.5-rasm. Grafitdan elektrokimyoviy usulda grafen olish

Grafit tayoqchalari boshlang'ich material sifatida olinadi. Grafit tayoqchasining sirtida uglerod qavatlar katta va zich joylashgan. Qavatlarida yoriq qismlarni hosil qilish uchun grafit tayoqchalari

1050°C da 5 daqiqa davomida qizdiriladi. Elektrokimyoviy jarayonida yoriqli joylarda qavatlarining kesilishi va oksidlanish sodir bo'ladi. Ko'proq yoriqlarni keltirib chiqarish qavatlarini kesish va oksidlanish uchun ko'proq joylarni yaratadi va jarayonni oson borishini ta'minlaydi. Tayyorlangan grafit tayoqchalari anod va katod sifatida ishlatiladi va limon kislotasi va NaOH aralashtirilib tayyorlangan suvli eritmasiga botiriladi. Eritmada natriy sitrat tuzi hosil bo'ladi. Eritmada  $H^+$  va  $OH^-$  ionlarini beradigan gidroliz jarayoni sodir bo'ladi. Musbat elektr qutbga ulangan yoriqlari mavjud grafit tayoqchasining grafit qatlamlari orasiga anionlarning ( $OH^-$  ionlari) kirib borishi kuzatiladi (qatlamlar orasidagi masofa 0,35 nm ni tashkil qiladi).  $OH^-$  ionlari yoriqli joylarda oksidlanadi.  $OH^-$  ionlaridan hosil bo'lgan kislorod grafit qatlamlari orasida ortiqcha bosim hosil qiladi.  $OH^-$  ionlari va kislorod grafit qatlamlari orasidagi Van der Vaals kuch ta'sirlarini uzadi va bu yoriqli grafit tayoqchasining (anod) yemirilishiga olib keladi.

GOKN larni rentgen fotoelektron spektroskopiyasi bilan tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, kislorod funksional guruhlarini aniqlandi. Olingan zarrachalar transmission elektron mikroskopida o'rganilib, o'rtacha o'lchami 2-3 nm ni tashkil qilishi aniqlangan.

Raman spektrlarida rentgen difraksiyasi cho'qqisi  $10^\circ$  atrofida bo'lishi va keng D tasma cho'qqisi  $1350 \text{ cm}^{-1}$  da ekanligi GOKN lar yuzasida kislorod tutgan funksional guruhlar mavjudligini tasdiqlaydi. Ushbu GKN va GOKN lar 365 nm ultrabinafsha nurlar ta'sirida ko'kdan yashil ranggacha lyuminesensiya ko'rsatadi.

#### 4.5. Oltinugurt nanozarrachalari va ularni olish

Oltinugurt nanozarrachalariga hozirgi kun tibbiyoti katta qiziqish bilan qaramoqda. Oltinugurt nanozarrachalari yordamida ko'plab rak kasalliklarini davolash ustida izlanishlar olib borilmoqda. Oltinugurtni rak to'qimalari qabul qilishi oson elementlardan hisoblanadi, chunki u hujayra metabolizmda muhim rol o'ynaydi. Oltinugurt ko'plab fermentlar va glutation va tioredoksin kabi antioksidant molekullarning ajralmas tarkibiy qismidir.

Oddiy reaksiya asosida oltinugurt nanozarralari sintezi quyidagicha olib boriladi: 50ml (0,80M) natriy tiosulfat ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 50ml distillangan suvda eritiladi va ultratovush berish orqali aralashish

jarayonini tezlashtiriladi. So'ng 250ml konusning kolbaga solingan 20ml distillangan suvda 0,20ml (0,02M) tetrametilammoniy bromid sirt faol moddasi eritiladi. Natriy tiosulfat va tetrametilammoniy bromid eritmaları aralashiriladi va 120 ayl/min tezlikda mexanik aralashiriladi. Aralashma harorati 40°C da ushlab turiladi. Keyin aralashmaga 40 ml (1,0 M) xlorid kislotasi eritmasi qo'shib, doimiy aralashtirish davom ettirilib nanozarrachalar hosil qilinadi. 45 daqiqadan so'ng reaksiya to'xtatiladi va hosil bo'lgan sariq cho'kmalar to'planib, distillangan suv bilan yuvilib, keyin quritildi. Olingan oltinugurt nanozarrachalarining SEM da olingan ta'sviri quyidagi 4.6-rasmda keltirilgan.



4.6-rasm. Oltinugurt nanozarrachalari

#### 4.6. Kremniy nanozarrachasini olish

Erkin Si KN larini turli usullar orqali sintez qilinishi mumkin. Masalan, lazer impulsi ta'siri, kimyoviy sintez va keng qo'llaniladigan elektrokimyoviy usullarni misol qilib ko'rsatish mumkin. Ko'plab tadqiqotlar natijasida bir necha nanometr o'lchamli Si KN larni olishga erishilgan.

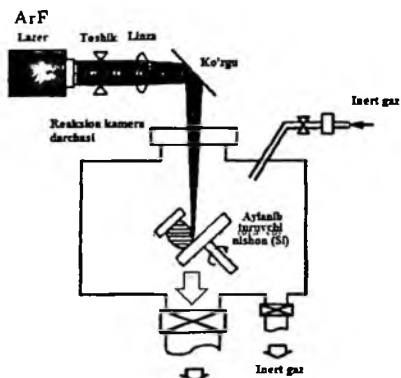
Mis va molibdenning yalang'och metall klasterlarini olish uchun metall bo'lagini impulsi tovush tezligidan yuqori lazerli bug'latish jarayonidan foydalaniladi. Si plastinasida asosan yarimo'tkazgichli nanozarrachalarni, ayniqsa, Si nanozarrachalarni olish uchun ham laser nurlari ta'siridan foydalanish mumkin. Doimiy geliy (He) gaz atmosferasi ostida argon-florid (ArF) eksimer lazer nuri impulslari yordamida (4.7-rasm), Yoshida va boshqalar Si nanozarrachalarning kattalashib borishi, He bosimining ko'tarilishiga mutanosib ekanligini ko'rsatdi. Buning sababi sifatida nanozarrachalarning muhitdagi gaz atomlari bilan to'qnashuv natijasida hosil bo'ladigan kinetik energiyalarini uyg'unlashishi bilan bog'liq degan fikr aytib o'tgan. Tajribada olingan nanokristalit  $d_m$  diametri va inert gazning atmosfera bosimi  $p$  o'rtasidagi munosabatni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$d_m \propto \sqrt[3]{\rho} \propto \sqrt[3]{p}$$

bu yerda  $\rho$  – muhitdagi gazning zichligi.

Atmosferadagi gaz bosimi va zarrachalar o'lchami o'rtasidagi o'zaro bog'liqlikdan tashqari, zarrachalarning yadrolash, o'sish va to'planish jarayoniga ta'sir qilishi mumkin bo'lgan boshqa nurlanish parametrlari, masalan,urning takrorlanish tezligi, impuls davomiyligi va energiyasi hisobga olinadi. Kuzmin va boshqlar argon (Ar) lazer yordamida etanolga botirilgan maqsadli kremniyni nurlantirish orqali zarrachalarning o'rtacha kattaligi impuls davomiyligi bilan to'g'ridan-to'g'ri o'zgarib turishini aniqladilar. Intantaglia va uming hamkasblari o'rtacha o'lchamlari 65 nm va 5 nm bo'lgan Si nanozarrachalarni muvaffaqiyatli sintezlashdilar. Zarrachalar uchun nurlanish impulslari mos ravishda 0,4 mJ va 0,15 mJ ni tashkil etdi. Bundan tashqari, lazer bilan ishlov berishdan keyin nanozarrachalar o'lchamlarini boshqa usullar yordamida nazorat qilish sinab ko'rilgan. Abderrafi. xloroformda ( $CHCl_3$ ) Si plastinasiga lazer impulsi ta'sir qildirgan holda

ikki bosqichli usuldan foydalanib kichik o'lchamli *Si* nanozarrachalarni muvaffaqiyatli sintez qildi. Keyinchalik izopropanol, florid kislotasi (*HF*) va geksan (3:1:3) aralshmasidan ham foydalanib ko'rilgan. *HF* zarralar hajmini kamaytirishda muhim rol o'ynashi shubhasiz, chunki u koagulyatsiyani oldini olish va *Si* oksidi sirtini olib tashlash uchun javobgar hisoblanadi.



4.7-rasm. *Si* nanozarrachalarni lazer nuri ta'sirida olish qurilmasi

Femtosekund lazer tizimidan foydalangan holda, Intartalia va boshqalar DNK-biomolekulyar birikmasi yordamida *Si* nanozarrachalarini olish uchun sintezining yanada qulay yo'lini ishlab chiqqanlar. Bir qatorli oligonukleotidlar deionizatsiyalangan suvga solinib, so'ngra *Si* plastinasi ushbu biomolekulalar mavjud eritmaga botirib, keyin lazer impulsi o'tkazilgan va oligonukleotidlar bilan birlashtirilgan *Si* nanozarrachalarni samarali olish uchun zaruriy parametrlarni optimal qiymatlari aniqlangan. *Si* nanozarrachalarning o'rtacha o'lchami 60 nm dan 5 nm gacha kamayishi mumkin. Hozirgi kunda ko'pgina tadqiqotchilar *Si* nanokristallarini tayyorlash uchun lazer impulsi ta'siridan foydalanishni afzal ko'rishmoqda. Buning asosiy sababi zarracha o'lchamlarini tajriba parametrlarni boshqarish orqali va boshqa kimyoviy moddalarni qo'shmasdan osongina nazorat qilish mumkin.

Biroq, bu usuldagi mahsuot umumining past bo'lishi kamchiliklardan biri sanaladi.

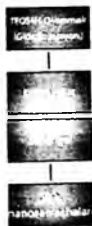
#### 4.6.1. Kremniy(IV) oksid nanozarrachalari

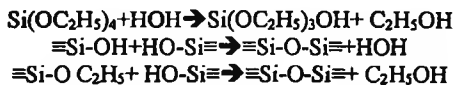
Kremniy dioksidi  $SiO_2$  ning nanozarrachalari hayratlanarli darajadagi xossaga ega: agar ularni qandaydir material sirtiga qoplansa, ular sirt molekullari bilan birlashib, sirtga kir va suv yuqmaydigan bo'lib qoladi. Bu zarra yordamida yasalgan nanoqoplamaning o'z-o'zini tozalash xossasi oyna, plitka, yog'och, tosh va boshqalarni turli ta'sirlardan himoya qiladi. Ifloslik zarralari himoya qatlamining ichiga kirolmaydi va yopisha olmaydi, suv esa osonlikcha undan oqib barcha kirlarni yuvib ketadi.

Nanotexnologlar qanday qilib, faqatgina yog'och va toshlarnigina himoyalashni emas, balki siz va bizlarning kiyimlarimizni saqlashni ham o'ylab topishdi. Mato iplariga chuqur kirib boruvchi,  $SiO_2$  nanozarrasini bir litr suvdagi aralashmasi 5-30 kv.m. yuzali matoga ishlov berish uchun yetarlidir. Matoga qoplama tortilgandan so'ng havoni yaxshi o'tkazadi, lekin namlikni o'tkazmaydi. Shundan keyin qiyin yuviladigan kofein, moy, loy dog'lari to'g'risida o'ylashni unutsak ham bo'ladi.

Kremniy(IV)oksid nanozarrachalari bir necha xil usullarda olinadi. Eng keng tarqalgan usullaridan biri zol-gel usuli hisoblanadi. Zol-gel usulida  $SiO_2$  nanozarrachalarini olish uchun metal alkoksidlari, tetraetilortosiikat ( $TEOS-Si(OR)_4$ ) yoki natriy silikat ( $Na_2SiO_3$ ),  $HCl$ , katalizator sifatida ammiak ( $NH_3$ ) moddalari ishlatiladi. Sintez jarayoni quyidagicha olib boriladi.

Sxema 4.1.





### Savol va topshiriqlar:

1. Fullerenning qanday turlari bor?
2. Nanonaychalar qanday olinadi?
3. Nanonaychalarning yarim o'tkazuvchanlik xossalariidan qanday foydalanish mumkin?

## 5-BOB. NANOZARRACHALARNI FIZIK-KIMYOVIY TAHLIL QILISH USULLARI

Elektron mikroskoplarning bir-biridan o'lbah usuli bilan farqlanuvchi ikkita modifikatsiyasi mavjud: –yorituvchi elektron mikroskoplar –YEM (просвечивающий электронный микроскоп-ПЭМ); –rastri elektron mikroskoplar (skanerlovchi – rastrovый электронный микроскоп - РЭМ).

YEMda yoritish tizimida hosil bo'lgan elektronlar oqimi materiyaning juda nozik (100 nm dan kam) qatlamidan o'tadi va sochiladi. Sochilgan nurlanish oqimi obyektiv linzalari orqali o'tadi va qayta tasvirga aylantiriladi. So'ngra ular oraliq linzalar bilan kattalashtiriladi va ekranga, fotografik plastinkaga tushiriladi yoki displeyda namoyish etiladi. Shunday qilib, YEM o'rganilayotgan namunaning ichki mikrostrukturasi haqida ma'lumot beradi.

YEMning elektron-optik sitemada (ustunda) vakuum tizimi yordamida kuchli vakuum (bosim  $\sim 10^{-5}$  Pa gacha) hosil qilinadi. Elektronlarning manbalari sifatida katodlarning ikki turi ishlatiladi: termoelektronli va avtoemissiyali. Termoelektronli katodda-sirt va vakuum o'rtasidagi potentsial to'siqni yengib o'tadigan haroratdan yuqori haroratda qizdirilganda *moddaning elektronlar chiqarish qobiliyatidan* (yorib chiqish ishi) foydalanadi.

Ushbu maqsadda suyuqlanish harorati yuqori bo'lgan yoki yorib chiqish ishi kichik bo'lgan moddalardan foydalaniladi. Ilgari, bu maqsadda volfram simlari (*Tsuyuqlanish*=3660 K) ishlatilgan va hozirda zamonaviy qurilmalarda yorib chiqish ishi kichik bo'lgan lantan geksaboridi  $LaB_6$  ishlatiladi.

Tezlashtiruvchi kameradan chiqishda elektronlarning energiyasi va to'liq uzunligi -tezlashtiruvchi kuchlanishga bog'liq bo'lib, ularning qiymatlari har xil YEM turlari uchun 20 dan 200 kV gacha o'zgarib turadi. Bu elektronlarning kirib borish kuchini va mikroskopning aniqlik o'lchamlarini belgilaydi. Maksimal tezlashtiruvchi kuchlanishda aniqlik o'lchami 1,4 angstromga yetishi mumkin (bunda tasvir 1500000 marta kattalashadi).

Namuna odatda 2-3 mm diametrligacha metall setka (to'r) ustidagi maxsus namuna ushlagichiga joylashtiriladi. Namuna ushlagich o'zaro perpendikulyar ikki yo'nalishda, turli yo'nalishlarda qiyshiq

tutqichlar tizimi tomonidan harakatga keltiriladi, bu to'qima kesilishini yoki dislokatsiya va qo'shilish kabi kristall panjaraning nuqsonlarini tekshirishda juda muhimdir.

YEMning soddalashtirilgan tavsifida elektron zambarakda va yuqori voltli tezlatgichda hosil bo'lgan elektron oqimi, birinchi va ikkinchi kondensatorlar tomonidan ikki marta fokuslantirilgan bo'lib, ular o'rganilayotgan obyektga o'lchamlari 1 dan 20 mm gacha bo'lgan *elektron nuqta* hosil qiladi. Elektronlarning bir qismi namunadan o'tayotganda sochiladi va apertur diafragmasi tomonidan ushlanib qoladi. Tarqalmagan (sochilmagan) elektronlar diafragma teshigidan o'tadi va obyektiv tomonidan fokuslanadi. Shakllangan birinchi kattalashtirilgan tasvir keyinchalik oraliq linzalar bilan kuchaytiriladi va proyeksion linzalar tizimiga kiradi, katodalyuminluminestsent ekranga tushgan elektronlar ta'sirida yoritilib, tasvir hosil bo'ladi.

### 5.1. Elektron mikroskop

So'nggi yillarda nanofanning jadal rivojlanishi tufayli nanoobyektlarning tuzilishi va ularni aniqlash usullari yaratildi. Ular orasida eng muhimlari elektron mikroskopiya va skanerlovchi zonli mikroskopiya ("nanoskopiya" deyish aniqroq bo'ladi) hisoblanadi.

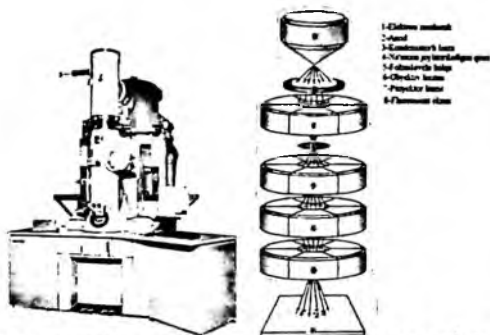
Oddiy optik mikroskoplar, hatto ularning eng kuchlisi bo'lsa ham, nanozarrachalarni ko'rish imkoniyatiga ega emas. Buning sababi tasvirni ko'rish uchun mikroskopda to'lqin uzunligi 400-700 nm bo'lgan ko'rinadigan yorug'likni qo'llanilishidir. Ma'lumki nurning to'lqin uzunligi qiymatidan ko'rilyotgan zarracha o'lchami kichik bo'lsa, bu zarrachani ko'rib bo'lmaydi. Shuning uchun, optik mikroskopda siz tirik hujayralarni ko'rishingiz mumkin, ularning kattaligi mikrometrlarni (ya'ni minglab nanometrlar) tashkil etadi, ammo kichikroq nanometr o'lchamli narsalar ko'rinmaydi. Buning uchun to'lqin uzunligi ancha qisqa bo'lgan nurlar kerak.

XX asr 30-yillarning boshlarida nemis muhandislari E.Ruska va M.Knoll yorug'lik o'rniga to'lqin xususiyatlariga ega bo'lgan elektronlar oqimini ishlatishni taklif qildilar. 1931-yilda Ruska va Knoll tasvirni atigi 400 marta kattalashtirishga qodir bo'lgan birinchi elektron mikroskopni yaratdilar, ammo u zamonaviy qurilmalarda qo'llaniladigan barcha printsiplarni o'zida mujassam etgan edi. Hozirgi

vaqtda elektron mikroskoplar 90 million marta kattalashishi va 0,06 nm fazoviy shaklni ko'rish mumkin, bu ko'pchilik atomlardan ham kichikdir.

Optik va elektron mikroskopning qurilmalari juda ko'p umumiy narsalarga ega. Ular nurlanish manbasini, o'rganilayotgan obyektga nurlanishni yo'naltirish tizimi va yozib olish moslamasi-detektoridan iborat. Elektron mikroskopda elektron-zambarak elektronlar manbai, elektron nurni fokuslash uchun elektromagnit linza, detektor sifatida lyuminescent ekran ishlatiladi (5.1-rasm).

Transmissiya va skanerlovchi elektron mikroskoplari o'lchov aniqlash texnikasiga ko'ra bir-biridan ajralib turadi. Ular obyekt haqida turli xil ma'lumotlarni taqdim etadilar va ko'pincha birgalikda foydalanadilar.



5.1-rasm. Zamonaviy elektron mikroskop va uning tuzilish sxemasi

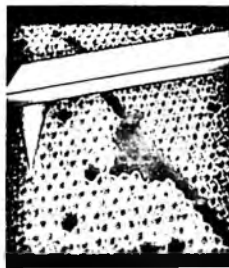
## 5.2. Zondli mikroskopiya

Nanotexnologiya uchun asosan o'lchamlari 100 nm dan kichik bo'lgan zarrachalar qiziqish uyg'otadi. Lekin bunday obyektlarni eng yaxshi optik mikroskopda ham ko'rishning imkoni yo'q, ularni birorta qurilma bilan ushlab qandaydir operatsiyalarni bajarish to'g'risida esa o'ylamasam ham bo'ladi. Ana shu sababli nanoobyektlarni tadqiq qilish, yaratish va ular ustida manipulyatsiya ishlarini bajarishga imkon

beruvchi qurilmani yaratish muammosi ko'ndalang qo'yildi. Ana shunday qurilmalarning yaratilganlaridan eng universal—bu zondli mikroskoplardir. Albatta, bunday mikroskoplar yaratilishidan avval ham nanoobyektlarni ko'rishga imkon beruvchi elektron mikroskoplar bo'lgan, ular haqiqatan ham qudratli qurilmalar bo'lib, ayniqsa, biologiya fanining rivojlanishida juda katta rol o'ynadilar. Lekin ularning ham jiddiy kamchiliklari bor ekan: tekshiriladigan obyektни tayyorlash jarayoni murakkab bo'lganligi uchun uning xossalari o'zgarib ketishi mumkin; obyektning strukturasi va xossalari yuqori energiyali elektronlar oqimi ta'sirida sezilarli darajada o'zgarishi mumkin; mikroskopning ichida chuqur vakuum hosil qilinishi kerak; mikroskop juda qimmat turadi (~1mln AQSH doll.); ekspluatatsiya qilinishi murakkab; mikroskopda ishlaydigan personal yuqori kvalifikatsiyali bo'lishi shart.



5.2-rasm. Zondli mikroskop ninasi



5.3-rasm. Zarrachalar yotgan yuzani nina-zondi bilan tekshirish

Zondli mikroskopda asosiy qurilma bo'lib juda ingichka nina-zond xizmat qiladi, u shunday ingichka bo'ladiki, uning uchida 1+2 ta atom joylashgan bo'ladi. Ninani obyekt yuzasiga juda yaqin olib kelib uchchala koordinata bo'ylab yuzani aylanib chiqish mumkin (bunday harakat inglizchada «to scan», «scanning», rus tilida «сканировать» deyiladi). Biz bu harakatni «skanerlash» deb ataymiz.

Nina-zondni shunday harakat qildirib obyekt yuzasini «ko'rib» chiqadigan mikroskoplar «skanerlaydigan zondli mikroskoplar» deb

ataladi. Hozirgi kunda bunday mikroskoplarning turi ko'p va yil sayin ko'payib bormoqda. Ularda ikkita umumiy narsa bor—ingichka nina-zond va uni tadqiq qilinadigan yuza ustida skanerlaydigan mexanizm. Yuza birin—ketin skanerlanib chiqilgandan keyin monitorda yuzaning tasviri chiziladi.

Biz bu yerda faqat ikki xil mikroskopga to'xtalib o'tamiz: skanerlaydigan tunnel mikroskopi va atom—kuch o'lchash mikroskopi.

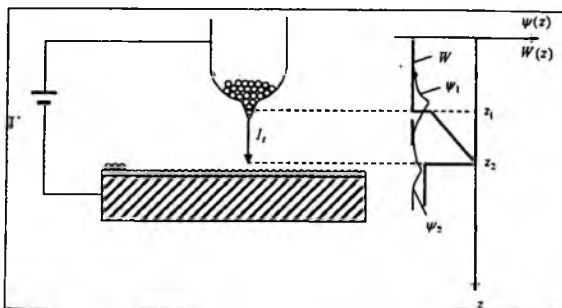
### 5.3. Skanerlaydigan tunnel mikroskop

Butunlay zamon talablariga javob beradigan, ta'svir chizilishi kompyuterlashgan va tunnel effekti asosida ishlaydigan birinchi zondli mikroskopni G.Binnig va G.Ryorer 1981-yilda ixtiro qildilar va o'z ixtirolari uchun ular 1986-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar. Albatta, o'sha paytda fan va texnika oldida qattiq jismlar yuzasidagi defekt va atomni yolgiz bir o'zini ko'ra olish vazifasi turar edi. Optik mikroskoplar bu vazifani prinsipial ravishda bajaraolmas edilar. Bunday mikroskoplarda buyumlar yorug'lik to'lqinlari yordamida kuzatiladi va ularning ajrata olish qobilyati difraksion chegara bo'lmish  $\delta = 0,5\lambda/n$  ifoda bilan belgilanadi, bu yerda  $\lambda$ -yorug'lik to'lqin uzunligi,  $n$ -kuzatilayotgan buyum va mikroskop obyektivi o'rtasidagi shaffof muhit sindirish ko'rsatkichi (odatda  $n = 1,2 + 1,5$ ). Demak, optik mikroskopning ajrataolish qobilyati  $\delta$  taxminan ishlatilayotgan yorug'lik to'lqin uzunligining yarmiga teng ( $\delta = \lambda/2$ ). Ko'zga ko'rindigan nur uchun  $\delta \approx 200 \text{ nm}$  (real sharoitda  $\delta$  bundan sezilarli darajada katta bo'ladi). bu esa atom o'lchamlaridan kamida 1000 marta kattadir.

Tunnel mikroskopning ishlash printsiipi quydagicha: nina-zond ehtiyotlik bilan tekshirilayotgan yuzaga yaqinlashtiriladi, so'ngra nina bilan yuza o'rtasiga kichik kuchlanish (odatda bir necha volt) beriladi. Bu kuchlanish ta'sirida nina bilan obyekt yuzasi o'rtasidagi oraliqdan kuchsiz ( $\sim 10^{-9} \text{ A} = 1 \text{ nA}$ ) tunnel toki o'ta boshlaydi. Bu tokning qiymatini maxsus elektronika o'lchaydi, kompyuter esa uni xotirasida saqlab qoladi. Nina-zondni pretsezion pezomanipulyator yordamida yuza bo'ylab tochkadan tochkaga yuritib (skanerlab) yuza holati haqida ma'lumot to'planadi. Tunnel tokining o'lchangan qiymatlaridan foydalanib maxsus programma bo'yicha yuza ta'sviri chiziladi. Bu yerda «ta'svir» deganda shartli ravishda ma'lum bir vizual obrazni

tushunish kerak, bu obraz yuzaning geometrik, elektr, kimyoviy, emission va boshqa xossalari umumlashtirishdan hosil qilinadi.

Shuni aytish kerak-ki, nina-zond uchi juda ingichka bo'lishi va uning o'tkir uchi bitta atom bilan tugashi kerak. Zond bilan obyekt o'rtasidagi masofa bir necha angstromga yaqinlashganda zond uchidagi va obyektning unga eng yaqin joyidagi atomlarning elektronlari to'liq funksiyalari bir-birining ustiga tusha bosiblaydilar.



5.4-rasm. Skanerlaydigan tunnel mikroskopining ishlash printsiptini tushintiradigan sxema.

Ana shunda kichik ( $0,01 \div 10V$ ) volt kuchlanish ta'sirida zond va obyekt o'rtasida tunnel toki paydo bo'ladi. Barer rolini amalda vakuum deb hisoblash bo'ladigan zond va obyekt o'rtasidagi oraliq o'ynaydi. Oraliq  $\leq 1nm$  bo'lganda uni hatto atmosfera bosimida ham havo molekullari uchramaydigan joy deb qarash mumkin. Zond-obyekt yuzi o'rtasida elektronning to'liq funksiyasi quyidagi eksponenta bo'yicha kamayib boradi:

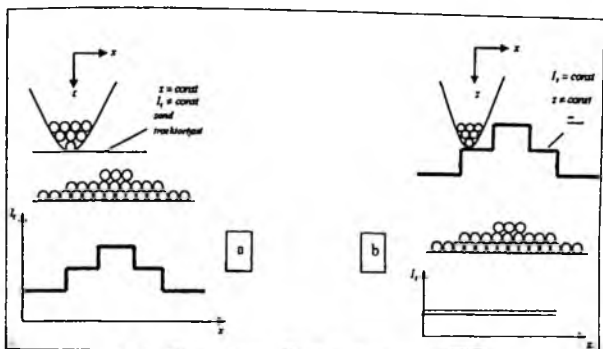
$$\Psi(z) = \psi_0 \exp \left[ -\frac{\sqrt{2m(W-E)}}{\hbar} z \right], \quad (5.1)$$

bu yerda  $m$ -elektron massasi,  $E=eV$ -elektron energiyasi,  $e$ -elektron zaryadi,  $V$ -berilgan kichik kuchlanish,  $W$ -potensial energiya). Shuning uchun tunnel tok  $\Delta z = z_2 - z_1$  ga eksponentsial ravishda bog'liq bo'ladi:

$$I_t = V\rho(E_F) \exp\left[-2\frac{\sqrt{2m(W-E)}\Delta Z}{\hbar}\right] \quad (5.2)$$

(bu yerda  $\rho(E_F)$ —obyekt elektronlarining Fermi holati  $E_F$  atrofidagi holatlari zichligi). Barenning odatiy balandligi  $w \approx 5 \text{ eV}$  bo'lganligi uchun  $\Delta Z$  0,1nm ga oshganda tunnel tok qiymati taxminan 10 marta kamayadi.

Tunnel mikroskoplarning 2 tipi hozirgi kunlarda keng tarqalgan: birida skanerlash balandligi o'zgarmas bo'ladi,  $Z=\text{const}$ , ikkinchisida tunnel toki  $I_t = \text{const}$  bo'ladi.

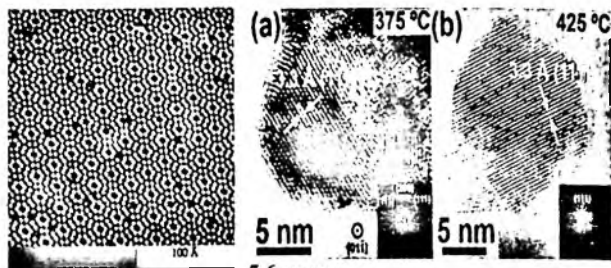


5.5-rasm. Tunnel mikroskopining 2 tipi.

- a) zond o'zgarmas balandlikda va o'zgaruvchi tunnel tok  $I_t$ ,  
 b) o'zgarmas tunnel tok va zondning o'zgaruvchi balandligi

Birinchi tipda teskari aloqa zanjiri uzib qo'yiladi va signal sifatida tunnel tokining  $I_t$  qiymati xizmat qiladi. Bu qiymat birinchi navbatda yuzaning topografiyasiga bog'liq bo'ladi—undagi past-balandliklarga, chiziq'larga, tashqaridan o'tirib qolgan atomlarga, vakansiyalarga bu tipning eng birinchi yaxshi tarafi—skanerlash tezligi bunda katta bo'lishi mumkin, zond uchining birorta do'ngga tegib ketish xavfi yo'q. Lekin uning ba'zibir mavjud kamchiliklari aytilgan yaxshi tarafini yo'qqa chiqaradi. Bu tipda, masalan,  $Z=\text{const}$  bo'lganligi uchun obyekt yuzasi zond traektoriyasiga parallel bo'lishi shart, bunga erishish esa juda qiyin. Shuning uchun ko'p hollarda STM ning ikkinchi tipi afzal ko'rinadi, bunda  $I_t = \text{const}$  bo'ladi, buning uchun teskari aloqa elektr

zanjiri yordamida zondning balandligi o'zgartirib turiladi. Lekin bu variantda skanerlash tezligi kamayadi. Quyidagi rasmda STM tasvirlaridan ikki tipik na'muna keltirilgan.



5.6-rasm.

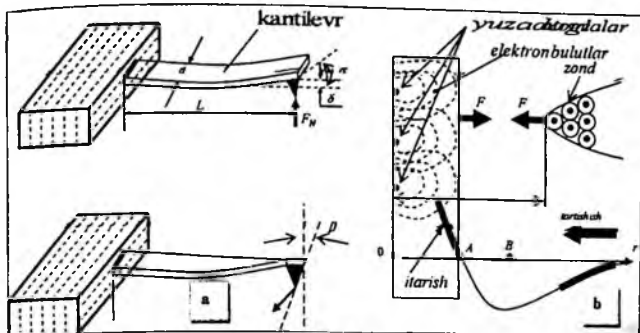
a) Grafit yuzining STM tasviri; b) Germaniy atomlarining o'z-o'zini yig'ish uslubi orqali hosil qilgan «kvant nuqtasining» STM tasviri

Hamma STM metodlarining bitta umumiy kamchiligi bor: tekshirilayotgan obyekt elektr o'tkazuvchi bo'lishi kerak, chunki zond va obyekt o'rtasida elektr toki o'tishi kerak.

#### 5.4. Atom–kuch o'lchash mikroskopiyasi (AKM)

Tunnel mikroskopi kabi atom–kuch o'lchash mikroskopini ham G.Binnig hamkasblari bilan birgalikda 1986-yilda kashf qildi. Bu mikroskopning ishlash prinsipi zond bilan yuza o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchini o'lchashga asoslangan. Bu uslubda zond kantilevr degan narsaning uchiga o'rnatiladi, zond yuzaga tortilganda u egiladi (deformatsiya bo'ladi) va bu egilish ma'lum yo'l bilan o'lchanadi.

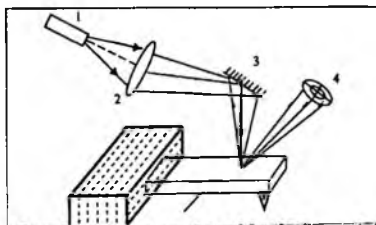
Rasmdan ko'rinib turibdi-ki, zond  $r > 0B$  masofada bo'lganda yuza bilan uning o'rtasida tortishish kuchi mavjud va  $r$  kamaygan sari u oshaveradi va  $r = 0B$  bo'lganda u maksimumga erishadi.  $r$  yanada kamayib zond yuzaga ko'proq yaqinlashsa tortishish kuchi kamaya boradi (elektron bulutlari bir–birini itarishni boshlaydi).



5.7-rasm.

- a) zondli kantilevrning normal  $F_N$  va tangensial  $F_t$  kuch ta'sirida egilish va buralishi; b) atom–kucho'lchash mikroskopi uslubida atomlararo kuchning paydo bo'lish sxemasi.

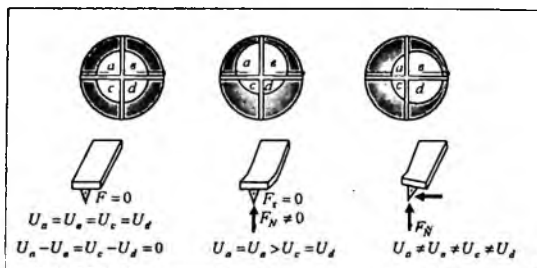
$r \ll 0A$  bo'lganda (zond elektron bulutlari ichiga kirganda) itarish kuchlari keskin oshib ketadi. Kantilevrning deformatsiyasini o'lchash uslublari ichida optik uslub eng ko'p tarqalgan.



5.8-rasm. Zond bilan yuza o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchini «optik richag» uslubida o'lchash. 1-lazer; 2- linza; 3-ko'zgu; 4- to'rt segmentli fotopriyomnik; 5- kantilevr; 6- nina-zond.

Lazer nuri kantilevrning polirovka qilinib ko'zguna aylantirilgan yuzasiga tushadi va undan qaytib to'rt tuynukli (to'rt segmentli) fotopriyomnikka tushadi. Deformatsiya yo'qligida (zond obyektidan

hali uzoqda turganda) har bir segmentdan chiqadigan signal bir xil bo'ladi. Signallarni juftlab ularni bir-biridan ayirsa natijaviy signal nol bo'ladi.

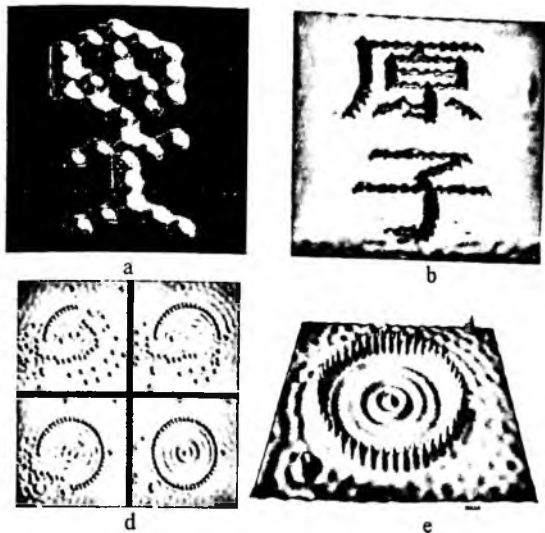


5.9-rasm.  $U_a, U_b, U_c$  va  $U_d - a, b, c, d$  segmentlardan chiqadigan signallar.

Agar zond yuza bilan ta'sirlashsa  $F_N$  normal kuch paydo bo'ladi va fotopriyomnikdagi lazer nuri tepaga suriladi. Shunda  $U_a$  va  $U_b$  lar bir-biriga teng, lekin  $U_c = U_d$  lardan katta bo'ladi. Agar  $F_r \neq 0$  va  $F_N \neq 0$  bo'lsa, to'rttala segmentdan chiqayotgan signallar bir-biridan farq qilishi mumkin va bu hol kuchning ikkala komponentasini ham o'lchashga imkon beradi.

Zondli mikroskopda suratga olingan har xil strukturalar 5.10-rasmda keltirilgan. Bunday mikroskoplar nafaqat yuqori vakuumda, ular havoda, suyuqlikda va elektrolitlarda ham ishlay oladilar. Ular kashf qilinganlaridan so'ng tezda ma'lum bo'ldi-ki, ular yana «atomlar uchun pintset» sifatida ham ishlatilishi mumkin ekan, boshqacha aytganda yolg'iz atom va molekullarni manipulyatsiya qilish va bir joydan ikkinchi joyga ko'chirish imkonini berar ekan. Buning uchun zond kerakli atom ustiga surib olib kelinadi va uni dumalatib kerakli joyga olib boriladi yoki zondga kattaroq kuchlanish berib atomni yuzadan tortib olinadi va boshqa joyga «ko'tarib» o'tkazib qo'yiladi. Ana shunday uslub bilan ajoyib figuralar yasalgan.

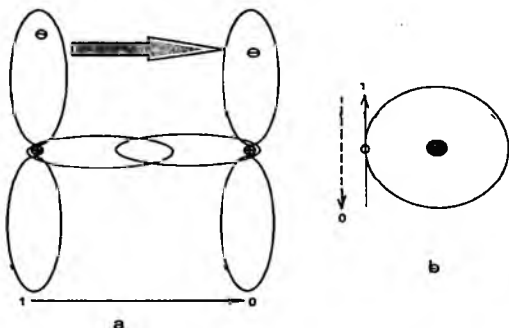
Ana shunday dizayn yordamida atomlardan, bitta-bitta terib, diod, tranzistor yoki butun bir elektr zanjirini qurish mumkin, bu esa fiziklarning (elektronikachilarning) azaliy orzusidir: ko'p elektronli quurilmalardan bir elektronli quurilmalarga o'tish.



**5.10-rasm. Atomli dizayn na'munalari:**

- a) 30ga yaqin molekuladan tuzilgan «Raqs tushayotgan odam»; b) yapon iyeroglifi; d) kremniy monokristali ustida 48 ta temir atomidan qurilgan elektronlar uchun «mol qo'ra»; e) bir qancha atomlardan tuzilgan «molqo'rada» qamalib qolgan elektronlar zichligining to'liqlari

Bilamiz-ki, har qanday zamonaviy qurilma, masalan, mikrosxema-dagi maydon tranzistori, bitta operatsiyani bajarish uchun minglab (yoki millionlab) elektronlarni ishlatadi, lekin ana shu ishni bajarish (yoki bir holatdan ikkinchi holatga o'tish) uchun bir atomdan qo'shni atomga bitta elektronni o'tkazishning o'zi kifoya bo'ladi. Ana shu effekt 5.11-rasmda ko'rsatilgan. Unda ikki atomli molekuladagi chapdagi atomdan o'ngdagi atomga bitta elektron o'tgandan so'ng molekula bir holatdan («0» dan) ikkinchi holatga («1» ga) o'tadi.



5.11-rasm.

a) bir elektronika va b) «spintronika»ning ishlash prinsiplari

Bu yerda imkoniyat yanada boshqacha bo'lishi mumkin—elektronni bir atomdan ikkinchi atomga o'tkazmasdan, uni o'z atomida ushlab turish mumkin, lekin bunda bu elektron spinining yo'nalishi o'zgartiriladi, bunda atom «1» holatdan «0» holatga o'tgan bo'ladi (yoki teskarisi) (5.11-rasm). Bu yana qulay va foydali variantdir. Bu uslub fizikada «spintronika» deb nom oldi («elektronika» so'ziga taqlid qilib olingan).

### 5.5. Tadqiqotning nazariy usullari

Nanokimyo uchun qiziqarli bo'lgan molekulyar sistemalarning xossalari va reaksiyon qobiliyatini tushuntirish va xossalari boshqarilish zamonaviy nazariy modellashning barcha vositalari bilan yetarlicha faol olib borilmoqda. Sistemaning zarachalarining ta'sirlashuv potentsiallari haqidagi ma'lumotlar muhim ahamiyatga ega, va mos ravishda hisoblash usullarini-yarimempirik va noempiriklarga bo'lish mumkin.

*Yarimempirik hisoblash* usulida potentsiallar analitik ko'rinishda yoziladi: parametrlari tajriba ma'lumotlari bilan mos keluvchi ma'lum nazariyalar tenglamalari asosida yoziladi. Ko'pchilik hollarda, molekulyar mexanika, klassik molekulyar dinamika usullarida ishlatiladigan formulalar yoki qattiq jismlar fizikasida qo'llaniladigan potentsiallar uchun keng qo'llaniladigan tenglamalar ko'p ishlatiladi. Bunday

yondashuv gomogen atom klasterlari va geterogen atom klasterlari xossalari modellashtirishda ishlatiladi. Dastlab potensial energiyani ko'p o'lchamli sirtlarda, minimum nuqtalari sifatida, klasterlarni muvozanatli geometrik konfiguratsiyalari hisoblanadi. Nanosistemalar uchun esa bunday minimumlar juda ko'p sonli bo'lishini va mos ravishda ko'p sonli struktur modifikatsiyalar mavjudligini nazarda tutish kerak. Odatda, lokal minimumlar katta bo'lmagan potensial to'siqlar bilan ajratiladi; va hatto uncha katta bo'lmagan haroratlarda ham strukturalar orasida o'tishlar kuzatiladi. Demak, spektrlarda yetarlicha ko'p miqdorda minimumlarni hisoblab chiqish kerak bo'ladi, bu esa oson masala emas. Keyinchalik, topilgan nuqtalar uchun energiya tavsiflari hisoblab chiqiladi va sistemaning termodinamik barqarorligi to'g'risida bashorat qilinadi. Zarrachalarni klasterlardagi trayektoriyalarini molekulyar-dinamik hisoblashlari juda muhim ma'lumotdir, ular ma'lum haroratda olib boriladi. Turli taqsimlanish funksiyalari asosida tuzilgan, avtokorrelyatsiyalangan funksiyalarning trayektoriyalar tahlil-klasterni tavsiflashga, aynan shu atomlardan tuzilgan kondensirlangan muhitning klaster xossalari bilan farqlashga, xossalarni klaster o'lchamiga bog'liqligini tahlil qilishga imkon beradi. Analitik potentsiallar yordamida modellashtirish asosiy chegaralovchi holat shunki, klasterlar ishtirokida boradigan kimyoviy reaksiyalarni ko'rib chiqib bo'lmaydi: potentsiallar parametrlari zarrachalarning elektron strukturasidagi o'zgarishlarni tavsiflash uchun kalibrovkalanmagan.

Kvant kimyosini *noempirik usullari* bilan tuzilgan ta'sirlashuv potentsiallari, tabiiyki, juda universal va molekulyar sistemalarning tuzilishi va kimyoviy reaksiyalarining barcha muammolarini prinsipial yechish imkonini beradi. Bu yerda asosiy chegaralanish sistema o'lchami bilan bog'liq. O'nga yaqin atom tutgan zarrachalar uchun zamonaviy kvant-kimyoviy usullar yetarlicha ishonarli natijalar beradi deb aytish mumkin. Bunda klasterlarni asosiy elektron holatlarini sirt potentsial energiyalarida stanstionar nuqtalar koordinatalarini (ya'ni lokal minimum nuqtalarini va qayta guruhlanish yo'lidagi to'siqlarni), ushbu nuqtalarda nisbiy energiyalarni hisoblashni, sistemada kimyoviy reaksiyalar yo'llarining energetik profillarini hisoblashni, tebranma va elektron spektrlarni bashorat qilish, elektron zichlikni taqsimlanish holatlarini tahlil qilish imkonini beradi. Bunday hisoblashlarning bahosi yetarlicha katta, chunki elektron korrelyatsiya effektini hisobga

oladigan usullar qo'llaniladi (avvalo elektron zichlik funktsionali nazariyasi), va texnik jihatdan ularni amalga oshirish mumkin. Yigirma-o'ttiz atom tutgan sistemalar uchun noempirik hisoblar olib borish texnik jihatdan amalga oshiriladi, ammo bunda olingan natijalarning aniqligi pasayadi. Potensial sirtlarda quyida yotuvchi minimumlarni muvozanat geometrik konfiguratsiyasini – klasterlarni termodinamik barqarorligini baholagandek yetarlicha, yaxshi aniqlash mumkin. Ammo, sifat tendensiyalari to'g'ri olib borilsada, spektrlar bashorati va klaster zarrachalarining reaksiya qobiliyati kichik aniqlikda amalga oshiriladi.

Katta molekulyar sistemalarning xossalari modellashirishda intensiv rivojlanib borayotgan kvant mexanika va molekulyar mexanikaning (KM/MM) gibrid usullari hozirgi vaqtda juda istiqbolidir. Bunday yondashuvlarning asosiy g'oyasi–sistemaning eng muhim bo'lgan qismini kvantaviy usulni qo'llash, va katta sistemaning periferik qism tuzilishini inobatga olish va uning markaziy sohaga ta'sirini empirik yoki yarim empirik potentsiallar yordamida aniqlashdan iborat. Ko'pchilik hollarda markaziy zarrachalar yigirma-o'ttiz atomdan iborat bo'ladi, va kvant kimyosini noempirik usullari ajratilgan quyi sistemaning tuzilishi va reaksiyalarini miqdoriy tavsiflashni ta'minlaydi. KM/MM ning barcha prinsipiial muammolari yechilmagan bo'lsada, ushbu yondashuv biosistemalarni modellashirishda va materialshunoslikda juda ko'p ishlatilmoqda.

Quyida keltirilgan ayrim misollar klaster zarrachalarining xossalari, spektrlari va reaksiya qobiliyatini modellashirish bo'yicha ushbu sohadagi nazariy ishlarni tasvirlaydi.

### ***Metallarning aralash zarrachali strukturalarini modellashirish***

Kvant kimyosini noempirik usullari  $(M_1)_m(M_2)_n$  klasterlarini muvozanatli geometrik konfiguratsiyasini va bog' energiyalarini hisoblash uchun qo'llaniladi, bu yerda  $M_1, M_2 = Ag, Cd, Cu, Mg, Na, Pb, Sn, Zn$  ( $m+n \leq 4$ ). Har bir klasterning elektron holati uchun eng quyi energiya (spin bo'yicha) aniqlanadi va ajratilgan multipletlik uchun sirtidagi potensial energiya minimumga mos keluvchi geometrik konfiguratsiya Hartri-Fok-Rutan usulida hisoblanadi. Barcha hollarda yadroning samarali potentsiallari va valent orbitalar uchun mos bazislari Stiven–Bash–Krauss (SBK) yaqinlashuvi ishlatiladi. Tebranishlar chastotasini hisoblab topilgan konfiguratsiya minimumni

xaqiqiy nuqtasiga mos kelishi tekshiriladi. Topilgan koordinatalar uchun sistema energiyasi ikkinchi tartibli Meller-Plesse g'alayonlanish nazariyasi bo'yicha hisoblanadi, bu esa elektron korrelyatsiyaning asosiy ulushlarini inobatga olishga imkon beradi. Hisoblashlar PC GAMESS dasturida amalga oshiriladi.

Hisoblashlar natijasida metall  $M_1M_2$  ning mumkin bo'lgan barcha juft kombinatsiyalari, shu jumladan gomoyadroli zarrachalar uchun hisoblangan bog' energiyalari (kkal/mol da) ning qiymatlari olinadi. 5.1-jadvaldagi mos pozitsiyada chiziq turishi, ushbu ikki atomli sistema bog'lanmagan ekanligini bildiradi. Ushbu ma'lumotlar asosida atomlar juftini ta'sirlashuvini muhokama qilishda quyidagi juftlar:  $AgCu$ ,  $CuPb$ ,  $CuSn$ ,  $AgPb$ ,  $CuNa$ ,  $SnPb$ ,  $AgSn$ ,  $NaSn$  istiqbolli bo'ladi degan xulosaga kelish mumkin.

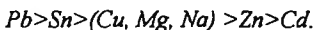
5.1-jadval

Metall atomlari juftining bog' energiyasi (kkal/mol)

Metall M	Ag	Cd	Cu	Mg	Na	Sn	Pb	Zn
Ag	29,4	4,6	39,9	6,5	21,2	18,7	29,6	4,4
Cd		-	6,7	-	-	4,8	8,1	-
Cu			36,8	9,7	23,9	32,2	36,2	6,8
Mg				-	-	5,3	4,5	-
Na					3,2	18,5	15,7	<3
Sn						31,3	21,1	5,5
Pb							29,3	8,3
Zn								-

Uch atomli aralash metall klasterlarni tahlil qilish ikki atomli zarrachalarda olingan natijalari asosida olib boriladi. Ko'rinib turibdiki,  $Ag_nM_m$ ,  $Cu_nM_m$ , tipidagi aralash klasterlarda Ag va Cu o'zaro hamkorliklari qiziqish uyg'otadi va aynan shunday kombinatsiyalar ko'rib chiqilgan. Shuni ham ta'kidlash kerakki, uch atomli sistemalar uchun turli spinli holatlarga qo'shimcha ravishda ko'p sonli izomer strukturalar ham mavjud. Ushbu barcha o'ziga xosliklar bu turdagi klasterlarning asosiy izomerlarini izlashda inobatga olinadi. 5.2-jadvalda kumush tutuvchi, 5.3-jadvalda mis tutuvchi klasterlar uchun bog' energiyalari keltirilgan, ikkala holatda ham bog' energiyalari: atomlarga dissotsatsiyasiga nisbatan, va bir atom+ikki atomli molekula kombinatsiyasiga dissotsatsiyasiga nisbatan hisoblangan.

5.1-5.2-jadvallarda keltirilgan energiyalar ko'rsatishi bo'yicha, kumushga nisbatan moyil *M* elementlar qatorini quyidagicha ifodalash mumkin:



5.1-5.3-jadvallardagi ma'lumotlari misga nisbatan moyil metallar *M* qatorini quyidagi ko'rsatishga imkon beradi:  $Pb > Sn > (Na, Mg, Ag) > Zn > Cd$ .

Shunday qilib, kumush yoki mis bilan aralash metall klasterlar hosil qilishda qo'rg'oshin yoki qalay istiqbolli bo'ladi.

5.2-jadval

**Kumush ushlovchi klasterlarning bog' energiyalari (kkal/mol)**

Metall <i>M</i>	Atomlarga dissotsatsiya			Atom va ikki atomli molekulaga dissotsatsiya			
	<i>AgM</i>	<i>AgM<sub>2</sub></i>	<i>Ag<sub>2</sub>M</i>	<i>Ag+AgM</i>	<i>Ag<sub>2</sub>+M</i>	<i>AgM+M</i>	<i>Ag+M<sub>2</sub></i>
<i>Ag</i>	29,4	39,1	39,1	9,7	9,7	9,7	9,7
<i>Cd</i>	4,6	10,0	37,1	32,5	7,7	5,5	-
<i>Cu</i>	39,9	49,0	41,8	8,9	12,4	16,1	12,3
<i>Mg</i>	6,5	11,3	40,5	34,0	11,2	4,8	-
<i>Na</i>	21,2	23,2	38,4	17,2	9,0	2,1	20,1
<i>Pb</i>	29,6	86,5	74,7	45,1	45,3	56,9	57,3
<i>Sn</i>	18,7	79,8	63,3	36,9	33,9	56,1	48,5
<i>Zn</i>	4,4	9,7	37,9	33,6	8,5	5,3	-

5.3-jadval

**Mis tutuvchi klasterlarning bog' energiyalari (kkal/mol)**

Metall <i>M</i>	Atomlarga dissotsatsiya			Atom va ikki atomli molekulaga dissotsatsiya			
	<i>CuM</i>	<i>CuM<sub>2</sub></i>	<i>Cu<sub>2</sub>M</i>	<i>Cu+CuM</i>	<i>Cu<sub>2</sub>+M</i>	<i>CuM+M</i>	<i>Cu+M<sub>2</sub></i>
<i>Ag</i>	39,9	41,8	49,0	16,1	12,3	8,9	12,4
<i>Cd</i>	6,7	13,8	46,4	39,7	9,6	7,2	-
<i>Cu</i>	36,8	53,0	53,0	16,2	16,2	16,2	16,2
<i>Mg</i>	9,7	20,0	49,9	40,2	13,1	6,2	-
<i>Na</i>	23,9	25,9	46,3	22,5	9,5	2,0	22,8
<i>Pb</i>	36,9	93,8	87,7	51,5	50,9	57,6	64,6
<i>Sn</i>	32,2	89,6	79,0	46,7	42,2	57,3	58,3
<i>Zn</i>	6,8	14,4	48,8	42,0	12,0	7,6	-

Kumushni qo'rg'oshin bilan kombinatsiyasi tajriba o'tkazish nuqtai nazaridan yetarlicha qulay bo'ladi. Shuning uchun to'rt atomli sistemalarni o'rganish uchun faqat  $Ag_2Pb_2$ ,  $AgPb_3$ ,  $Ag_3Pb$  kompozitsiyalar tanlandi.  $AgPb_3$  uchun siljigan piramida strukturasi,  $Ag_2Pb_2$ ,  $Ag_3Pb$ —uchun "kapalak" strukturasi aniqlangan. Dissotsatsiyani muhim yo'nalishlariga nisbatan hisoblangan energiyalar 5.4-jadvalda keltirilgan. Ushbu natijalar bo'yicha barcha kompozitsiyalar barqaror bo'lishi kerak, ammo kumush va qo'rg'oshin tutgan sistema eng katta bog' energiyasiga ega bo'ladi.

5.4-jadval

$Ag_2Pb_2$ ,  $AgPb_3$ ,  $Ag_3Pb$  klasterlarning bog' energiyalari (kkal/mol)

Dissostiastiya	$Ag_2Pb_2$	$AgPb_3$	$Ag_3Pb$
Atomlarga	147,2	132,6	117,2
Ikki atomli molekulaga	88,5 ( $Ag_2 + Pb_2$ ) 87,9 ( $2AgPb$ )	73,8 ( $AgPb + Pb_2$ )	58,1 ( $AgPb + Ag_2$ )
Bir atomli va uch atomli molekulaga	72,4 ( $Ag_2Pb + Pb$ ) 60,6 ( $Ag + AgPb_2$ )	50,3 ( $Ag + Pb_3$ ) 46,1 ( $AgPb_2 + Pb$ )	42,4, ( $Ag + Ag_2Pb$ )

Ushbu tadqiqotlar asosida aralash kumush-qo'rg'onish klasterlari  $Ag_nPb_m$  ( $n+m \leq 8$ ) ning struktur va elektron xossalarni modellashtirish ishlari bajarildi. Qo'rg'oshin atomlarini kumushni kolloid zarrachalari bilan suvli eritmada reaksiyalari tajribada o'rganildi, va elektron spektrni yutilish chiziqlarini siljishiga ko'ra (qisqa uzunlikdagi to'lqinlar tomon) aralash metall sistemalar hosil bo'lishi kuzatildi.

Geteroyadroli klasterlarning spektral xususiyatlarini bilish kondensatsiyalanadigan mahsulotlarni ishonchli identifikatsiyalash uchun zarur. Umumiy tartibda ( $n+m$ ) 10 ga teng  $(M_1)_n (M_2)_m$  geteroklasterlarning spektrlarini nazariy jihatdan taxmin qilish juda qiyin, chunki bir xil kattalikdagi klaster ichida ikki xil atomlarning joylashuvidan paydo bo'ladigan ko'plab tuzilmalarni hisobga olish kerak. Ushbu izomerlarning barchasi potensial energiyasi juda tekis sathidagi global va lokal (mahalliy) minimallari nuqtalarini aks ettiradi, ularni ma'lum algoritmlar yordamida aniqlash oson emas. Har bir alohida klasterini

baholash uchun bimetalik sistemalarning xususiyatlarni, komponentlarning nisbati o'zgaranda, asosiy tendensiyalarini shakllantirishga imkon beradigan baholash strategiyalari ham qo'llaniladi. Sistemadagi har bir klasterining UB-spektridagi chiziqlari ITEREX-88 dasturi yordamida, Xyukkel usuli (OXU) bilan hisoblangan vakant molekulyar orbitallarning egallagan eng yuqori va eng past energiyalari orasidagi farq  $\Delta E$  dan aniqlanadi. Bunda relyativistik tuzatishlar hisobga olinadi.

Klaster strukturalari quyidagicha aniqlanadi. Birinchi bosqichda toza kumush klasterlarining  $Ag_n$  ( $4 \leq n \leq 28$ ) energetik jihatdan global va eng past lokal minimal geometrik konfiguratsiyasi topiladi. Sattou-Chenning empirik potensialidan foydalanib, zarrachalarning o'zaro ta'siri tavsiflanadi. Parametrlarning qiymatlari katta hajmdagi modda uchun eksperimental ma'lumotlarga ko'ra tanlangan:

$$U = \epsilon \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{12} - c \rho_i^2 \right] \dots \dots \dots (5.3)$$

$\epsilon = 2,542 \cdot 10^{-3}$  эВ,  $a = 4,086$  Å,  $c = 144,41$ . Potensial sirtlarda statsionar nuqtalarni izlash uchun Monte-Karlo usuli Metropolis algoritmi bilan qo'llanilgan. Iteratsiya<sup>12</sup> paytida harorat  $T_{i+1} = \lambda T_i$  qonuni bo'yicha,  $\lambda = 0,90 \div 0,98$  bilan 60 dan 4–10 K gacha pasaygan.

Aralashgan  $Ag_m Pb_n$  klasterlarini tahlil qilish uchun sof kumush uchun topilgan geometrik konfiguratsiyalar o'zgarishsiz ushlab turiladi. Har bir  $Ag_n$  tuzilishida ( $n = 4 \div 28$ ) bir yoki ikkita kumush atomlari tasodifiy ravishda, global minimal strukturaga mos keladigan va bir nechta past darajadagi lokal minimumga ega qo'rg'oshin atomlari bilan almashtirildi: va  $Ag_m Pb_{n-m}$ , ( $m = 0, \dots, n$ ) ning  $n$  ta klasterlari olindi. Har bir  $Ag_m Pb_{n-m}$  sistema uchun qo'rg'oshinning ulushi aniqlandi, keyin  $Ag_m Pb_{n-m}$  bir xil qo'rg'oshin tarkibiga ega strukturalari bo'yicha  $\Delta E$  tafvutining o'rtacha qiymatlari aniqlandi. Klasterlardagi qo'rg'oshin ulushi oshishi bilan  $\Delta E$  qiymati oshishi aniqlandi. Shunday qilib, ushbu sistemalarning elektron yutilish spektridagi chiziqlari ko'k siljishni namoyon qilishi kerak.  $Ag_m Pb_{n-m}$  klasterlari spektrlarining o'zini

<sup>12</sup> Iteratsiya (lotincha *iteration* "takrorlash") – qandaydir harakatni takrorlash. Bu yerda dasturlashdagi iteratsiya nazarda tutilgan.

bunday tutishi eksperimental natijalar bilan mos keladi. Kumush kolloid zarrachalarining sirtiga qo'rg'oshin atomlarining xemosorb-siyasi paytida spektrda elektron yutilish chiziqlari qisqa to'lqin uzunliklariga tomon siljiydi.

### ***Kiritish birikmalari xossalarini modellashtirish***

Tarkibiga kiritilgan atomlar, molekularlar va molekulararo komplekslar tutgan past haroratli matristali sistemalarning xossalarini nazariy tavsiflash yetarlicha qiyin bo'ladi. Bunda asosiy muammo quyidagicha tushuntiriladi: kiritilgan sistema va matritsa materiali orasidagi ta'sirlashuvlar - kiritish sistemasi ichidagi zarrachalar orasidagi ta'sirlashuviga nisbatan juda kuchsiz, va demakki, barcha sistema xossalarini modellashtirish uchun ta'sirlashuvning juda keng shkalasi uchun mos keluvchi potentsiallar talab qilinadi. Matristali sistemalarni modellashtirishda, odatda, klasterli yaqinlashtiruv ishlatiladi, unga ko'ra matritsaning barcha zarrachalari va kiritilgan molekularlar bevosita ko'rib chiqiladi. Geteroklasterlar uchun hisoblashda so'nggi yaratilgan kvant-kimyoviy usullar yoki molekulyar dinamika va kvant kimyoning kombinastiyalangan yondashuvi qo'llaniladi.

Past haroratli argonli matristalarda izolirlangan Litiyning ( $Li_3$ ,  $Li_4$ ,  $Li_5$ ) kichik klasterlarini ko'rib chiqishda asosiy e'tibor metall klasterlarida, reaksiya qobiliyatni aniqlash uchun zarur bo'lgan, litiy zarrachalarida zaryadlar taqsimlanishiga qaratilgan. Birinchi bosqichda kvant kimyosining noempirik usullari bilan yassi litiy klasterlarni geometrik konfiguratsiyalari aniqlanadi: teng tomonli uchburchak  $Li_3$ , romb  $Li_4$ , trapestiya  $Li_5$  uchun. Keyingi molekulyar-dinamik hisoblashlarda metall klasterlarining ushbu geometriyasi o'zgaraydi. Keyin  $Li_nAr_m$  ( $n=3,4,5$ ;  $m=18+62$ ) tarkibli geteroklasterlar tuziladi, bunda metall zarrachalari inert gaz atomlari bilan to'liq o'ralib olishiga e'tibor beriladi.  $Li-Ar$  va  $Ar-Ar$  ning ta'sirlashuv potentsiallari tajriba va adabiyotlardan olingan parametrlar bilan Lennard-Djons funksiyasi yordamida approksimirlanadi<sup>13</sup>. Ushbu potentsiallar bilan har bir vaqt qadami  $10^{-15}$  sekund qilib molekulyar-dinamik trayektoriyalar hisoblashlari o'tkaziladi, bunda har bir trayektoriya sistema termolizidan keyin hisoblangan  $10^4$  ta qadamni o'z ichiga oladi. Temperatura

<sup>13</sup> *Approksimatsiya* (lotin tilidan *proxima* - eng yaqin) yoki yaqinlashish-bu ba'zi bir obyektlarni boshqalari bilan almashtirishga, ma'lum ma'noda asl muxosaga yaqin, ammo solda bo'lgan ilmiy usul.

intervali  $3 \div 25$  K ni tashkil qiladi. Geteroklasterni tavsifi strukturalari uchun trayektoriya bo'ylab lityli zarrachalarni elektron zichligiga qurshab turgan Argon atomlarining ulushi hisoblanadi. Buning uchun lityi klasterining Fok matritsasiga Argonni har bir atomining bir elektronli samarali potentsiallari qo'shiladi, uning parametrlari elektron zichlikli funksional nazariyasi bo'yicha oldindan hisoblab topiladi. Ushbu usulda olingan yangi Fok matritsasi bo'yicha kvant kimyoning oddiy dasturlari yordamida elektron taqsimlanish baholanadi, xususan, lityi atomidagi effektiv (samarali) zaryadlar hisoblandi. Molekulyar-dinamik trayektoriya bo'ylab zaryadlar taqsimlanishining fluktuatsiyalar grafiklari juda ahamiyatlidir—sistema evolyutsiyasi davomida metall markazlarida zaryadlarni yetarlicha sezilarli darajada o'zgarishining absolyut zaryad kattaligi 0,2 atom birligigacha distillyatsiyalar<sup>14</sup> sodir bo'ladi. Bunda partsiyal zaryadlarni inert gaz qobig'i ichida metall klasterining holati bilan korrelyatsiyasi yaqqol ko'rinib turadi; xususan, klaster sirtiga chiqqanda zaryad ishorasi o'zgarishi mumkin.

$Na_2$  molekulasining past haroratli kriptonli matritsasidagi elektron spektrlarini matritsali siljishini hisoblashga bog'liq metodik yondashuvlar ham qo'llanilgan. Tajriba natijalariga ko'ra, kriptonli qurshov  $Na_2$  ning elektron spektrida turli o'tishlar uchun chiziqlar siljishini turlicha keltirib chiqaradi:  $B-X$  ( ${}^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^+$ ) chiziqlar uchun 12 nm ko'k tomonga siljiydi ( $+523 \text{ sm}^{-1}$ ),  $A-X$  ( ${}^1\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ ) chiziqlar uchun esa—17 nm qizilga siljish ( $-406 \text{ sm}^{-1}$ ) xarakterlidir.  $Na_2Kr_{62}$  matritsasi geteroklaster bilan modellashtirilganda  $-Na_2$  elektron spektrida chiziqlar joylashishi ikki atomli molekulaning orbital energiyalari farqi bilan assotsiatsiyalanadi:  $\pi_u - \sigma_g$  lar  $B-X$  o'tish uchun va  $\sigma_u - \sigma_g$  lar  $A-X$  o'tishlar uchun. Matritsaga kiritilgan molekulani elektron strukturasi hisoblash uchun kvant kimyoning noempirik usullari qo'llaniladi (3-21G yoki 6-31G bazislarini qo'llab Hartri-Fok-Rutan yaqinlashuvi),  $Na_2Kr_{62}$  geteroklaster konfiguratsiyasini hisoblash uchun—molekulyar dinamika usuli ham qo'llaniladi. Olingan "bir lahzalik" strukturalar bilan geteroklasterda  $Na_2$  molekulasida elektron taqsimlanishlar hisoblandi, ya'ni Fok matritsasi elementlariga Kripton atomlari ta'sirini modellashtiruvchi bir elektronli samarali potentsiallar qo'shiladi, keyin

<sup>14</sup> *Ossillyatsiya* - tebranish jarayoniga tobe bo'lish; vaqti-vaqti bilan o'zgaruvchan holat; xususiyatlar, xossalarning siklik o'zgarishi.

orbital energiyalar hisoblanadi va chiziqlarni spektrdagi holati baholanadi, umumiy natijalar 5.5-jadvalda keltirilgan. Ushbu jadvaldan modellash matrista effektlarini sifat jihatdan to'g'ri baholash imkonini berishi ko'rinib turibdi:  $Na_2$  da kripton qurshovi ta'siri natijasida elektron spektrdagi chiziqlar siljishi A-X va B-X o'tishlar uchun turli tomonga yo'naladi. Siljishlarning hisoblangan kattaliklari tajribadan topilgan kattaliklariga yaqin.

5.5-jadval

**Kriptondagi  $Na_2$  molekulasining elektron spektrida chiziqlarni matritsali siljishlarining ( $sm^{-1}$ ) tajribada va nazariy olingan kattaliklari**

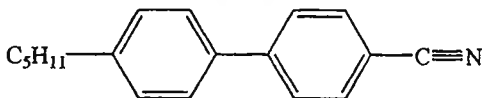
Kriptondagi $Na_2$ molekulasini	A-X	B-X
Tajriba (Hoffmann, 1979)	-406	+523
$Na_2Kr_{62}$ , $T=0$ K	-461	+636
$Na_2Kr_{62}$ , $T=4$ K	-658	+549
$Na_2Kr_{62}$ , $T=5$ K	-395	+944

Nanosistemalarda nozik effektlarni, aynan inert gazlarning solvat qobiqlarini matristali-izolirlangan zarrachalarning elektron xossalriga ta'sirini ko'rsatish orqali namoyish qilinadi. Ushbu ishlarda kvant va molekulyar mexanikaning (KM/MM) kombinatsiyalangan (yoki gibrid) yondashuvlari qo'llanilgan bo'lib, ular uslubiy nuqtai nazardan qiziqish uyg'otadi. Ularda markaziy qism (metall klasteri) kvant darajada qaraladi, periferik (erituvchi atomlari) ning markazni elektron strukturasi ta'siri bir elektronli potentsiallar yordamida inobatga olinadi. Butun sistemaning konfiguratsiyasi esa klassik molekulyar-dinamik modellashtirish bilan aniqlanadi. Bunday KM/MM yondashuvlar hozirgi vaqtda katta molekulyar sistemalarning xossalari modellashtirishda ommalashgan usul hisoblanmoqda.

Elektron masalasini to'liq noempirik tahlil qilish (molekulyar-dinamik modellashtirishdan keyin) argon klasterda  $NBr$  molekulasining xossalari ko'rib chiqishda qo'llanilgan. Argon atomlari soni 170 gacha bo'lgan model chegarasida  $NBr$  molekulasining tebranma chizig'i uchun ko'k siljishni ( $+9 sm^{-1}$  atrofida) miqdoriy jihatdan ko'rsatish mumkin bo'ladi.

## *Metallorganik kondensatlarning struktur elementlarini modellashtirish*

Oraliq metallarning organik mezogen molekular bilan reaksiyalari ularni suyuq kristallar asosidagi yangi materiallar sintezida qo'llash imkoniyati mavjudligi tufayli alohida qiziqish uyg'otadi. Shunday suyuq kristall materiallar muhim elektrofizik xususiyatlarga ega bo'ladi va optoelektronikada ishlatilishi mumkin. Kumushni mezogen sianobifenillar va ularning hosilalari qatori tarkibiga kiruvchi markaziy sianofenil fragmenti bilan model komplekslarini elektron va tebranma spektrlarini kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalarni atomar kumushni inert matritsalarda 4-pentil-4'-sianobifenil (5CB) bilan past haroratli sokondensatlanishi tajriba ma'lumotlari bilan bevosita taqqoslash imkonini beradi.

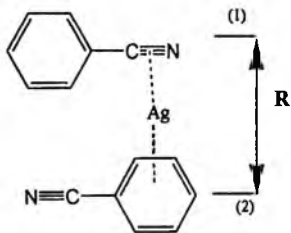


Sianobifenil molekulasida ikkita faol markaz tutadi: aromatik halqa va aromatik sistema bilan tutashgan qutbli sianoguruhi. Oraliq metall sianobifenillar bilan  $\pi$ -donor va  $\pi$ -akseptor mexanizm bo'yicha komplekslar hosil qilishi mumkin. Oraliq metall atomlari va sianobifenil monomeri yoki dimeri bilan reaksiyalari turli tarkibli chiziqli va sendvichli komplekslariga olib keladi. 5CB ni kumush bilan sovitilgan asos yuzadagi sokondensastiyasida  $\pi$ -kompleks hosil bo'lishini IQ-spektrlarda kuzatiladigan sof 5CB ga nisbatan  $\Delta\nu$  ( $C\equiv N$ ) ni tebranish chastotalari pasayishi darak beradi. Sianobifenillar kondensirlangan fazada "boshga-dum" tipidagi dimer strukturalar hosil qiladi. Kompleks 5CB ning dimerining ikki molekulasida orasiga kumush atomi kirishidan hosil bo'ladi deb taxmin qilish mumkin. Tajriba natijasida sianoguruhning tebranish chastotalari siljishi natijasida kompleks hosil bo'lishi aniqlanganligi sababli, muhim markaziy sianofenil fragment sifatida 5CB ning kumush bilan taklif qilinayotgan strukturasi o'z ichiga oluvchi modeli sistemani ko'rib chiqish maqsadga muvofiq bo'ladi.

5CB molekulasida va uning eng muhim fragmenti sianobenzol  $PhCN$  uchun geometriyani to'liq optimizatsiyasi va tebranishlar tahlili Hartri-

Fokning noempirik yaqinlashuvida amalga oshiriladi.  $-CN$  guruhga tegishli hisoblashda olingan  $IQ$ -chiziqlar,  $2497\text{ cm}^{-1}$  (5CB) va  $2501\text{ cm}^{-1}$  ( $PhCN$ ) kumush kompleksidagi  $-CN$  guruhi tebranishlar bilan taqqoslash uchun zarur. ( $PhCN$ ) $Ag$ , ( $PhCN$ ) $Ag^+$  va ( $PhCN$ ) $Ag_2$  fragmentlarni to'liq optimizastiyalash va tebranishlarni tahlil qilish natijasida shunday xulosa qilindi, ushbu sistemalar uchun global minimum  $\sigma$ -tipidagi  $CN...Ag$  ni chiziqli joylashgan kompleksiga mos keladi va bunda  $PhCN$  uchun  $-CN$  guruhining tebranish chastotalari dastlabkidan  $+9$ ,  $-7$  va  $+20\text{ cm}^{-1}$  ga mos ravishda siljiydi. Shuning uchun bunday konfigurastiyalar  $Ag-5CB$  da amalga osha olmaydi.

Endi  $\pi$ -komplekslarga mos keluvchi strukturalarni ko'rib chiqamiz. Rentgenostruktur tahlil ma'lumotlariga ko'ra, sianobifenil hosilalari molekulari kristallarda "boshga dum" prinsipi bo'yicha joylashgan. Sianobenzolni ikkita molekulasini kumush bilan kompleks modeli quyidagicha bo'ladi:



Sistema yassi simmetriyali bo'lib, unda kumush atomlari ligandlardan teng masofada joylashadi, aniq aytadigan bo'lsak ligandning  $-CN$  guruhi (1) markazidan va keyingi ligandni benzol xalqasi (2) markazlari orasida. Hisoblashlarda deyarli barcha geometrik parametrlar aniq belgilanadi va  $PhCN$  ning erkin molekulasini qiymatlariga teng qilib olinadi, faqat (1) va (2) ligandlar tekisliklari orasidagi masofa  $R$  o'zgartirib turiladi.

Ikkita elektron konfiguratsiya bilan ko'p konfiguratsiyali o'z-o'zicha muofiqlashgan maydon usulida hisoblashda aniqlanishicha, asosiy holatda ikki yechim raqobatlashishi mumkin: birinchisi ( $PhCN$ ) $_2Ag$  ga mos kelsa, ikkinchisi—( $PhCN$ ) $_2^-Ag^+$  zaryadli konfiguratsiya

siyaga mos keladi.  $R$  ning katta—qiymatlarida ( $R > 4,7 \text{ \AA}$ ) kumushning neytral atomi ligandlar orasidagi bo'shliqqa kiritilgan bo'ladi.  $R = 4,7 \text{ \AA}$  atrofida elektron zichlik taqsimlanishida radikal qayta shakllanishi sodir bo'ladi: kumush atomidan elektron ligand molekulariga o'tadi, va  $R < 4,7 \text{ \AA}$  da zaryad tashiluvchi konfiguratsiya ustun bo'ladi.  $R < 4,7 \text{ \AA}$  da kumushdan olingan deyarli barcha elektron zichlik  $PhCN$  (2) ligandning benzol halqasining  $\pi^*$ -sistemasiga o'tadi (sxemada pastki holat), bunda elektron zaryadning faqat kam qismi  $PhCN$  (1) ligandning  $-CN$  guruhi  $\pi^*$ -orbitaliga o'tadi (sxemada yuqoridagi).

Tahliliy analizlarda tebranish chastotalarining matritsali siljishi miqdoriy darajada baholandi. Buning uchun yana diagrammada yuqorida taqdim etilgan model qo'llaniladi.  $R$  ligandlari orasidagi masofalarning uchta xarakterli qiymati aniqlanadi, ya'ni  $R = 4,4 \text{ \AA}$  (konfiguratsiya - zaryad ko'chish bilan),  $R = 4,8 \text{ \AA}$  (neytral konfiguratsiya) va  $R = 4,7 \text{ \AA}$  (elektron o'tish uchun kritik nuqta) va  $-CN$  koordinataga mos keladigan potentsial energiya sathining kesimlari tahlil qilinadi.  $4,4$  va  $4,8 \text{ \AA}$  masofalarda tegishli konfiguratsiyalardagi ochiq bulutlar uchun cheklangan Hartri-Fok usuli qo'llaniladi;  $4,7 \text{ \AA}$  masofada esa-ikkita konfiguratsiya bo'yicha o'rtacha qiymatga olib kelingan MKSSP usuli qo'llaniladi. Oldin, boshqa parametrlarni ushlab turib,  $-CN$ ,  $C-C$  (benzol halqasining va siano guruhining eng yaqin uglerod atomlari o'rtasida) masofalarga nisbatan geometriyani qisman gradient bo'lmagan optimallashtirish amalga oshiriladi. So'ngra  $-CN$  ning topilgan muvozanat koordinatasi yaqinidagi potentsial yuzasida nuqtalar hisoblab chiqiladi va  $-CN$  guruhlarining potentsial sirt egrilari va tebranish chastotalarining sonli baholari olinadi.

Sianobifenilning model strukturasi uchun elektron spektrni hisoblash yuqorida ta'kidlangan birinchi darajadagi konfiguratsion o'zaro ta'sir (KT) usuli bilan amalga oshiriladi.  $Ag(C_6H_5CN)_2$  kompleksining asosiy va hayajonlangan elektron holatlari o'rtasidagi, kompleks qismlarida ossilatorning kuchlari va zaryadlariga mos keladigan, energiya farqlari qiziqish uyg'otadi. Bu yerda, birinchi darajali KT usuli-elektronlarning dastlabki to'lqin funktsiyasiga (MCSSP sxemasi bo'yicha 44 ta konfiguratsiyadan tashkil topgan) nisbatan birlamchi qo'zg'alishi nazarda tutilgan. KT usulidagi to'lqin funktsiyasi 96844 ta holatning konfiguratsiya funktsiyalarini (HKF) o'z ichiga oladi.

Shunday qilib, noempirik kvant kimyoviy hisob-kitoblar natijalarining umumlashuviga asoslanib, kumush va sianobifenillar kondensatlarining tebranish va elektron spektrlarini tavsiflash va kuzatilgan spektral chiziqlarni interpretasiya qilish mumkin va pirovardida eksperimental ish xulosalari bilan solishtira olamiz.

Metall nanozarralarning fizik-kimyoviy xossalarni va reaksiyon aktivligini nazariy modellashtirish faol rivojlanmoqda. Oxirgi vaqtlarda asosiy e'tibor ligandsiz klasterlarning xosslarini tahlil qilish uchun kvant kimyo va molekulyar dinamikaning usullaridan birgalikda foydalanishni takomillashtirishga qaratilmoqda. Bunday klasterlar odatda beqaror bo'lib, ularni ko'p miqdorda olish mumkin emas. Bu esa o'z navbatida eksperimental natijalarni nazariy modellar bilan o'rganish va taqqoslashni qiyinlashtiradi.

O'lchami 1 nm dan kam bo'lgan nanozarralarning kiryokimyoviy sintezining turli xil variantlarini topishni rivojlantirish kerak. *Eksperimental va nazariy modellashtirish ma'lumotlari bilan birlashtirish*— kriozarrachalarni olish va barqarorlashtirish, ularning o'lchamlarini boshqarishning yangi usullarni ishlab chiqish-nanosistemalarining faolligi va selektivligiga ta'sir qilish bilan bog'liq; metall zarralaridagi atomlar soni, harorati, stabillovchi ligand tabiati va jarayonlarda o'z-o'zini tashkil etish kabi nanokimyoning muhim masalalarni qo'yish va hal qilishda katta ahamiyatga ega.

### Savol va topshiriqlar

1. Nanozarrachalarni fizik tahlil qilishning qanday usullari mavjud?
2. Atom kuch o'lchovchi mikroskopning ishlash prinsipini tushuntiring.
3. Skanerlaydigan tunnel mikroskopning tuzilishi va ishlash prinsipini tushuntiring.

## 6-BOB. NANOZARRACHALARNING FIZIKAVIY XOSSALARI

### 6.1. Nanozarrachalar yuzasi va ularning suyuqlanish haroratlari

Nanozarrachaning sirti uning xossalariга katta hissa qo'shadi. Termodinamik funksiyalarning fazalar chegaralari bilan bog'liq va sirtiy energiyalar kiritilishi tufayli bir-biriga qo'shilmasligi termodinamik kattaliklarning o'lchamga bog'liq effektlariga olib keladi. Nanozarrachalar uchun esa sirt taranglikning zarrachalar o'lchamlariga bog'liqligini ham hisobga olish zarur. Sirtiy energiya ta'siri, xususan, fazaviy o'tishlar termodinamik sharoitlarida seziladi. Nanozarrachalarda moddaning yirik holatiga xos bo'lmagan fazalar ham vujudga kelishi mumkin. Zarrachalar o'lchamlari kichiklashishi bilan sirt engiyasi  $G = \int \sigma(n) dS$ , bunda  $\sigma(n)$  sirtga tik birlik vektorga  $\bar{n}$  bog'liq bo'lgan sirt tarangligining erkin energiya  $G = G_v + G_s$  ( $G_v$ -hajmiy energiya hissasi) ga qo'shayotgan hissasi orta boradi. Agar yirik na'munalarda ma'lum bir temperaturalarda 1-faza turg'un, ya'ni  $G_v^{(1)} < G_v^{(2)}$  bo'lsa o'lchamning kichiklashida,  $G_s$  ni hisobga olingandan keyin  $G_v^{(2)} + G_s^{(2)} < G_v^{(1)} + G_s^{(1)}$  (6.1) bo'lib qolishi va zarracha o'lchamlari yetarlicha kichik bo'lganda 2-faza turg'un bo'lib qolishi mumkin. Sirtiy energiya hajmiyga nisbatan yetarlicha katta, shuning uchun (6.1) shartdan ko'rinadiki, tizimning to'la energiyasini kamaytirish uchun kristallning sirt energiyasini kamaytiruvchi deformatsiya hosil qilish foydaliroq ekan. Bunday kichraytirish nanozarrachaning kristall tuzilishini yirik donador na'munalarnikiga nisbatan o'zgartirish orqali amalga oshirilishi mumkin. Sirtiy energiya zich taxlangan tizimlar uchun eng kichik bo'lgani uchun, nanokristall zarrachalar uchun tajribalarda ko'proq uchraydigan yoqiy markazlashgan kub (YMK) yoki zich taxlangan geksoqonal (ZTG) tuzilishlar ko'proq ma'qul. Niobiy, tantal, molibden va volframlarning 5-10 nm li nanokristallarini elektronografik tadqiq qilish ko'rsatishicha, ular YMK yoki ZTG tuzilishiga ega, bu moddalarning oddiy holatdagi tuzilishi esa hajmiy markazlashgan kub (HMK) panjaradan iborat. Shunday o'xshash farqlarni gadoliniiy, terbiy va golvmiy nanozarrachalari va yirik moddalarda ham ko'rish mumkin. Hatto temir, xrom, kadmiy, selen

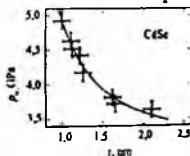
kabi elementlar o'lichamlari kichraytirilgandan so'ng kristallik tuzilishi yo'qolib, amorf tuzilishiga o'tib qolishi ham kuzatilgan. Ayrim hollarda zarracha sirtiy energiyasining kamayishi faqatgina uning tuzilishi o'zgarishi bilan emas, balki tarkibning deformatsiyalanishi tufayli ham yuz berishi mumkin.

Nanozarrachalarning erkin sirt tarangligini bilish ham ahamiyatga ega. Zarrachalarning o'lchamining o'zgarishi bilan ularning muhit bilan bog'liq bo'lgan sirt tarangligi ham o'zgaradi. Tolmaning termodinamik nazariyasi (1949-yil) suyuqliklarning fazalararo sirt tarangligini aniqlashda muhitdagi tomchi radiusining o'zgarishini hisobga olishni taklif qildi.

$$\sigma(r) = \frac{\sigma(\infty)}{1 + \frac{2\delta}{r}} \quad (6.2)$$

Bu yerda  $\delta$  – Tolman uzunligi bo'lib, qiymati metallar uchun 0,1—1 nm ga teng. Fazalararo sirt taranglikni o'lchamga bog'liqligini kichik o'lchamli zarralarning mexanik beqarorligi bilan tushuntirish mumkin.

Nanozarrachaga har tomonlama gidrostatik bosim ta'sir etganda ham uning tuzilmasi zichlashadi. Nanozarrachaning o'lchamlari kichiklashganda uning sirtiy energiyasi ortadi va shunga mos ravishda uning kristall tuzilmasini o'zgartirish uchun zarur bo'lgan tasbqi bosim qiymati ham ortishi kerak. Mana shunday bosimning nanozarrachalar o'lchamlariga bog'liqligi *CdSe*, *CdS*, *Si* va *InP* lar kolloid eritmalaridagi nanozarrachalari uchun aniqlangan.



6.1-rasm. *CdSe* nanozarralarining geksogonal (vyursitga o'xshash) tuzilishdan kub ko'rinishga o'tishi uchun zarur gidrostatik bosim  $P$  ning nanozarracha o'lchamiga bog'liqlik grafiqi.

Sirtiy energiyaning nanozarracha o'lchamlariga bog'liqligi bir tomondan nanozarracha o'lchami bilan, ikkinchi tomondan zarracha ustidagi to'yingan bug' bosimi va uning suyiqilanish temperaturasi o'rtasidagi bog'liqlik belgilaydi. Umuman olganda, ko'p fazali va ko'p

tarkibli tuzilmalar uchun muvozanat shartlari Gibbs tomonidan o'rganilgan. Mayda qattiq zarrachalar bilan bug' yoki suyuqlar muvozanatiga nisbatan qo'llaniladigan ko'plab termodinamik tenglamalar va formulalar Gibbsning kapillyarlik nazariyasidan keltirib chiqariladi. Unda suyuqlik-gaz fazalar bo'linish chegarasidagi muvozanatlik shartlarini tasniflovchi umumiy tenglamalar keltirilgan. Bunday ifodalarni qattiq zarrachalarning bug' bilan termodinamik muvozanati holatiga qo'llash mumkinligini ingliz olimlari Yevere D. Defay R., va boshqalar o'z ishlarida ko'rsatishgan. O'z bug'i bilan o'ralgan suyuq tomchi yoki o'z suyuqlari ichida turgan qattiq sferik izotrop zarracha tizimini ko'rib chiqaylik. Agar ikki faza chegara sirti sifatida Gibbs sirt tarangligini kiritsak, uchta nim tizim: 1-kondensirlangan faza; 2-uni o'rab turgan bug' yoki suyuqlik; 3-bo'linish chegarasi sirti mavjud bo'ladi. Muvozanat sharoitida tizimning umumiy energiyasi o'zgarmaydi. Shuning uchun uchala nimitizimlarning energiyalari o'zgarishining yig'indisi nolga teng:

$$\delta E_1 + \delta E_2 + \delta E_3 = 0$$

Bu tenglama bajarilishi uchun zaruriy va yetarli shart bo'lib, uchchala nimitizimlardagi  $T$  temperatura va  $\mu$  kimyoviy potensial bir xil bo'lishi kerakligini, ya'ni  $T_1 = T_2 = T_3$  va  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$ , bosim  $P$  esa 1-fazada 2-fazanikidan  $2\sigma/r$  (Laplas bosimi) miqdordan katta bo'lmasligi lozim:

$$\frac{2\sigma}{r} = P_1 - P_2 \quad (6.3)$$

$P_1$  va  $P_2$  – chegara sirtlarining egrilik darajasiga bog'liq.

1- va 2-fazalar kimyoviy potensiallari tengligini va (6.3) ifodani e'tiborga olgan holda zarrachaning to'yinish bug'ining bosimi  $P(r)$  yoki zarrachaning suyuqlanish temperaturasi  $T_{\text{mumkin}}(r)$  uning o'lchami (radiusi  $r$ ) ga bog'liqligini ko'rsatuvchi avvaldan ma'lum ifodalarni olamiz. Bo'linish chegaralari tekis bo'lgan fazalar uchun

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (6.4)$$

egrilangan fazalararo chegara uchun muvozanatliy bosim va temperaturalar tekis sirtlar uchun  $P$  va  $T$  lardan  $\Delta P$  va  $\Delta T$  qadar farq qiladi. Bunda (6.3) ni hisobga olgan holda kimyoviy potensiallar tengligi quyidagicha bo'ladi:

$$\mu_1\left(P + \Delta P + \frac{2\sigma}{r}, T + \Delta T\right) = \mu_2(P + \Delta P, T + \Delta T) \quad (6.5)$$

(6.5) ni Teylor qatoriga yoyib, uning birinchi darajali hadlari olinib, undan (6.4) ifodani ayirib olinsa

$$\left[ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right) - \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_r \right] \Delta P + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_r \frac{2\sigma}{r} + \left[ \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_r - \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_s \right] \Delta T = 0 \quad (6.6)$$

hosil bo'ladi. Bunday  $\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_r = V_1$ , birlik modda hajmi.

Agar tekis va egrilangan fazalar bo'linish chegaralari bir xil  $T$  ga ega bo'lsa ( $\Delta T=0$ ) va (6.6) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$\Delta P = \frac{V_1}{V_2 - V_1} \frac{2\sigma}{r} \quad (6.7)$$

Aytaylik, fazalar bo'linish chegarasining to'yingan bug'ning bosimi  $P_*$ , egrilangan bo'linish chegarasidagi bosim  $P(r)$  bo'lsin. Gaz fazasi hajmi  $v_1 = \frac{RT}{P(r)}$  va u kondensirlangan faza hajmi  $V=V_1$  dan juda katta, ya'ni  $V_2 \gg V_1$ . Shuning uchun (6.7) dan quyicha ko'rinish kelib chiqadi:

$$\frac{\Delta P}{P_*} = \frac{V_1}{RT} \frac{2\sigma}{r} \quad (6.8)$$

$\Delta P / P_* = \Delta \ln P = \ln P(r) - \ln P_* = \ln P(r) / P_*$  deb olsak, quyidagi tenglamani hosil qilamiz.

$$\ln \frac{P(r)}{P_*} = \frac{V_1}{RT} \frac{2\sigma}{r} \quad \text{yoki} \quad P(r) = P_* \exp \left[ \frac{V_1}{RT} \frac{2\sigma}{r} \right] \quad (6.9)$$

Bu (6.9) ifoda  $r$ -radiusli suyuq tomchi ustidagi to'yingan bug' bosimini ifodalovchi *Tomson-Gibbs tenglamasi* deb ataluvchi tenglamadir. Bu tenglama ko'plab tajribalarda, jumladan, qo'rg'oshin va kumushning 50 nm li mayda zarrachalarini bug'lanishini elektron-mikroskopik metodda tadqiq qilishda tasdiqlangan.

Tomson-Gibbs tenglamasi o'ta to'yingan bug'ning gomogen kondensatsiyalanishini ta'riflashda, ya'ni suyuq fazaning murg'aklari bo'lgan klasterlar hosil bo'lishida ham qo'llaniladi. Ammo, bunday klasterlar atigi bir necha o'n molekullardan (yoki atom) iborat bo'lgani uchun ularga (6.9) ni bevosita qo'llash juda ham to'g'ri kelmaydi. Haqiqatda, klasterlar xossalari hajmiy va sirtiylarga ajratib bo'lmaydi. Bundan tashqari, klasterlar doimiy ravishda Brown harakatida bo'ladi. Buni e'tiborga olinsa, (6.9)ni quyidagicha yozish kerak:

$$\ln \frac{P(r)}{P_*} = \frac{V_1}{RT} \frac{2\sigma}{r} - \frac{4}{n} \quad (6.10)$$

bunda  $P(r)$ -o'ta to'yingan bug' bosimi,  $r$ -murg'ak ( $n$  ta molekula yoki atomdan iborat klaster) radiusi,  $V$ -molyar hajm,  $\sigma$  -sirt taranglik. Taglikdagi kichik orolchalarga o'xshagan ikki o'lchamli tizimlar uchun Tomson-Gibbs tenglamasi:

$$\ln \frac{P(r)}{P_\infty} = \frac{\Gamma}{RT} \frac{2\sigma}{r} \quad (6.11)$$

bunda  $P_\infty$  – qattiq jism-bug' chegarasidagi bug' bosimi,  $\sigma$  – taglikdagi ikki o'lchamli orolcha chegarasi birlik uzunligiga nisbatan sirt taranglik,  $r$ -orolcha radiusi. Bu ifoda orolchani o'rab turgan bug'ni ideal gaz degan farazda chiqarilgan. Ikki o'lchamli orolchalar yuqori bosimlarda cheklangan o'lchamga va atomlar doimiy soniga ega bo'lganda (6.11) ifodadan chetlanishlar bo'lishi mumkin. "Qattiq jism-bug' tizimi"da erkin energiya  $G$  ning orolchalar radiusi  $r$  ga bog'liqlik grafigida ma'lum bir sharoitlarda minimum kuzatiladi. Bu demak, o'ta to'yingan bug' holatida tizim erkin energiyasi, qolgan bug' bilan muvozanatda turuvchi qattiq holatli orolchalar paydo bo'lishi hisobiga kamayadi. Agar 2-faza bosimi tekis va egrilangan bo'linish chegaralari uchun bir xil bo'lsa, ya'ni  $\Delta r=0$  bo'lsa, (6.6) tenglama

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{2\sigma}{r} + \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P\right] \Delta T = 0 \quad (6.12)$$

ko'rinish oladi.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P = S_1 - S_2 = \frac{L}{T_\infty} \quad (6.13)$$

(bunda  $S_1, S_2$  – birlik massaga keltirilgan 1 va 2 fazalar entropiyasi,  $T_\infty$  – fazaviy o'tishlar temperaturasi,  $L$ —faza o'tishining yashirin solishtirma issiqligi  $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = V_1 = V$  (1-faza solishtirma hajmi) bo'lgani uchun (6.12) ni hisobga olgan holda, Tomson tenglamasini hosil qilamiz:

$$\frac{T(r) - T_\infty}{T_\infty} = \frac{\Delta T}{T_\infty} = -\frac{V}{L} \frac{2\sigma}{r} \quad (6.14)$$

Agar suyuq tomchini bug' bilan muvozanat holatini ko'radigan bo'linsa, (6.14) ifoda suyuq tomchini suyiqilanish temperaturasi  $T(r)$  ni uni radiusi ( $r$ ) ga bog'lanishini belgilaydi. Qattiq zarrachani eritma bilan muvozanat holatini ko'rilayotgan bo'lsa, Tomson formulasi kichik zarrachani suyiqilanish temperaturasi  $T_{melt}(r)$  ning o'lchamga bog'lanish ifodasini beradi:

$$\frac{T_{melt}(r) - T_{melt}}{T_{melt}} = \frac{\Delta T}{T_m} = -\frac{V \cdot 2\sigma}{L \cdot r} \quad (6.15)$$

Bunda  $T_{melt}$  va  $L$ -hajmiy qattiq jismning suyuqlanish temperaturasi va solishtirma suyuqlanish issiqligi,  $V$ -1 mol modda hajmi. (6.15) Tomson formulasi zarrachalarning suyuqlanish temperaturasi uning radiusiga teskari proporsional ravishda universal kamayishini ko'rsatadi. "Zarracha-suyulma" tizimiga (6.15) formula qo'llanilganda dastlabki qattiq jism atrof-muhit bilan muvozanatda degan taxminga qarama-qarshilik vujudga keladi. Bu formulaga, asosan, sistema qizdirilganda mayda zarracha hajmiy qattiq jism suyulmasi paydo bo'lishidan oldinroq suyulib ketishi kerak. Boshqacha qilib aytganda, har qanday o'lchamli zarracha hajmiy jismga nisbatan kichikroq suyuqlanish temperaturasi ega bo'lishi kerak. Bu holda amalda kuzatiladigan kristallning suyuqlik bilan muvozanat holati bo'lmasligi aniq. Yana bitta nomutanosiblik haqida aytib o'tish kerak. Muvozanat sharoitida kichik suyuq tomchi (1-faza) ni hajmiy qattiq jism (2-faza) ichiga joylashtirilsa, (6.6) tenglama o'zgarib qolaveradi, (6.13) tenglamada belgi teskarisiga o'zgaradi. Natijada (6.15) tenglamaning o'ng tomoni musbat bo'lib qoladi. Bu kichik tomchining qotish temperaturasi hajmiy qattiq jism suyuqlanish-qotish temperaturasi  $T_{melt}$  dan yuqori degani bo'lardi. Bir xil massali kichik qattiq zarrachaning suyuqlanish temperaturasi va kichik suyuq tomchining qotishi muvozanat temperaturasi bir xil bo'lishi kerak. Lekin, to'g'ri va invertirlangan tizimlar natijalarini solishtirish ko'rsatadiki, mayda zarracha (tomchi)ning qotish temperaturasi bir vaqtning o'zida ham kamayishi, ham ortishi mumkin va hajmiy qattiq jism suyuqlanish temperaturasi nisbatan ortadi.

Suyuqlanish temperaturasi uchun Tomson formulasi (6.15) ning fikran qarama-qarshiligi formulani chiqarishda qilingan "qattiq jism-suyulma" hajmining doimiyligi va fazalar hajmi va massasi o'zgarishi bir-biriga bog'liq emas degan mulohazalar tufayli paydo bo'ladi. Keyinroq kichik kristallar suyuqlanish temperaturasi bir xil massali qattiq va suyuq sferik shakldagi zarrachalarning o'z bug'i bilan muvozanatda bo'lish temperaturasi sifatida belgilash taklif qilindi. Haqiqatda ham  $T_{melt}(r)$  bu teng massali qattiq va suyuq zarrachalar aralashmasida qattiq jismdan suyuqlikka modda ko'chishi yoki uning teskarisi ham yuz bermaydigan muvozanat temperaturasi. Bu fikrdan

foydalanib va uni rivojlantirib qattiq zarrachalarning suyuqlanish muvozanatiy temperaturasi uchun quyidagi ifoda olingan:

$$T_{\text{mub}}(r) = T_{\text{mub}} \left[ 1 - \frac{2}{\rho_q L r} \left( \sigma_q - \sigma_s \left( \frac{\rho_q}{\rho_s} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (6.16)$$

$\delta$  – qalinlikdagi eritma qobig‘i bilan qoplangan zarrachalar uchun esa

$$T_{\text{mub}}(r) = T_{\text{mub}} \left[ 1 - \frac{2}{\rho_q L} \left( \frac{\sigma_{qs}}{r - \delta} + \frac{\sigma_s}{r} \left( 1 - \frac{\rho_q}{\rho_s} \right) \right) \right] \quad (6.17)$$

bunda  $\sigma_q, \sigma_s, \sigma_{qs}$  – qattiq va suyuq holatlardagi hamda suyuq va qattiq holatlar chegarasidagi sirtiy kuchlanishlar (sirt taranglik),  $\rho_q$  va  $\rho_s$  – qattiq va suyuq holatlar zichliklari.

Termodinamik muvozanat shartida suyuqlanish temperaturasi sifatida qattiq va suyuq holatlarni to‘liq erkin energiya ifodalari o‘zaro teng bo‘ladigan temperatura qabul qilanadi. To‘la erkin energiya ifodasida sirtiy energiyani ham hisobga olgan holda, suyuqlanish temperaturasining mumkin bo‘lgan eng kam qiymatini beradigan sferik zarracha suyuqlanish temperaturasi uchun quyidagi ifoda taklif etilgan

$$T_{\text{mub}}(r) = T_{\text{mub}} \left[ 1 - \frac{3}{\rho_q L r} \left( \sigma_q - \sigma_s \left( \frac{\rho_q}{\rho_s} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (6.18)$$

Har xil mualliflar tomonidan nanokristal zarrachalar suyiqlanish temperaturalari o‘lcham effektlarini ta’riflovchi (6.16)-(6.18) ifodalarni quyidagi ixcham ko‘rinishga keltirish mumkin:

$$T_{\text{mub}}(r) = T_{\text{mub}} \left( 1 - \frac{\alpha}{r} \right) \quad (6.19)$$

bunda  $\alpha$ -moddaning zichligi va suyiqlanish temperaturasi va uning sirtiy energiyasini hisobga oluvchi doimiy. (6.19) ifoda Tomson formulasi (6.15) ga o‘xshash ekanligini ko‘rish mumkin. Qalay nanozarrachalari (diametri 8-80 nm) ustidagi elektronografik

tadqiqotlar tajriba natijalari  $T_{melt} = \frac{1}{r}$  chizig'iy bog'lanishdan ko'p marta farqlanishini ko'rsatdi. Tajriba natijalarini (6.17) ifoda bilan taqriblash tajriba va nazariy hisob natijalari bir-biriga mos kelishini ko'rsatmoqda. Buning uchun (6.17) formulaga kiruvchi parametrlarni quyidagicha olish kerak:

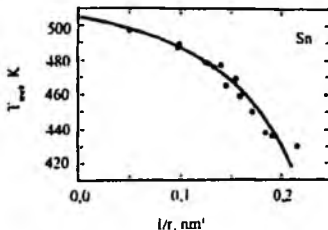
$$\rho_s = 7,18 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad \rho_l = 6,98 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad \sigma = 0,58 \text{ J/m}^2 \quad \sigma_{sl} = 0,0622 \text{ J/m}^2$$

$$L = 58,5 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \quad \delta = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ m} \quad T_{melt} = 505 \text{ K}$$

Qalay uchun shu qiymatlar asosida hisoblash natijasi:

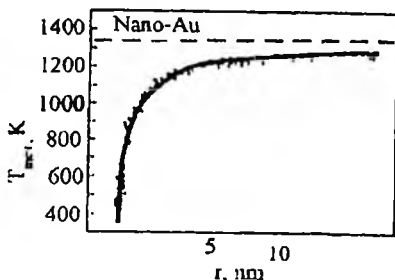
$$T_{melt}(r) = 505 - 40 \left( \frac{3,74}{r - 3,2} - \frac{1}{r} \right) \quad (6.20)$$

Bundagi  $r$  nm larda berilgan. Bir qancha ishlarda tajribalarda aniqlangan suyiqlanish temperaturasining nisbiy qiymati  $\frac{T(r)_{melt}}{T_{melt}}$  nanozarrachalari o'lchamlari  $r=10-40\text{nm}$  deb olinganda, ular radiusining teskari qiymatiga bog'liqligi hisoblash natijalari bilan mos kelgan.



6.2-rasm. Qalay (Sn) nanozarrasi uchun suyiqlanish temperaturasining nanozarra teskari o'lchami  $1/r$  ga bog'liqlik grafigi.

Elektronografik usulda aniqlash natijalari oltin nanozarrachalari radiusi 1 nm dan katta bo'lmaganda ham (6.16), ham (6.17) formulalar bilan hisoblashga yaxshi mos keladi. Tajribalardan (6.16) va (6.17) modellar o'rtasidagi farqni aniqlash imkoniyati bo'lmadi (o'lchashlar aniqligi yetarlicha bo'lmagani uchun).



6.3-rasm. Oltin nanozarralari suyiqilanish temperaturasi  $T_{melt}$  ning nanozarra o'lchamiga bog'liqligi. Uzlukli chiziqlar makroskopik oltin na'munasiniki

Nanozarrachalar radiuslari 0,5-0,6 nm bo'lganda suyiqilanish temperaturasi keskin kamayishi kuzatilgan. Shunga o'xshash *Al*, *Cu* va *Ti* uchun (6.18) formula asosida hisoblangan mana shunday bog'lanish  $T(1/2)$  hammasi uchun nanozarraning o'lchamlari 0,5-0,6nm dan kichik bo'lganda  $T_{melt}$  0 ga intilishi ko'rindi. Bu hisoblashlarda berilgan atomlar parametrlari sifatida quyidagi jadvalda keltirilgan qiymatlardan foydalanildi.

6.1-jadval

Metall	$T_{melt}$ , K	$L$ , J/mol	$\sigma_s$ , J/m <sup>2</sup>	$\rho_s \cdot 10^{-5}$ , mol*m <sup>-3</sup>	$\sigma_l$ , J/m <sup>2</sup>	$\rho_l \cdot 10^{-5}$ , mol*m <sup>-3</sup>	$\alpha \cdot 10^{-10}$ , m
Al	934	10700	1,032	0,926	0,865	0,894	4,43
Cu	1358	13050	1,592	1,320	1,310	1,250	4,07
Ni	1728	17470	2,104	1,400	1,750	1,350	3,82
Ti	1943	14150	1,797	0,910	1,500	0,868	5,80

Bunday natijalar asosida ko'pchilik mualliflar fazaviy nojinslilik tufayli nanozarrachalarni suyiqilanishi past temperaturadan boshlanadi deb hisoblashadi. Bu holda  $T_{melt}(r)$  ni tajribaviy natijalarini nanozarrachaning suyuq qatlami mavjudligi e'tiborga olinadigan (6.18) formula bilan hisoblash eng yaxshi tavsiflar beradi. Ammo, suyuq qatlam mavjudligini hisobga olmaydigan (6.16) formula asosidagi hisoblashlar ham avvalgidek xulosaga olib keladi. Suyuq qobiq

mavjudligini nanozarrachani kompyuterda modellash qisman tasdiqlaydi. Tajribalar ko'rsatishicha, suyuq qobiq eng kamida 350 atomdan iborat nanozarrachalarda hosil bo'ladi. Boshqa bir guruh tadqiqotchilar fikricha, berilgan sondagi atomli klasterlar suyuq holatida uning turg'unligining keskin pastki chegarasi  $T_f$  va klasterning qattiq holatida turg'unlik keskin yuqori temperatura  $T_{melt}$  ga ega. Bir xil klasterlar o'zlarini xuddi statik ansambl kabi tutadi; ma'lum bir belgilangan temperatura va bosim oralig'ida ular qattiq va suyuq klasterlardan iborat. Qattiq va suyuq klasterlar miqdorining nisbati  $\exp(-\Delta G/T)$  ga teng ( $\Delta G$  - qattiq va suyuq holatlardagi erkin energiyalar farqi). Klasterlarning qattiq va suyuq holatlari orasidagi muvozanat dinamik (o'zgaruvchan) bo'ladi va har bir klaster qattiq holatdan suyuq holatga va aksincha, o'tish imkoniga ega.

Klasterlarning qattiq va suyuq holatlari orasidagi o'tish chastotasi juda kichik bo'lgani uchun klasterning har bir fazasi turg'un xususiyatlari o'rnatilishiga ulguradi. Klasterning holatlari zichligi haqida nazariy tahlillar asosidagi natijalar olingan. Chegaraviy temperaturalar eng yuqori va eng kichik erkin energiyalarga mos keladi. Bu jarayonlarni kompyuterlar yordamida modellashtirish xulosalar o'rinni ekanligini tasdiqladi. Mayda zarrachalar suyuqlanish temperaturasi nanoklaster o'lchamiga bog'liqligini o'rganish suyuqlanish temperaturasi, o'lchamlari  $>10\text{nm}$  bo'lgan zarrachalar va hajmiy katta moddalar uchun bir-biridan katta farq qilmasligini ko'rsatdi. O'lchamlik effekti bilan bog'liq bo'lgan suyuqlanish temperaturasining sezilarli darajada pasayishi nanozarrachalar o'lchamlari  $10\text{ nm}$  dan kam bo'lgan holatlarda kuzatiladi.

Nanozarrachalarning suyuqlanish haroratlari o'lchamlariga bog'liq ravishda o'zgararkan ularning suyuqlanish issiqlik miqdorlari ham o'zgarib, quyidagi formula asosida aniqlanadi.

$$L(r) = L_{\infty} \left( 1 - \frac{d}{d+r} \right) \quad (6.21)$$

Bu yerda  $L_{\infty}$  - katta o'lchamli moddaning suyuqlanish issiqlik miqdori,  $d$  - o'lcham parametri bo'lib, ba'zi moddalar uchun uning qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Element	$L$ , kJ/mol	$d$ , nm	$L(r)$ kJ/mol $r=1$ nm	$L(r)$ kJ/mol $r=10$ nm	$L(r)$ kJ/mol $r=50$ nm
Si	49,8	4,9	8,4	33,4	45,4
Ge	37,6	4	7,5	26,9	34,8
Sn	7,2	2	2,4	6	6,9
Pb	4,77	2,6	1,3	3,8	4,5
Ba	7,53	8,9	0,76	3,98	6,39

## 6.2. Nanozarrachalarning Gibbs-Gelmgols energiyalari

Kimyoviy potentsialning yuza xossalarini o'rganishdagi rolini tushunish uchun uni mexanikadagi harakat dinamikasi bilan solishtirib ko'ramiz. Bilamizki, jism xarakatidagi o'zgarishlar kuch ta'siri ostida bo'ladi, kuch tushunchasi harakatning hamma asosiy qonunlarida ishtirok etadi. Kimyoviy jarayonlarni yurgizadigan kuchning tabiati qanday, kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini, ularning boshlanishi va tugashini nima belgilaydi? Qanday kattalik kimyoviy o'zgarishlarni miqdoriy ifodalab bera oladi?

Kimyoviy reaksiyalarni harakatga keltiruvchi kuch tushunchasi asosida kimyoviy potentsial tushunchasi yotadi. Bu tushunchani Amerika olimi fizik-nazariyotchi Gibbs kirgizgan (1839-1903-y). U kimyoviy o'zgarishlar yuz berayotgan geterogen sistemani ko'rib chiqdi. Bu sistema bir nechta gomogen qismdan iborat bo'lib, uning har birida har xil  $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$  jismlar bo'lib, ularning massalari  $m_1, m_2, \dots, m_n$ . U paytda Gibbs bu jismlar orasida bo'lishi mumkin bo'lgan kimyoviy reaksiyalarni ko'zda tutmagan edi, u faqat gomogen qismlar o'rtasida modda almashinuvi yuz beradi, deb hisoblagan. Biror bir gomogen qism energiyasining o'zgarishi  $dU$  undagi bor jismlar massalarining o'zgarishiga proporsionaldir:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad (6.22)$$

Bu yerdagi  $\mu_n$  koeffitsiyentlar kimyoviy potentsial deb ataladi,  $T, S, P$  va  $V$  lar sistemaning hammamiz biladigan temperatura, entropiya, bosim va hajmini bildiradi. Bu ifoda muvozanat holatini ifodalaydi.

Kimyoviy o'zgarishlarni massaning emas, mollarining o'zgarishida yozgan qulay:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n$$

va

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k \quad (6.23)$$

Bilamiz-ki, termodinamikaning birinchi qonuni quyidagi ko'rinishga ega:

$$\Delta U = Q - A \quad (6.24)$$

Bu yerda  $Q$ —sistemaga berilgan issiqlik energiyasi,  $A$ —uning tashqi kuchlarga qarshi bajargan ishi,  $\Delta U$  —ichki energiyasining o'zgarishi. Agar ishni ikki qismdan—hajmning o'zgarmas bosimda o'zgarishi va kimyoviy o'zgarishda bajarilgan ishdan iborat deb hisoblasak, u holda  $A = pdV + A_{kim}$  deb olamiz va

$$\Delta U = Q - p\Delta V - A_{kim}$$

Qaytar jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni bo'yicha  $Q = T\Delta S$  va

$$-A_{kim} = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V$$

Demak,  $A_{kim}$ —bu ichki energiyaning bir qismi bo'lib, uni o'zgarmas bosim va o'zgarmas temperaturada ishga aylantirish mumkin. U Gibbsning erkin energiyasi deb ataladi va  $G$  harfi bilan belgilanadi (191 sobar—izotermik potentsial). Umumiy holda Gibbsning erkin energiyasi quyidagicha yoziladi:

$$G = U - TS + pV = H - TS$$

yoki

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.25)$$

$H = U + pV$  ifoda entalpiya deb ataladi va u ichki energiya  $U$  va  $pV$  larga bog'liq bo'ladi.

Jarayon o'z-o'zidan yuz berishi uchun Gibbs energiyasi manfiy bo'lishi kerak, boshqacha aytganda  $G$  kamayishi kerak.

O'zgarmas hajmda yuz beradigan jarayonlar uchun Gelmgolts energiyasi ishlatiladi:

$$F = U - TS \quad (6.26)$$

Agar jarayonlar kondensirlangan fazada yoki o'zgarmas hajmda ketsa Gibbs va Gelmgolts energiyalarining o'zgarishi bir-biriga teng bo'ladi.

Nanoklasterlarning xossalari ular o'Ichamlarining ta'sirini ko'rishdan avval termodinamika yordamida o'Ichamli effektlardan biri bo'yicha olingan natija haqida ma'lumot beramiz.

Klasterning holati uning erkin energiyasi  $G = f(\alpha, \mu, R)$  bilan belgilanadi. Klasterning suyuq va qattiq holatlaridagi erkin energiyalarning farqi teng

Suyuqlanmadagi moddaning suyuq holatdan kristall holatga o'tishi uning kimyoviy potentsiallarining o'zgarishi orqali ham tushuntirish mumkin. Suyuq ( $\mu_s$ ) va qattiq ( $\mu_s$ ) fazalarning kimyoviy potentsiallari ( $\mu_s - \mu_s$ ) farqi sistemaning muvozanat holatini tushinishga yordam beradi.

Sovutilyotgan suyuqlanmadagi kristallning hosil bo'lish jarayonini Gibbs-Gelmgols tenglamasi yordamida tushuntirish mumkin.

$$\Delta G = \Delta L + T \left( \frac{d\Delta G}{dT} \right) \quad (6.27)$$

Sof moddaning kimyoviy potentsiali shu moddaning Gibbs funksiyasiga teng bo'lsa, jarayoda moddaning kimyoviy potentsiallarini o'zgarishi Gibbs funksiyasini o'zgarishiga teng bo'ladi. U holda Gibbs-Gelmgols tenglamasini quyidagi ko'rishda yozish mumkin.

$$\begin{aligned} \Delta G_s &= \mu_{CT} - \mu_H \\ \mu_{CT} - \mu_H &= L + T \left( \frac{d(\mu_{CT} - \mu_H)}{dT} \right) \end{aligned} \quad (6.28)$$

Tenglamani suyuqlanish temperaturasi  $-T_s$  va  $T$  - temperaturagacha integrallasak quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz.

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{CT} - \mu_H}{T} &= \Delta L \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) = L \frac{\Delta T}{T \cdot T_s} \\ \mu_s - \mu_s &= \Delta L \frac{\Delta T}{T_s} \quad , \end{aligned} \quad (6.29)$$

bu yerda  $L$  - kristallning suyuqlanish issiqligi.

Suyuqlanmada kristallarni vujudga keltiruvchi klasterning (yoki nanozarracha) hosil bo'lish ishi

$$W(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\mu_s - \mu_s}{V_s} = \frac{16\pi \sigma^3 V_s^2}{3(\mu_s - \mu_s)^2} \quad (6.30)$$

ko'inishida bo'lsa, jarayoda hosil bo'lgan klaster (yoki nanozarracha) ning radiusini aniqlash uchun  $r = \frac{2\sigma V_m}{\mu_s - \mu_n}$  tenglamadan foydalanamiz.

Formuladagi  $V_m$  kristall hosil qilayotgan moddaning molyar hajmi.

$\Delta G_s = \mu_s - \mu_n$  ekanligini bilgan holda va (6.29) formuladan foydalanib, klaster (yoki nanozarracha) ning o'lchamini aniqlash formulasini  $\Delta G_s$  bilan ifodalash mumkin.

$$\Delta G_s = \Delta L \frac{\Delta T}{T_s}$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{\Delta G_s} \quad (6.31)$$

Sistemada klaster (yoki nanozarracha) hosil bo'lish ishi  $\mathcal{W}(r)$  va Gibbs funksiyasi orasidagi bog'liqlikni quyidagicha yozish mumkin.

$$\Delta G_{\text{max}} = 4\pi r^3 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta G_s}{V_m} \quad (6.32)$$

$$\Delta G_{\text{max}} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\Delta G_s)^2} \quad (6.33)$$

### 6.3. Nanozarrachalarning magnit xossalari

Nanozarrachalarning o'ziga xos magnitik xossalari ularning elektron va fononlar spektrlarining diskretligidan kelib chiqadi. Mana shunday xossalardan biri paramagnetik metallar nanozarrachalari qabul qiluvchanligining magnitik maydon kuchlanganligi  $N$  ga ossillatsion holda bog'liqligini ko'rish mumkin. Bundan tashqari, kichik o'lchamlar tufayli Kyuri paramagnitizmi Pauli paramagnitizmini sezilarli darajada to'sib qo'yishi mumkin. Elektron holatlar diskretligining mayda zarrachalar magnetik qabul qiluvchanligiga ta'sirini tadqiq etish ko'rsatadi-ki, kuchsizroq magnitik maydon  $\mu_s N \ll \Delta$  holda ( $\Delta$ -qo'shni elektron sathlar orasidagi masofa,  $\mu_s$ -magnitik singdiruvchanlik) juft elektronlar soniga ega metall zarrachalar elektron-spin paramagnitizmi yetarlicha past, ( $k_B T / \Delta \ll 1$ ) temperaturalarda juda pasayib ketadi, lekin, sust spin-orbital o'zaro ta'sir tufayli yo'q bo'lib ketmaydi. Toq sonli elektronlar holatida temperatura pasayganda zarrachaning paramagnitik qabulchangligi Kyuri qonumi bo'yicha ortadi. Yetarlicha katta temperaturalarda ( $k_B T / \Delta > 1$ ) toq va juft elektronli zarrachalar paramagnitizmi asimptotik ravishda Pauli paramagnitizmiga intiladi.

Misol uchun  $Li$  ( $D \sim 1\text{nm}$ ),  $Pt$  ( $D \sim 2\text{nm}$ ),  $Al$  ( $D \sim 2\text{nm}$ ) nanozarrachalarining magnitik qabulchanligi  $\chi$  past temperaturalarda Kyuri qonuniga asosan o'zgaradi.  $D=3,2\text{nm}$  bo'lgan  $Li$  nanozarrachalari magnitik qabulchanligi o'zgarishi past temperaturalarda Kyuri qonuniga, yuqori temperaturalarda Pauli paramagnitizmiga mos keladi.

Magnitik qabulchanlikning nanozarrachalar o'lchamlariga bog'liqligi 1 dan 1000 gacha nanometrli selen va tellur nanozarrachalarida kuzatilgan:  $Se$  zarrachalari o'lchamlarini kichraytirish ular diamagnitizmini ortishiga,  $Te$  uchun esa Van-Flek orbital paramagnitizmi ortishi tufayli  $\chi$  qarama-qarshi yo'nalishda o'zgaradi.

Keltirilgan misollar boshqa ko'plab metallarda ham biroz chetlanishlar bilan kuzatiladi. Tadqiqotchilarning fikricha, bunday tajribalar natijalari sababi-ushbu metallar juda kichik va nanoo'lchamli zarrachalarning metallik xossalari ega bo'lmashligi sababi sirtqi elektronlarning bevosita atomlarda joylashganidir. Ularning xossalari yirik metallamikedan farq qiladi. Shu tufayli klasterlardagi atomlar o'rtasida oddiy, idmashinish o'zaro ta'sirlashuvi mumkin bo'lib qoladi.

Ferromagnitik moddalar nanostrukturalarida aniqlangan magnitik maydonda uning umumiy energiyasi kamayishiga sabab bu energiya-ning elektronlar spinlari parallel joylashganda minimal bo'ladigan almashinish o'zaro ta'sirlashuv energiyasi; kristfillda yengil va qiyin magnitlanish o'qlari mavjudligiga bog'liq bo'lgan kristall magnitik anizotropiyasi energiyasi; panjara tugunlari orasidagi muvozanatli masofalar va domenlar uzunligi o'zgarishi bilan bog'liq magnitostriksiya energiyasi; kristall hajmida va sirtida mavjud bo'ladigan magnitik

qutblariga bog'liq magnitostatik energiyalardan iborat bo'lganligidir.

Yengil magnitlanish o'qi bo'ylab joylashgan domenlar magnitik oqimlari tutashib qolishi magnitostatik energiyani kamaytiradi, ferromagnitlikning bir jinsililigini har qanday buzilishi uning ichki energiyasi ko'payishiga olib keladi. Ferromagnetik o'lchamlari kichrayishi, uning ichidagi magnitik oqimlarning ulanib qolishi energetik jihatdan samarasiz bo'la boshlaydi.

Ferromagnetik zarracha ko'p domenlik tizimga ega bo'lib turganda uning tashqi magnitik maydon bilan o'zaro ta'siri domenlar orasidagi chegaraviy qatlam (devor) ni siljitishdan iborat bo'ladi. Ferromagnetik zarrachalarining bir domenlik holatga yaqinlasha borishi bilan qayta

magnitlanish asosiy mexanizmi bo'lib, ko'pchilik alohida atomlar magnitik momentlarining kogerent aylanishi bo'lib qoladi.

Zarrachalar o'lchamini yana ham kichraytirish ularning superparamagnitik holatlarga o'tishi bilan koersitiv kucbni nolgacha keskin kamayib ketishiga olib keladi. Geyzenberg noaniqliklar munosabatlaridan kelib chiqqan holda ko'rsatish mumkinki, issiqlik tufayli magnitik moment yo'nalishlari fluktuatsiyasi ferromagnetiklik yo'qolishiga olib keladi, Kyuri temperaturasidan past temperaturalarda ferromagnetizm yo'qolib ketadigan holdagi nanozarraning kritik chiziqiy o'lchami 1 nm atrofida bo'ladi.

Haqiqatan, agar ferromagnitik zarracha chizig'iy o'lchami  $\delta_0$  zarrachaning ichida erkin tarqala oladigan elektron impuls  $p$  bo'lsa, u  $\Delta p$  noaniqlikka ega bo'ladi. Geyzenberg noaniqliklariga asosan,  $\Delta p = \hbar / \delta_0$ .

Zarrachaning o'lchamlari cheklanganiigi bilan bog'liq bo'lgan elektron energiyasi bo'lagi:

$$\Delta_{\epsilon} = \frac{\Delta p^2}{2m_e} \approx \frac{\hbar^2}{2m_e \delta_0^2} \quad (6.34)$$

yoki  $\eta$  va  $m$ , qiymatlarini hisobga olgan holda bo'ladi.

$$\Delta_{\epsilon} = \frac{6,1 \cdot 10^{-39}}{\delta_0^2} \quad (6.35)$$

Bunda  $\Delta_{\epsilon}$  joullarda,  $\delta_0$  -metrlarda o'lchanadi.  $\Delta_{\epsilon}$  energiya magnitik momentlarga issiqlik tebranishlariga o'xshash, tartibsizlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Magnitlanish bir jinsliligi buzilganda o'zaro ta'sir almashish energiyasiga qo'shimcha vujudga keladi. Agar, magnitlanish vektori panjara doimiyi  $a$  ga yaqin masofalarda o'z yo'nalishini teskarisiga aylantirsa, bu qo'shimcha maksimal bo'ladi. Qo'shimchani fizik mohiyati-almashish energiyasi magnitlanishning har qanday buzilishida ham uning bir jinsliligini saqlab qolishga intiladi, ya'ni almashish energiyasi magnitik tartiblash energiyasidir. Uning maksimal qiymati

$\Delta \epsilon_{\text{max}} = \frac{AV}{\sigma^2}$  bunda  $A$ -almashish energiyasi,  $V$ —jism hajmi.

Magnitlanish bir jinsliligining to'la buzilishi va magnitik momentlarning yo'nalishlari tartibsizlanishi, ferromagnetikning o'z-o'zidan magnitlanishi yo'qolishi Kyuri temperaturasi  $T_c$  da yuz beradi. Shuning uchun  $\Delta \epsilon_{\text{max}}$  qo'shimchasi issiqlik energiyasi  $\frac{k_B T_c}{\sigma^2}$  dan ancha

past bo'lishi kerak. Demak, almashish energiyasi quyidagicha bo'lishi kerak:

$$A = k_B T_s \quad (6.36)$$

Tartibsizlantiruvchi energiya  $\Delta_s$  (6.35) va tartiblovchi almashish energiyasi  $A$  (6.36) ni bir-biriga tenglab,  $\Delta_s$  energiya ta'sirida har qanday temperaturada ham magnitik momentlarning tartibsizlanishi tufayli ferromagnitik zarrachaning ferromagnetizmi yo'qoladigan kritik chizig'iy o'lchovi  $\delta_s$  ni baholash mumkin:

$$\delta_s(\mu) \approx 2 \cdot 10^{-8} T_s^{-\frac{1}{2}} \quad (6.37)$$

(6.37) ga asosan, Kyuri temperaturasi 500-1000K bo'lgan zarrachani ferromagnetizm yo'qoladigan va superparamagnitik holatga o'tadigan kritik chizig'iy o'lchami 1nm ga teng bo'lar ekan. Ko'pchilik ferromagnetiklar uchun superparamagnitik holatga o'tish zarracha o'lchami 1-10 nm dan kichik bo'lganda yuz berishi mumkin.

Ilmiy adabiyotlar ma'lumotlari tahlili ko'rsatishicha, koersitiv kuch  $N_s$  ning ortishi zarracha o'lchami ma'lum bir kritik o'lchamgacha kamayishida yuz beradi.  $N_s$  ning maksimal qiymatiga  $Fe$ ,  $Ni$  va  $Co$  zarrachalari o'rtacha diametri 20-25, 50-70 va 20 nm bo'lganda erishiladi. Bu qiymatlar bir domenli zarralar  $D_s$  larining nazariy qiymatlariga yaqin.  $D < D_s$  bo'lganda  $N_s$  ning kamayishiga sabab faqat supermagnitizm effektigina emas, sirtiy qatlamning boshqa magnitik xossalari ham bo'lishi mumkin.

Agar sirtiy qatlam past anizotropiyaga ega bo'lsa, u pastroq maydonlarda ham qayta magnitlanishi mumkin va hamma nanozarrachaning qayta magnitlanishini yengillashtirishi mumkin.

Agar sirtiy qatlam past anizotropiyaga ega bo'lsa, u pastroq maydonlarda ham qayta magnitlanishi mumkin va hamma nanozarrachaning qayta magnitlanishini yengillashtirishi mumkin.

#### 6.4. Nanozarrachalarning optik xossalari

Nanozarrachalarda yorug'likni yutilishi va sochilishi yirik na'munalarga nisbatan o'ziga xos xususiyatlarga ega. Bu xususiyatlar ko'p sonli zarrachalarni o'rganishda yaqqolroq namoyon bo'ladi. Masalan, kolloid eritmalar va donalangan pardalar nanozarrachalarning

maxsus xossalari tufayli tezkor ravishda bo'yalishi mumkin. Dispers muhit optik xossalari o'rganishning eng yaxshi na'munasi oltindir. O'z vaqtida Faradey oltinning kolloid eritmasi va yupqa pardasi ranglari o'xshash ekanligiga e'tibor berdi va oltinning dispers tuzilishga ega ekanligi haqida fikr bildirdi.

Yorug'likning nozik donadorlik metall zarralarida yutilishida spektrning ko'rinadigan qismida yirik na'munalarda uchramaydigan yutilish chiziqlari (cho'qqilari) paydo bo'ladi. Masalan, *Au* zarralarining donadorlik 4 nm diametrlilik zarrachalari yorug'likning  $\lambda=560-600$  nm sohasida yaqqol namoyon bo'ladigan yutilish maksimumiga ega. Shunga o'xshash *Ag, Cu, Mg, Li, K, Na, K* nanozarralari ham optik diapazonda eng ko'p yutilishni ko'rsatadi. Donalangan pardalarni yana alohida xususiyatlaridan biri yorug'lik spektrining ko'rinish sohasidan infraqizil sohaga o'tganda yutilishning kamayishidir. Tutash metall pardalarda esa, bundan farqli ravishda, yorug'lik to'lqin uzunligi ortishi bilan yutilish ham ortib boradi.

Optik xossalarning o'lchamlik effektlari o'lchamlari yorug'lik to'lqin uzunliklaridan sezilarli darajada kichik bo'lgan va 10-15 nm dan katta bo'lmagan nanozarralar uchun muhim rol o'ynaydi. Nanozarrachalar va yirik metallar yutilish spektrlaridagi farqlar ularning dielektrik singdiruvchanliklari farqi tufayli yuz beradi  $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$ .

Diskret energetik spektrli nanozarrachalarning dielektrik singdiruvchanligi zarrachalar o'lchamlariga va nurlanish chastotalariga bog'liq. Dielektrik singdiruvchanlik nurlanish chastotasiga monoton emas, balki elektronlar holatlari orasidagi o'tishlar tufayli tez o'zgarib turuvchi holda bog'langan. Tajribalarda optik xossalarni o'lchash uchun zarrachalarning soni  $10^{10}$  dan kam bo'lmasligi kerak. Bunday miqdordagi bir xil o'lcham va shakldagi zarrachalami hosil qilish amalda mumkin bo'lmagani uchun real sharoitlarda zarrachalar to'plami uchun tebranishlar tekislanib ko'rinadi.

Shunga qaramasdan  $\epsilon$  ning o'rtacha qiymati yirik na'muna  $\epsilon$  sidan farq qiladi. Dielektrik singdiruvchanlikning mavhum qismi zarracha radiusi  $r$  ga teskari proporsionalligini ko'rish mumkin:

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\infty,2}(\omega) + \frac{A(\omega)}{r} \quad (6.38)$$

bunda  $\varepsilon_{\infty,2}(\omega)$  – yirik kristal dielektrik singdiruvchanligining mavhum qismi,  $A(\omega)$  chastotaga bog‘liq funksiya. Tajribalarda  $r=0,9-3,0$  nm li oltin zarrachalari uchun  $\lambda=510$  nm li o‘zgarmas to‘lqin uzunlikli nurlanishda  $\varepsilon_2 \approx \frac{1}{r}$  ekanligi tasdiqlangan. Zarrachalar o‘lchamiga yutilish sohasi kengligi va uning past chastotali tomoni shakli ham bog‘liq. Au va Ag nanozarrachalari kichiklashganda yorug‘likni yutilish sohasi kengayishi tajribalarda kuzatilgan.

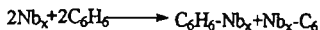
### Savol va topshiriqlar

1. Nanozarrachalarning yuzasi bilan bog‘liq fizik hodisalarni tushuntiring.
2. Nanozarrachalarni suyuqlanish haroratlariga o‘lchamga qaday bog‘liqligi bor?
3. Supermagnitizmga misollar keltiring.
4. Au nanozarrachalarining maksimal nur yutish to‘lqin uzunligi qanchaga teng?

## 7-BOB. NANOZARRACHALARNING KIMYOVIY XOSSALARI

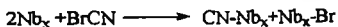
### 7.1. VIII guruh metall nanozarrachalarining kimyoviy xossalari

Nanozarrachalar juda reaksiyon faol xususiyatlarga ega. Makrozarrachardan farqli ravishda boshqacha bo'lgan kimyoviy xossalarni namoyon qiladi. Eng qaziqarli tomoni shundaki ayni moddaning massiv shakli bilan reaksiyaga kirishmaydigan moddalar bilan shu moddaning nanozarrachalari reaksiyaga kirishi mumkin. Misoli uchun niobiy klasterlari va nanozarrachalarining benzol bilan o'zaro ta'sirlarini ko'rsatish mumkin.

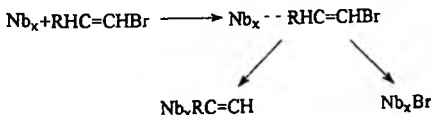


Bu reaksiyani olib borishda dastlab, niobiy metallini geliy atmosferasida (bosim: 3-5 atm) lazer impulsi ta'sirida bug'lantirib olingan Nb klasterlari bilan benzol bug'lari boshqa kamerada ta'sirlashtiriladi. Klaster tarkibidagi atomlar soni  $x=5-20$  ta bo'lishi mumkin. Benzol bilan reaksiya kirishishni Nb<sub>4</sub> klasterlari boshlab berishi aniqlangan. Nb<sub>8</sub> va Nb<sub>10</sub> zarrachalari esa yuqori stabillikka ega bo'lishi kuzatilgan. Nb<sub>4</sub> va Nb<sub>5</sub> zarrachalarining juda faollik qilish qobiliyati mavjudligi sababli ular kataliz jarayonlarida katta ahamiyatga ega.

Niobiy klasterlarining BrCN moddasi bilan ta'sirlashishi o'rganilgan. Bu ta'sirlashish jarayonida natijasida brom atomlari yoki CN<sup>•</sup> radikallari hosil bo'lishi kuzatiladi. Kimyoviy ta'sirlashish natijasida klasterlarning sianidli va bromidli birikmalari hosil bo'ladi.

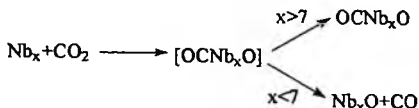


Quyida niobiy zarrachalarining galogenolefinlar bilan reaksiyaga kirishish sxemasi keltirilgan.



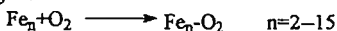
Katta o'lchamdagi klasterlar  $Nb_xRC=CH$  birikmasini hosil qiladi. Shuning uchun katta niobiy klasterlari olefinlar bilan  $\pi$ -kompleks hosil qilib, keyinchalik vodorodni siqib chiqargan deb qaraladi.

Zarrachalar o'lchami bilan bog'liq boshqa bir misolni ham ko'rib chiqamiz. Niobiy klasterlarining  $CO_2$  bilan reaksiya sxemasi quyida keltirilgan.



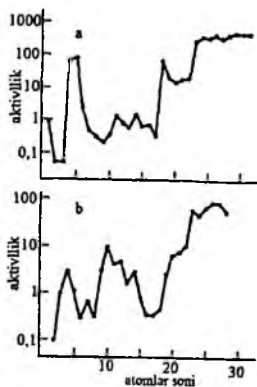
Reaksiya sxemasiga e'tibor qaratadigan bo'lsak, tarkibida 7 tadan kam atomli zarrachalar  $Nb_xO$  birikmasini hosil qiladi. 7 tadan ko'p atomli zarrachalar esa  $OCNb_xO$  birikmasini hosil qiladi.

Temir klasterlarining  $O_2$ ,  $H_2O$  va  $NH_3$  moddalari bilan o'zaro ta'sirlari o'rganilgan.



$Fe_n$  va zaryadlangan  $Fe_n^+$  zarrachalarining kimyoviy reaksiyalarga kirishish tezligi ularning tarkibidagi atomlar soniga bog'liq.  $Fe_n$  zarrachalarining tarkibidagi atomlar soni 1 dan to 31 gacha kimyoviy faolligi  $10^4$  martaga farq qilishi aniqlangan.

Klasterda zaryadning mavjudligi reaksiya tezligiga ta'sir qiladi. Bu hodisa klasterning valent elektron tuzilishidagi o'zgarishlar bilan izohlandi. Bundan tashqari, vodorod bilan samarali ta'sirlashadigan valent orbitallarining sonini, energiyasini va fazoviy yo'nalishini klasterning geometrik tuzilishi belgilashi aniqlangan. Quyidagi 7.1-rasmdan ko'rinib turibdiki, na'munalarning faolligi  $n=20$  da  $Fe_n$  va  $Fe_n^+$  zarralari uchun deyarli bir xil.  $n < 20$  uchun kuchli farqlar mavjud.  $Fe_n^+$  zarrachasi  $n=4-6$  sondagi atomlar tutsa, eng katta farqlar kuzatiladi. Shu bilan birga,  $Fe_4^+$  va  $Fe_5^+$  zarralarining faolligi  $Fe_3^+$  zarrachalariga qaraganda taxminan 1000 va 1200 baravar yuqori bo'ladi.



7.1-rasm.

a-zaryadli temir klaster zarrachalari aktivligi.

b-zaryadsiz temir klaster zarrachalari aktivligi

Nanozarrachalar va boshqariladigan shakldagi nanomateriallarning kimyoviy sintezi hali keng tarqalmagan. 20nm dan kichik o'lchamdagi geterostrukturalar olish bo'yicha bir nechta ishlar ma'lum. Geterodimerlarni sintez qilishning kimyoviy usuli ham taklif qilingan.  $Fe_3O_4$ -Ag geterodimerlarini olish uchun avval  $Fe_3O_4$  nanozarralari tayyorlandi. Ular, masalan, geksan yoki dixlorobenzolda eritilib, hosil bo'lgan eritma kumush nitratning suvli eritmasiga qo'shildi va aralashga ultratovush ta'sir qildiriladi. Mikroemulsiyada ultratovush ta'sirida suyuqlik chegarasida o'z-o'zini hosil qilish jarayoni sodir bo'ladi deb qaraladi. Bunda Fe(II) zarralari yuzasidagi bir nechta joylar  $Ag^+$  ionlarini qaytarilishining katalitik markazlari vazifasini bajaradi va kumush nanozarrachalar hosil qilish markazlarini hosil qiladi. Reaksiya boshlangandan 30 minut o'tgach, sentrifuga bilan ajratilgan organik qatlamda 13,5 nm o'lchamdagi yaxshi tarqalgan  $Fe_3O_4$ -Ag geterodimerlari hosil bo'ladi. TEM ma'lumotlariga ko'ra, zarracha yadrosining diametri taxminan 8 nm, kumush zarralari esa 5,5 nm o'lchamni tashkil etadi.  $FePt$ -Ag va  $Au$ -Ag geterodimerlari ham xuddi shunday usul asosida olingan. Bu olingan temir-kumushli

geterodimerlar biomolekulalar bilan ta'sirlashish jarayonlarini o'rganishda juda ahamiyatli hisoblanadi.

Muayyan kattalikdagi klasterlar uchun ularning barqarorligi valent elektronlari soniga qarab hisoblab chiqilgan bo'lib, bu bog'langan uglerod oksidi molekularining soni orqali rentgen difraksiyasi ma'lumotlarini tahlil qilish bilan topiladi. Gaz fazasida CO ning turli metallarning klasterlari bilan xemosorbtsiyasi *V, Co, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Ir, Pt*, metall zarralari ( $M_n$ ,  $n=1-14$ ) uchun o'rganilgan. Bu metal klasterlari lazer bilan bug'latish usulida olingan va bug' vaqtidagi mass-spektrometrdagi tahlil qilingan. Ko'pgina oraliq metal klasterlari uchun quyidagi qonuniyat kuzatiladi:  $n \leq 5$  bo'lganda, klasterlar CO ni osonlikcha xemisorbiya qiladi va yirik klasterlarning faolligi 2-3 baravar kamayadi. Metall atomlari va  $M_2$ ,  $M_3$  va  $M_4$  zarralari uglerod oksidi bilan nisbatan faol ta'sirda bo'lmaganligi kuzatilgan.

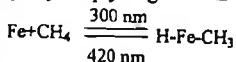
*Pd* va *Pt* kabi oraliq metall klasterlarining gaz fazasidagi aktivligidagi farqlar ularning  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CD_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  bilan reaksiyalarida ham aniqlandi; jarayondagi ta'sirlashishning umumiy tendentsiyasi quyidagicha bo'lishi kuzatilgan:  $D_2, H_2 > N_2 > C_2H_4 > CD_4, CH_4, C_2H_6$ .

Platina klasterlarida yengil uglevodorodlarga qaraganda bir qator og'irroq uglevodorodlar bilan reaksiyalari yaxshi o'rganilgan. Degidrogenlanish darajasi klaster o'lchamiga qarab ortib borishi kuzatilgan. Masalan, siklogeksan platina klasterlari bilan ta'sirlashib,  $(C_6H_6)_2Pt_n$  tipidagi diaduktsiyasi hosil bo'ladi va benzol, 6 ta vodorod molekulasini ajralib chiqadi. Shu bilan birga, benzolning o'zi uch yoki undan ortiq platina atomini tutgan zarralarda degidrogenlanishi mumkinligi kuzatilgan. Platina zarralarining uglevodorod bilan reaksiyalari sodir bo'ladigan harorat taxminan 300-600 K, ta'sirlashuv vaqti esa 100  $\mu s$  ga teng. Bugungi kunda bunday reaksiyalarni past haroratlarda va uzoqroq vaqtlarda olib borishni o'rganish qiziqish uyg'otmoqda.

VIII guruh metall klasterlarining ( $M=Ru, Os, Rh$ ) uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishishi o'rganilgan. Masalan,  $M+CH_4 \rightarrow [M-H-CH_3] \rightarrow CH_3MH$  kabi reaksiyalarni osongina, argon matritsada 10K haroratda faollashtiruvchi energiya bermasdan olib borish mumkin. Reaksiyani yuqori (50-60 kkal/mol) metall-vodorod bog'lanish

energiyasi osonlashtiradi. Zarralarning faolligi metallarning bug‘lanish issiqligi bilan o‘zaro bog‘liq.

Kobalt, nikel va temir metan bilan faqat  $\lambda \approx 300$  nm to‘lqin uzunligidagi yorug‘lik ta‘sirida reaksiya borishi kuzatilgan bo‘lib, to‘lqin uzunligi  $\approx 420$  nm bo‘lgan yorug‘lik esa teskari reaksiya ketadi. Temir misolida jarayon quyidagi sxema bo‘yicha boradi



Ta‘sirlashish jarayonida metall zarracha *C-H* bog‘lanishiga hujum qiladi. Mumkin bo‘lgan reaksiya mexanizmi  $\sigma$ -kompleksining shakllanishi bilan bog‘liq. Boshqa uglevodorodlar ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) ham metanga o‘xshash tarzda reaksiyaga kirishadi. Temir shuningdek, siklopropan bilan o‘zaro reaksiyaga kirishadi va uglerod-uglerod bog‘iga hujum qiladi.

## 7.2. Mis va rux guruhchasi elementlari nanozarrachalarining kimyoviy xossalari

Ushbu kichik guruhlariga bir qator muhim metallar kiradi: (*Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg*). Bu metallarning asosiy xususiyatlaridan biri shundaki, ular nol-valentli holatida bo‘lgan klasterlarni osonlik bilan hosil qiladi, bu esa ular bilan har xil muhitda ishlashga imkon beradi.

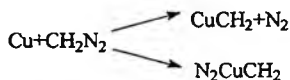
Masalan, kumush misolida kriofotokimyoviy usul g‘oyasi taklif qilindi va amalga oshirildi. Inert gaz matritsasida izolirlangan kumush atomlari yorug‘lik ta‘sirida osongina kristallanadi.  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}_4$ ,  $\text{Ag}_5$  va boshqalar zarrachalar shu tarzda olingan. Bu jarayonda yorug‘lik mis atomlariga energiya sifatida qabul qilinib, klasterlar hosil bo‘lganda ajraladigan energiyaning bir qismi sistemaga uzatiladi.

Mis zarrachalarida metall atomlari o‘zaro ta‘sirida va shu bilan birga metall atomlari oksid yuzasi bilan ham ta‘sirida bo‘ladi. Mis atomi uchun hisoblangan adsorbsiyaning o‘rtacha energiyasi zarracha kattalashishi bilan kamayadi va *Cu-Cu* o‘zaro ta‘sirining o‘rtacha energiyasi ortadi. Bu xususiyat  $n \geq 5$  uchun uch o‘lchovli tuzilmalarning maqbul shakllanishini tushuntiradi. Bunday holda, sistema mis atomlarining bog‘lanishidan, atomlarning sirt bilan o‘zaro ta‘siridan ko‘ra ko‘proq energiya oladi.

Alkantiollarning mis va oltinning kichik klasterlari bilan o'zaro ta'siri zichlik funksional nazariyasi orqali o'rganilgan. Parchalanish energiyasini hisob-kitoblari shuni ko'rsatdiki,  $Cu_n$  tiolati ( $n=1,3,5,7$  va  $9$ ) uchun tiolatning-S-C bog'lanishni ajratish energiyasi ( $n=1$ dan)  $2,9\text{eV}$  dan ( $n=9$  gacha)  $1,4\text{eV}$  gacha bosqichma-bosqich pasayishi kuzatildi. Bog'lanish energiyasining pasayishi S-C bog'lanishidagi elektron zichligining qutblanishiga bog'liq. Oltin klasterlar uchun shunga o'xshash ta'sirlar metil va etil tiolatlar holatida kuzatilmagan.

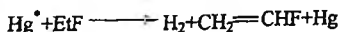
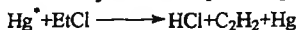
Ligandsiz metall klasterlarni o'rganish yopiq elektron qobiqlarning mavjudligini aniqlashga imkon berdi. Bunday holatlar sferik  $M_n$  zarralarda ya'ni  $n=2, 8, 18, 20, 34, 40$  va boshqalar uchun mavjud. Aynan shu klasterlar termodinamik jihatdan barqaror va nisbatan keng tarqalgan. Ushbu zarrachalar, shuningdek, ochiq qobikli zarralar bilan taqqoslaganda yuqori ionlanish energiyasini, elektronga moilligi va aktivligi past bo'lgan xossalarni namoyon etadi. Quyida mis zarrachalarining ba'zi kimyoviy ta'sirlashuvlarini ko'rib chiqamiz.

Misning klasterlari  $12\text{ K}$  haroratda diazometan bilan o'zaro ta'sirlashadi. Jarayon argon matritsasi olib borilsa, ikkita mahsulot hosil bo'ladi.



Argon matritsasi yorug'lik ta'sirida  $\text{N}_2\text{CuCH}_2$  dissotsiatsiyalanishi mumkin. Azot matritsasi boshqacha holat kuzatiladi: faqat  $\text{N}_2\text{CuCH}_2$  hosil bo'ladi, u yorug'lik ta'sirida dissotsiatsiyaga uchramaydi. Mahsulotlarni tarkibini IQ-spektrlarini tahlil qilish orqali o'rganilgan.

Kadmiy, rux va simobning klasterlarining kimyoviy xossalarini o'rganish maqsadida ularning etil galolidlar bilan past haroratlarda kripton matritsasi o'zaro ta'siri bo'yicha tadqiqotlar olib borilgan. Metall:galoalkil:matritsalarining miqdoriy nisbatlari  $1:100:1000$  ko'rinishida olinadi. Hayajonlangan simobzarralaridan foydalanib, turli xil galoalkillar bilan reaksiyalarda farqlar aniqlangan:



Tajribadan metall atomining C-Cl va C-Br bog'lanishlariga ta'sir etishi va C-F bog'lanishiga esa ta'sir etmasligi aniqlangan. Zn, Cd va Hg (3p-orbitalli metallarning) bilan Etil galogenlarning o'zaro ta'siri juda past haroratlarda qattiq fazada amalga oshirish mumkin. Olingan past haroratlarda vodorod galogenid (HX) etilen bilan kompleks hosil qiladi va faqat qizdirilganda birinchi reaksiyada ko'rsatilgan mahsulotlar olinadi.

Mis, kumush va oltinning klasterlarining 77 va 4 K haroratlarda etilen va propilen bilan o'zaro ta'sirlashishlari o'rganilgan. 77 K da mis zarrachalari uglevodorod matritsalarida  $Cu(C_2H_4)$ ,  $Cu(C_2H_4)_2$ ,  $Cu(C_2H_4)_3$  kompleks birikmalarini, kumush zarrachalari esa  $Ag(C_2H_4)$ ,  $Ag(C_2H_4)_2$  kompleks birikmalarini hosil qiladi. 4K haroratda  $Cu(C_3H_6)$ ,  $Cu(C_3H_6)_2$ ,  $Au(C_3H_6)$ ,  $Au(C_3H_6)_2$  tipidagi propilenli komplekslar topilgan. Qizig'i shundaki, 4K haroratdagi sharoitda kumushli kompleks birikmalar aniqlanmagan. Bu birikmalarning hosil bo'lishi o'zaro ta'sir qiluvchi orbitallarning energiya darajalariga nihoyatda sezgir ekanligini ko'rsatadi. Masalan, asetilen bilan oltin zarrachalari kompleks emas, balki Au-vinil radikali hosil bo'ladi.



Oltinning ( $Au_n^-$ ) anionzarrachalarning CO va  $O_2$  bilan o'zaro ta'siri ( $n=1-3$ ) 100 K haroratda o'rganib chiqilgan.

$TiO_2$  ning yuzasiga yotqizilgan 2-4 nm o'lchamdagi oltin zarralari katalitik faollikni namoyon qilib, propilen epoksidlanishi kabi selektiv katalitik reaksiyalarni amalga oshirishi aniqlangan. Oltinning katalitik xususiyatlarini tahlil qilish uchun klasterning tuzilishi muhim ahamiyatga ega. Masalan,  $Au_6$  va  $Au_8$  oltin zarralarining yassiligi va yassimasligi masalalari bir necha nazariy usullar yordamida tahlil qilinadi. Keyingi tadqiqotlar asosida polietilen bilan stabillashgan mis nanozarralami tayyorlash usuli ishlab chiqilgan. KRNYSN spektrlari va elektron mikroskopiya tahlillariga ko'ra misning o'rtacha zarracha kattaligi 17 nm bo'lgan va asosan metall misning kristalli tuzilishiga mos kelgan. Yuqori dispersli faza mis atsetatning parchalanishi natijasida hosil bo'lgan. Polietilen matritsada mis nanozarrachalari havoda saqlanganda oksidlanmasligi aniqlangan.

### 7.3. Bor va mishtak guruhchasi elementlari nanozarrachalarining kimyoviy xossalari

Bor guruhchasiga *B, Al, Ga, In, Tl* elementlari kiradi. Ushbu elementlarning barchasi muhim, ammo alyuminiy zarrachalari eng batafsil o'rganilgan. Aluminiy zarralari to'g'risidagi ma'lumotlar eksperimental va nazariy o'rganilgan ilmiy ishlar mavjud.

Metall klasterlarni tahlil qilish uchun hisoblash usullarining keng rivojlanishi natijasida eksperimental sintezlarda ligandsiz klasterlarni ko'p miqdorda olish mumkin emasligi aniqlandi. Bundan tashqari, kichik zarrachalar metastabillikka moyil. Ko'plab tadqiqotlarda alyuminiy zarralarini batafsil nazariy tahlillari o'tkazilgan. Neytral va zaryadlangan  $Al_n$  zarrachalari ( $n=15$ ) *zichlik funksional nazariyasi* usullari yordamida o'rganilgan. 6 ta *Al* atomidan kam bo'lgan zarralar uchun ikki o'lchovli, 6 dan ortiq atomlarga ega bo'lgan *Al* zarralar uchun esa uch o'lchovli struktura xarakterli ekanligi aniqlangan.

Zarrachalarning bog'lanish energiyasi zarracha kattalashishi bilan bir xilda o'zgaradi, ammo  $Al_7$ ,  $Al_7^+$ ,  $Al_7^-$ ,  $Al_{11}$ ,  $Al_{13}$  boshqalariga qaraganda ancha barqaror. Ba'zi tadqiqotchilarning fikrlariga ko'ra, bu, ehtimol, aralash valentlik holatlarining mavjudligi bilan bog'liq. Atomlari soni 7 dan kam bo'lgan zarralar uchun bir xil valent holat, atomlar soni 7 dan ko'p bo'lgan zarralar uchun alyuminiyning uch valentli holati xarakterlidir deb qaraladi.

Alyuminiy uchun uning klaster ionlari  $Al_n^+$  ning kislorod va deyteriy bilan reaksiyalari o'rganilgan. Deyteriy uchun ham kimyoviy reaksiyalar, ham metastabil qo'shimcha holatlar hosil bo'lishi topildi. Metastabil zarralarning paydo bo'lishi stabillashadigan ta'sirlarning yo'qligi bilan bog'liq.

$Al_n$  ning kislorod bilan reaksiyalari uchun zarracha kattaligi va to'qnashuv energiyasining ta'sirini tahlil qilish quyidagi xulosalarga olib kelgan: reaksiyalarning ketishi zarracha kattalashishi bilan ortadi va  $O_2$  ning klasterlarga xemosorbsiya jarayoni ikkita  $Al_2O_3$  molekulasining tezda ajratilishi bilan birga boradi. Neytral  $Al_n$  va zaryadlangan zarralar  $O_2$  bilan turlicha reaksiyaga kirishadi. Neytral zarrachalar  $Al_nO_2$  oddiy erkin bog'langan kislorodli alyuminiy klasterlarini hosil qilishi mumkin.

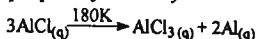
Kisloroddan farqli o'laroq, ammiak alyuminiy klasterlariga kam xemosorbsiyalanadi.

$Ni_3Al$ ,  $NbAl$ ,  $CoAl$  va boshqalarning ikkita kristall tiplarini o'z ichiga olgan klasterlar ham olingan. Biz faqat past valentli alyuminiy birikmalarining yangi kimyosiga to'xtalib o'tamiz.

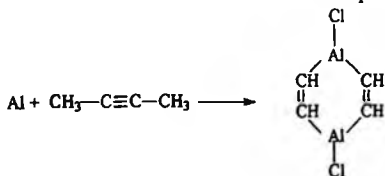
Tajribalarda suyuqlantirilgan alyuminiy gazsimon  $HCl$  bilan o'zaro ta'sirlashganda reaksiya paydo bo'lishi aniqlangan.



Ushbu reaksiyadagi umum 90% ni tashkil qiladi. Hosil bo'lgan gazli  $AlCl$  kriyostatning sovuq yuzasiga kondensatlanadi. Mahsulotni 180K ga qizdirganda disproportsiya reaksiyasi sodir bo'ladi:



Tekshirishlar shuni ko'rsatgan-ki,  $AlCl$  uzoq vaqt davomida faqat 77 K haroratda bo'lishi mumkin. Agar yuqoridagi usuldagidek olingan  $AlCl$  ni butin-2 bilan kondensatsiyalanishi 1,4-dialuminiysiklogeksadiyen dimerining paydo bo'lishiga olib keladi, bu modda zigzagsimon sendvich tuzilishli ko'rinishda bo'lishi aniqlangan.



Xuddi shunday kimyoviy o'tishlar galliyda ham kuzatilgan. Hozirgi kunda galliyning mishyak bilan birikmalariga katta e'tibor berilmoqda. Ular asosida yarimo'tkazgichli qurilmalar yaratiladi. Alyuminiy yupqa plyonkalar ishlab chiqarish uchun ham faol ishlatiladi.

Eng faol klasterlarning reaktivligi o'zaro ta'sir qiluvchi molekularning tabiatiga qarab o'rganiladi. Quyidagi jadvalda  $Al_n$  alyuminiy zarralarining ( $n=1-30$ ) turli moddalarning molekulari bilan nisbiy reaksiyaga kirishishi ko'rsatilgan.

**Har xil molekular bilan alyuminiy zarralarining reaksiyaga  
kiritish qobiliyati**

Molekula	Nisbiy reaksion qobiliyat	Eng faol klasterlar	Reaksiya mahsuloti
$CH_4$	Ta'sirlash-	--	--
$D_2$	maydi	$Al_6$	$Al_n D_2$ ( $6 \geq n \geq 15$ )
$D_2O$	4	$Al_{10}, Al_{17-20}$	$Al_n(D_2O)_y$ ( $n \geq 8, y = 1-3$ )
$CO$	200	$Al_6$	--
$CH_3OH$	400	$Al_{10}, Al_{16-17}$	$Al_n(CH_3OH)_y$ ( $n \geq 3, y = 1-2$ )
$O_2$	2000	$Al_2, Al, Al_n$ ( $n > 2$ )	$Al_2O_3,$
	60000	5)	$Al_n(O_2)_y$ ( $n \geq 7, y = 1-2$ )

Olib borilgan tadqiqotlarda sirka kislotaning bug'lari alyuminiy nanozarrachalari yuzasiga turli xil ta'sirlar ko'rsatishi aniqlangan. Bu reaksiyani tahlil qilish orqali kimyoviy bog'lanishlarni hosil qiladigan va sxema bo'yicha kislotaga parchalanishiga olib keladigan uch xil markaz mavjudligi aniqlashgan.



6 nm o'lchamli Al-zarrachalarining qo'shimcha faol markazlari borligi va adsorbsiyalangan molekular bilan kuchli bog'lanishlar hosil qilishi aniqlandi. Bu holatlar alyuminiy nanozarrachalari yuzasining suv bug'lari va atmosfera kislorodi bilan o'zaro ta'siriga xalaqit bermaydi.

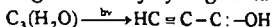
Mishyakning kichik guruhiga nanoyarimo'tkazgichlar hosil qiluvchi *As*, *Sb* va *Bi* elementlari kiradi. Knudsen yacheykasidan ba'zi metallarni va ularning aralashmalarini bug'langanda  $Cs_2Sb_2$ ,  $Cs_2Sb_4$  kabi bir qator metallararo qutbli birikmalar aniqlandi. Bulardan tashqari  $Cs_6Sb_4$ ,  $Cs_6Sb_4Bi$ ,  $Cs_6Sb_2Bi_2$ ,  $Cs_2Sn_2Sb_3$ ,  $CsInSb_3$  ham hosil qilingan. Seziy va antimonni o'z ichiga olgan birikmalarining haqiqiy tarkibiy qismi *Cs* atomlari va  $Sb_2$  va  $Sb_4$  molekularidan iborat deb taxmin qilinadi. ( $Na_2Te_2$ ,  $Na_2Te_3$ ,  $Ce_2Te_2$ ,  $Ce_2Te_3$  lar ham yuqordagi usulda sintez qilingan.)

#### 7.4. Uglrod guruhchasi elementlari nanozarrachalarining kimyoviy xossalari

Fullerenlar va nanotubalarni kashf qilish bilan bog'liq bo'lgan nanokimyoda uglrodning ahamiyati juda katta, shuning uchun uglrod guruhi elementlariga alohida to'xtalish zarur. Bundan tashqari, bu yerda kremniy zarralarining xossalari ham ko'rib chiqiladi.

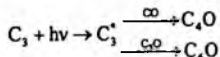
Uglrodning nanozarrachalarining turlari juda ko'p. Ularning kimyoviy xossalari ham bir-biridan ancha farq qiladi. Zarrachalarning o'lchamlari va fazoviy tuzilish shakllari ularning kimyoviy xossalari juda kuchli ta'sir qiladi. Uglrod nanozarrachalarining har turlarini kimyoviy xossalarini ko'rib chiqamiz.

10K haroratda matritsadan ajratish usuli yordamida uglrodning uch atomli zarrachasining suv bilan o'zaro ta'sirining natijasida reaksiya mahsuloti olingan. Reaksiya yorug'lik ta'siri ostida boradi va



gidroksietinilkarben hosil bo'ladi.

Uch atomli uglrod zarrachalari (klasteri) kislorod bilan ham o'ziga xos kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Uch atomli uglrod zarrachalari bilan kislorod reaksiyaga kirishganda hosil bo'lgan  $C_3O$  va  $C_3O$  molekullari faqat yorug'lik ta'sirida hosil bo'lganligi aniqlandi, ya'ni hayajonlangan holatda  $C_3$  zarrachalari faqat  $CO$  yoki  $C_3O$  bilan reaksiyaga kirishadi:



9 yoki 10 atomni o'z ichiga olgan uglrod zarralari uchun chiziqli tuzilishdan siklik tuzilishga o'tish borligi aniqlangan.

Dastlab tajribalarda kremniy klasterlari uglrod klasterlari bilan birga olingan. Tarkibida  $n=21, 25, 33, 39$  va  $45$  bo'lgan  $Si$  zarralari faol emas,  $Si_{43}$  klasteri esa eng faoli hisoblanadi. Ba'zi klasterlar uchun bir nechta struktur izomerlar paydo bo'lishi mumkin deb taxmin qilinadi.  $Si_{39}$ ,  $Si_{45}$  zarrachalarining past faolligi ularning barqaror kristalli hosil bo'lishiga bog'liq. Ammiakni  $Si^+$  kremniy ionli ( $n < 70$ ) klasterlariga xemosorbsiyasini o'rganish bo'yicha ham tajribalar olib borilgan. Bunda xona haroratida barcha klasterlar tezlik bilan reaksiyaga kirishadi. 400 K da muvozanat o'rnatiladi va ammiakning bog'lanish

energiyasi taxminan 1eV ni tashkil etadi, bu esa molekulyar adsorbsiyani ko'rsatadi. Dissotsiya xemosorbsiya yuqori haroratda sodir bo'ladi. Qizig'i shundaki, 700 K da ammiakning ionli klasterga birlashib qolish ehtimoli kremniyga qaraganda 2-4 daraja past bo'lgan.

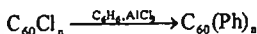
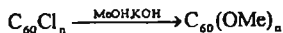
Gaz fazasida kremniy klasterlari  $Si_n^+$  ( $n=10-65$ ) ning suv bilan reaksiyalari natijasida  $Si_n(D_2O)_m^+$  qo'shimcha mahsulotlari hosil bo'lishiga olib keladi. 40 dan kam atomni o'z ichiga olgan kremniy klasterlarining reaksiyon qobiliyatida kuchli o'zgarishlari kuzatildi.  $n=11, 13, 14, 19$  va  $23$  bo'lgan  $Si_n^+$  klasterlari past reaksiyon qobiliyatiga ega. Katta klasterlar ham ixcham kremniyga qaraganda faolligi kamroq bo'lishi aniqlangan.

### 7.4.1. Fullerenlarning kimyoviy xossalari

Hozirda 80-yillarning o'rtalarida aniqlangan fullerenlarga katta e'tibor qaratilmoqda. XX asr Ko'p sonli kitoblar va sharhlar fullerenlarga bag'ishlangan.

60 ta uglerod atomini o'z ichiga olgan fulleren klassik turlaridan biri hisoblanadi. U sferik strukturadir, uning yuzasida olti a'zoli halqalar besh a'zoli halqalar bilan o'zaro bog'langan. Xona haroratida  $C_{40}-C_{80}$  fullerenlari azot oksidi, kislorod va oltingugurt oksidi kabi faol molekular bilan reaksiyaga kirishmaydi. Shunga qaramay, fullerenlarning bir qator yangi kimyoviy reaksiyalari topilgan.

$C_{60}H_2$  tarkibli vodorodi bilan eng sodda fulleren birikmasi olingan. Galogenlangan fulleren hosilalari ham sintez qilingan.  $x \leq 48$  va  $y \leq 56$  bo'lgan  $C_{60}F_x$  va  $C_{70}F_y$  birikmalarini fullerenlarga to'g'ridan-to'g'ri fluor qo'shilishi natijasida olingan. Fullerenlarni xlorlash va bromlash ishlari ham olib borilgan. Xlorlash  $250^\circ C$  gacha qizdirilgan naychalarda amalga oshiriladi. Odatda bitta fullerenga 24ta xlor atomi birikadi.  $400^\circ C$  da polixlorofullerenlar boshlang'ich holatdagi fullerenga dextrlanadi. Fulleren xlorini boshqa funksional guruhlariga almashtirish mumkin.

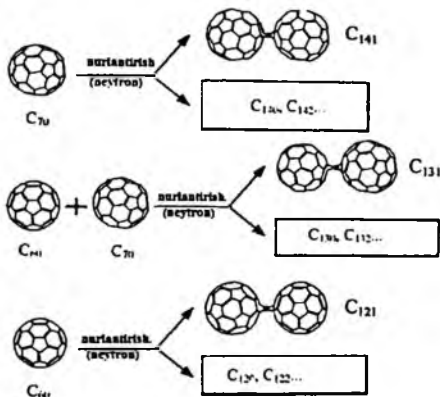


Fullerenlar kimyosi keng va xilma-xildir va bunga biz nechta misollarni keltirib o'tishimiz mumkin. Masalan, polimerga kovalent

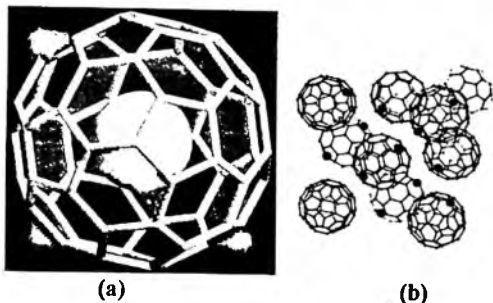
bog'langan birikma sifatida fulleren- $C_{60}$  kiritilgan. Fulleren- $C_{60}$  ksililen biradikali bilan reaksiyaga kirishtirilgan. Natijada erituvchida erimaydigan polimer birikmasi hosil bo'lgan. Polimerda Ksililen va  $C_{60}$  nisbati 3,4:1 ni tashkil qilib, tarmoqli tuzilishga ega.

Neytron nurlari yordamida  $C_{60}$  va  $C_{70}$  fulleren dimerlarining yuqori selektivli sintezi amalga oshirilgan. Hosil bo'lgan fullerenli birikmalar xromatografik va mass-spektral tahlil qilinib, haqiqatda ham dimerlar hosil bo'lgani tasdiqlangan.

Sxema 7.1.



Fullerenlarga metall zarralarini kiritish bo'yicha ishlar ham amalga oshirilgan. Bunday zarralar uchun mos keladigan belgilash qoidalari ham taklif etilgan: fulleren ichidagi metall atomlari uchun- $M@C_n$ , tashqaridagi metall atomlari uchun- $MC_{60}$ . Hozirgi vaqtda fullerenlarga turli metallarning ko'p sonli atomlarini kiritish ishlari amalga oshirilgan. Bunday zarrachalarni birinchi marta lantan tuzlari va grafit aralashmalarini lazer yordamida bug'lanish orqali olishgan. Bunda hosil qilingan yuqori haroratli plazmada lantan ionlari atomga aylanib, uring hosil bo'lishi jarayonida fulleren bo'shlig'iga kirib oladi.



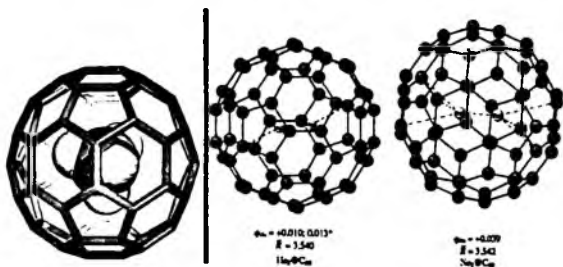
7.2-rasm.  
a)  $MC_{60}$ . b)  $K_3C_{60}$

$Sc_3@C_{82}$  zarrachasi EPR usulida o'rganildi va inert matritsalarida  $Sc_3$  ga o'xshash bo'lgan teng yonli uchburchak shakli strukturaga ega ekanligi aniqlangan.  $M_xC_{60}$  tipidagi metallar bilan bir qator fullerenlarning birikmalari ham olingan. Ushbu birikmalarga qiziqish uning dastlabki olingan birikmalardan biri  $K_xC_{60}$  ning supero'tkazuvchanlikka ega bo'lishi bilan bog'liq.  $K_3C_{60}$  birikmasi uchun supero'tkazuvchanlik  $T_c=19,3K$  da,  $Cs_xRb_yC_{60}$  plyonkasi uchun esa  $T_c=33K$  da kuzatilgan. Bunday birikmalarning supero'tkazuvchanligi Fermi darajasi holatining zichligi bilan aniqlanadi degan xulosaga kelishgan. Hodisaning yana bir talqini sifatida  $Ca_xC_{60}$ ,  $Sr_xC_{60}$ ,  $K_6C_{60}$ ,  $Ca_3C_{60}$  bilan o'tkazilgan tajribalar ko'rish mumkin. Tajribada elektronni metaldan fullerenga o'tkazilishi aniqlangan.

Fullerenlar asosida nafaqat supero'tkazgichli birikmalar, balki elastiklik va qattqlikning asosiy moduli bo'yicha olmosdan ustun bo'lgan moddalar ham yaratilgan.  $C_{60}$  va  $C_{70}$  fullerenlaridan 13GPa gacha bo'lgan bosim va 1600°C gacha haroratda o'ta qattiq materiallar sintez qilingan.

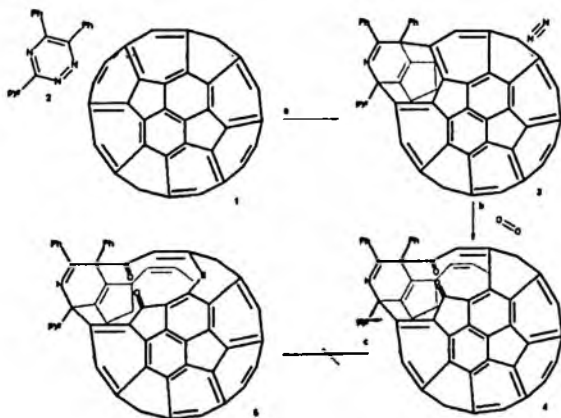
Yuqori harorat (650°C) va bosim (3000 atm) dan foydalangan holda metallarni  $C_{60}$  fulleren bo'shlig'iga kiritish bilan bir qatorda inert gazlar va kichik molekullarni ham kiritishga erishilgan.

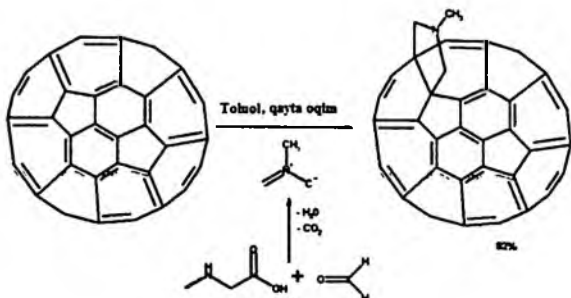
Zarralarni fullerenlar bo'shligi ichiga joylash uchun ularda har xil o'lchamdagi darchalarni ochish uchun ham bir qator kimyoviy usullar ishlab chiqilgan.



7.3-rasm. Fulleren kafasida joylashgan metan, geliy va neon molekullari

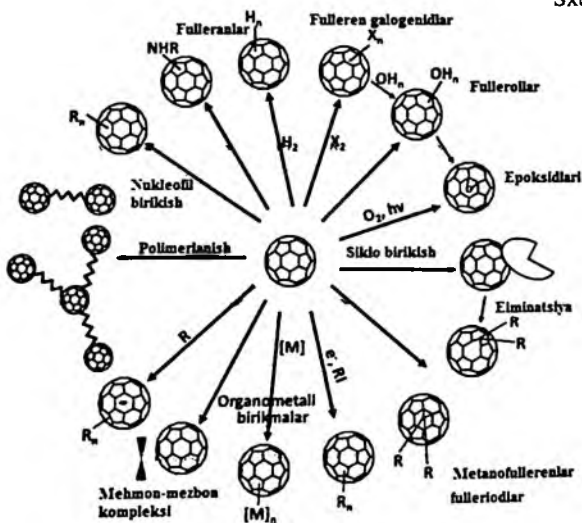
Sxema 7.2.





$C_{60}$  molekula, yuqori simmetriyaga ega bo'lganligi va hamma  $\sigma$ -bog'lar berk bo'lganligi uchun, issiqlikka juda chidamlidir (inert muhitda 1700K gacha). Kimyoviy reaksiyalar yordamida har xil gruppalarni uning yuzasiga ulash mumkin.

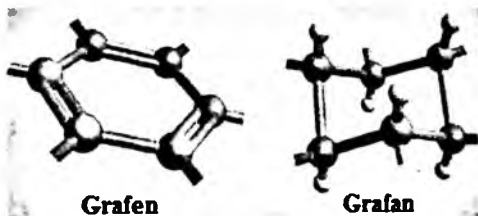
Sxema 7.3.



#### 7.4.2. Grafening kimyoviy xossalari

Grafen moddasida uglerod atomlari orasida qo'shbog'larning mavjudligi sababli unda birikish reaksiyalarini olib borish mumkin.

Grafendagi uglerod atomlari biror atom bilan kovalent bog' hosil qilganda,  $sp^2$  bog'lanishlari grafen tekisligini lokal ravishda deformatsiya qiladigan  $sp^3$  bog'lanishlarini hosil qilish uchun uziladi. Bog'lanish deformatsiyasi uchun sarf bo'ladigan energiyani minimalashtirish uchun keyingi bog'langan atomlar birikma uchun fazoning qarama-qarshi tomonida qulayroq bog'lanib joylashadi. Masalan, grafenni vodorod bilan gidrogenlash natijasida quyidagi fazoviy ko'rinishdagi birikma hosil bo'ladi (7.4-rasm).

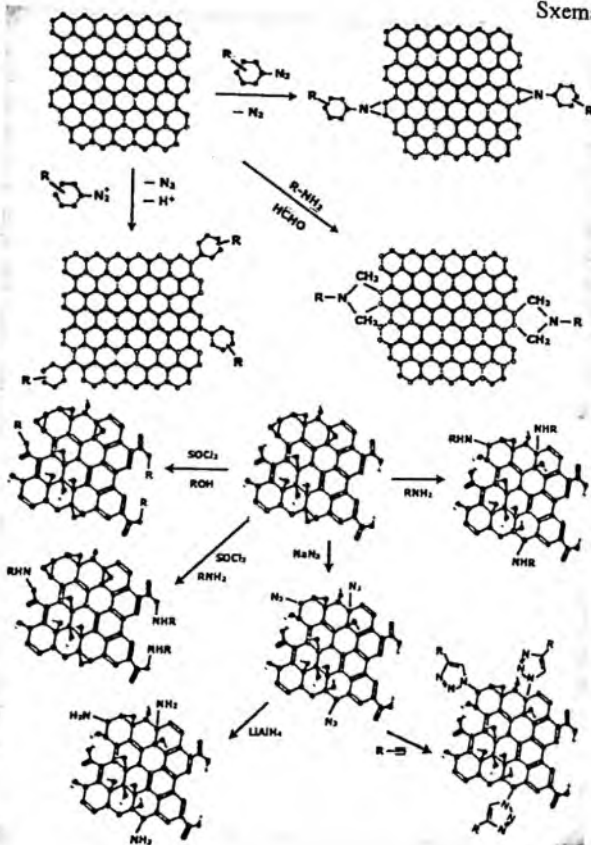


7.4-rasm. Grafening fazoviy ko'rinishi

Grafen to'liq gidrogenlansa, grafan hosil bo'ladi. Yaxshi o'tkazgich bo'lgan grafandan farqli o'laroq, grafan dielektrik xossaga ega ekanligi aniqlandi. Qisman gidrogenlash grafeni yarimo'tkazgichga aylantirishi mumkin va shu tarzda uglerod elektronikasini yaratish uchun zarur bo'lgan barcha materiallarni olish mumkin bo'ladi, deb ishonilmoqda. Bunday qisman gidrogenlashni  $H_2$  atmosferasida grafen oksid (GO) zarralariga ultrabinafsha nurlar ta'sir qildirib amalga oshiriladi.

Grafenga funktsional guruhlarini kiritish uchun hozirgi kunga qadar qo'llanilgan eng muhim reaksiya turlari quyidagi rasmda umumlashtirilgan.

Sxema 7.4.



Ushbu usullarni ishlab chiqish uglerod nanonaychalariga funktsional guruhlarni kiritish bo'yicha mavjud ilmiy izlanishlarga asoslangan. Biroq, grafen tekisligining egriligi sababli, nanonaychalar grafenga qaraganda ancha reaksiyon faoldir, shuning uchun odatda grafenga nisbatan keskinroq reaksiya shartlari talab qilinadi. Grafen bilan

kovalent bog'lanishli biriktirish uchun mos bo'lgan kimyoviy reaksiya turlari, masalan, tegishli reaktivlardan issiqlik, elektrokimyoviy yoki fotokimyoviy faollashuv natijasida hosil bo'lgan aril radikallari, aril nitrenlar va azometin-ilidlari bilan ta'sirlashuvlarni ko'rsatish mumkin. Bog'langan fenil guruhi turli funksional guruhlarini o'z ichiga olishi mumkin (masalan,  $R = -OH, -COOH, -NH_2$  va  $-Br$ ), ular keyingi funksional guruhlar kiritilishi uchun qulay vaziyatni hosil qiladi. Ushbu jarayonda grafen (mono va ko'p qavatli shaklda) grafit kukunini mos erituvchida ultratovush bilan ishlov berish orqali hosil qilinadi va shu orqali ta'sirlashuvchi reaktiv bilan reaksiyaga kirishishi uchun qulay sharoit paydo bo'ladi.

### Savol va topshiriqlar

1) Niobiy nanozarrachalarining kimyoviy xossalari qanday bo'ladi? Misollar yozing.

- 2) Temir nanozarrachalari qanday kimyoviy xossalarga ega?
- 3) Fullerenlarga qanday kimyoviy reaksiyalar xos?
- 4) Grafendan yarim o'tkazgich moddalar olish uchun qanday kimyoviy reaksiya olib borish kerak?
- 5)  $C_{60}$  inert muhitda qancha haroratgacha turg'un tura oladi?

## 8-BOB. NANOZARRACHALARNING FIZIKAVIY KIMYOSI

Nanozarrachalarni shakllantirishning asosan ikkita usuli mavjudligini biz ularning olish usullarida ko'rib chiqqan edik. Ulardan birinchisi, "pastdan yuqoriga" deb nomlangan bo'lib, alohida atomlarning katta tuzilishlarga to'planishiga asoslangan. Ushbu mexanizmda o'sish bosqichini boshlab beruvchi markaz (yadro) hosil bo'lishi va o'sishi bilan bog'liq keyingi jarayonlar kuzatiladi. Bularga, masalan, bug'lanish-kondensatsiya usullari, kimyoviy birikishlar, oksidlanish-qaytarilish jarayonlarini misol qilish mumkin.

"Yuqoridan pastga" deb nomlangan ikkinchi mexanizmida katta zarralarning kichik bo'lak qismlarga maydalanishi kuzatiladi. Bunda mavjud struktura kichikroq qismlarga bo'linadi va bu mexanik maydalash, intensiv plastik deformatsiya va yuqori dozali nurlanishli usullar yordamida amalga oshiriladi. Endi, ushbu mexanizmlarning har birida fazalar shakllanishi va dispersiya sharoitlarining xususiyatlarini ko'rib chiqamiz.

### 8.1. Nanozarrachalarni "pastdan yuqoriga" mexanizmi yordamida shakllantirish

Nanosistemalarni tayyorlashning turli xil usullariga qaramay, alohida atomlardan yangi fazani hosil qilish ikkita asosiy bosqichni o'z ichiga oladi: yangi faza markazlarini (yadrolarini) shakllantirish va ularning keyingi o'sishi. Nanostruktura hosil bo'lishining asosiy shartlaridan biri quyidagilardir: agar birlik vaqt ichida hosil bo'lgan yangi faza markazlarining (yadrolarning) soni -  $n$  ( $s^{-1}m^{-3}$ ) ko'p bo'lishi; va ularning o'sishining chiziqli tezligi  $c$  (m/s) kichik qiymatga ega bo'lishi kerak. Shunday qilib, birlik hajmga to'g'ri keladigan strukturaviy birliklarning umumiy soni  $H$  ( $m^{-3}$ )  $n/c$  nisbatiga bog'liq.  $H$ ,  $n$  va  $c$  larning o'lchamlarini taqqoslash natijasida  $H \sim (n/c)^{3/4}$  kelib chiqadi. Nanomateriallarga taalluqli bo'lgan kristallarning hosil bo'lishi va o'sishi nazariyasini va jarayonning asosiy parametrlariga ta'sir qiluvchi omillarni -  $n$  va  $c$  ni ko'rib chiqamiz.

Yangi faza markazlarining (yadrolarning) hosil bo'lish tezligi tizimning ko'pgina xarakteristikalariga bog'liq: harorat, sirt holati, fazalar tabiati va boshqalar. Birinchi taxminiy ravishda yangi fazaning

potensial yadrolari hosil bo'lishi mumkin bo'lgan muhitda  $N_0$  nuqta bor deb tasavvur qilamiz. Keyin esa yadrolanish darajasi oddiy munosabatlar bilan ifodalanadi:

$$n = \frac{dN}{d\tau} = K(N_0 - N) \quad (8.1)$$

bu yerda  $N - \tau$  vaqt ichida paydo bo'lgan yangi faza markazlarining (yadrolarning) soni;  $K$  - yadrolarning hosil bo'lishining tezlik konstantasi.

(8.1) ni tenglamani  $\tau=0 \rightarrow \tau$  va  $N=0 \rightarrow N$  oralig'i bo'yicha integrallasak, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$N = N_0[1 - \exp(-K\tau)] \quad (8.2)$$

(8.2) ifodani (8.1) ga qo'llash quyidagi munosabatlarga olib keladi:

$$n = kN_0 \exp(-K\tau)$$

bu yerda  $k$  - Boltsman doimiysi.

Oxirgi tenglama yangi fazaviy yadrolarni hosil qilish uchun eksponentsial qonunni ifodalaydi. Nanomateriallarni olish nuqtai nazaridan, yadrolarning hosil bo'lish vaqti  $\tau$  kichik, yadrolarning hosil bo'lish tezlik konstantasi  $K$  katta bo'lgan holat, ya'ni  $K\tau \gg 1$  bo'lgan holat juda qiziqdir. Bunday sharoitda (8.2) tenglama  $N=N_0$  shaklga keladi, bu holat shiddat bilan yadrolanish qonuniga mos keladi, va nanomaterial olishda maqsadga muvofiqdir. Sistema energiyasi sistemaning o'rtacha qiymatidan  $\Delta G_K$  kritik qiymatiga farq qilgan paytdagi hodisalar ehtimolligi, tebranishlar nazariyasiga ko'ra,  $\exp(-\Delta G_K/kT)$  ga proporsionaldir, bu yerda  $T$  - harorat. Bu sharoitda yadrolashish tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$n = B \exp\left(\frac{-\Delta G_K}{kT}\right)$$

bu yerda  $B$  - doimiy son.

Ushbu nisbatdan kelib chiqqan holda, agar  $\Delta G_K$  miqdori katta bo'lsa, yadroning hosil bo'lish tezligi juda kichikdir (uni hisobga olmasa bo'ladigan darajada kichik). Demak, yadrolarning paydo bo'lishi  $-\Delta G_K$  ning absolyut kichik qiymatlarida mavjud bo'ladigan hodisaga aylanadi.

Termodinamik nuqtai nazardan, yangi fazaning yadrosi vujudga kelishi ikki jarayon bilan bog'liq: - yangi strukturaning shakllanishi; -

boshlang'ich hajmda sirt chegaralarining vujudga kelishi, bu yangi fazaning ma'lum miqdorini cheklaydi.

$m$  zarrachalardan yangi fazaning paydo bo'lishi uchun faza o'zgarishidagi hajmiy erkin energiya  $\Delta G_v$  ning pasayishi sirt shakllanishi uchun energiya sarflari  $\Delta G_s$  dan katta bo'lsa, yangi yadrolarni hosil bo'lishi termodinamik jihatdan maqsadga muvofiq bo'ladi:

$$\Delta G = -\Delta G_v m + \Delta G_s < 0$$

Olingan tenglamani tahlili shuni ko'rsatadiki,  $\Delta G$  belgisi faqat o'ng tomonning *birinchi* qismining (qo'shiluvchining) ishorasi o'zgarganda va *ikkinchi* qismi (qo'shiluvchisi) esa har doim noldan katta bo'lganda o'zgarishi mumkin. Jarayon termodinamik qulay holatga kelishi uchun  $\Delta G_v m$  imkon qadar kamroq modul qiymatiga ega bo'lishi kerak. Har bir qo'shiluvchini batafsil ko'rib chiqamiz.

$\Delta G_v m$  ko'paytmaning absolyut qiymati – har bir ko'paytuvchining ortishidan o'sishi mumkin. Yadro tarkibidagi  $m$  ko'p sonli zarrachalarni qabul qilinishi mumkin emasligi aniq, chunki hamma boshqa parametrlar teng bo'lgan holda, yakuniy mahsulot tarkibidagi tarkibiy qismlar o'lchamining kattalashishiga olib keladi. Shuning uchun nanozarrachalarni olish jarayonida  $\Delta G_v$  ning minimal yoki maksimal (modulli) qiymatlariga erishish uchun sharoit yaratish kerak.

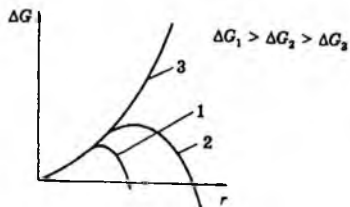
Yangi faza hosil bo'lishi paytida erkin energiya  $\Delta G_v$  ning o'zgarishi  $\Delta G_b$ -boshlang'ich fazasi va yangi yadro fazasining-  $\Delta G_y$ , Gibbs energiyalari o'rtasidagi farq bilan tavsiflanadi:

$$\Delta G_v = \Delta G_b - \Delta G_y,$$

Shunday qilib, eski va yangi fazalarning Gibbs energiyalari orasidagi farq qanchalik katta bo'lsa, yadro o'lchami shunchalik kichik bo'ladi (8.1-rasm, egri chiziqlar 1, 2). Agar yangi fazani hosil qilish jarayonida  $\Delta G_v$  erkin energiyasida o'sish bo'lmasa, fazaviy o'zgarish bo'lmaydi, chunki yadro hosil bo'lishida sistemaning energiyasi faqat oshadi (8.1-rasm, egri chiziq 3).

Nanomateriallarni olish uchun o'ziga xos jarayonlarning Gibbs energiyasini makroparametrlar orqali ifodalash mumkin. Gomogen faza hosil bo'lishi uchun bug' kondensatsiyasi paytida quyidagi shartlar bilan tushuntiriladi:

$$\Delta G_v = kT \ln \frac{P}{P_0} \quad (8.3)$$



8.1-rasm. Yangi fazada hosil bo'layotgan yadrolarning Gibbs energiyasini o'zgarishining zarracha o'lchamlari bilan bog'liqligi

Eritmada bir komponentli zarrachalarning kristallanishi uchun quyidagi nisbat olinadi:

$$\Delta G_v = kT \ln \frac{C}{C_0}$$

suyuqlanmada bir komponentli zarralarning kristallanishi uchun quyidagi tenglama amal qiladi:

$$\Delta G_v = \Delta H_{\text{eritma}} \frac{\Delta T}{T}$$

bu yerda  $P$  va  $P_0$  – sistemadagi ayni vaqtdagi va muvozanat bosimlari;

$C$  va  $C_0$  – eritmaning ayni vaqtdagi va muvozanat konsentrat-siyalari;

$\Delta H_{\text{suyuq}}$  – fazaviy o'tish paytida entalpiyaning o'zgarishi;  $\Delta T$  – fazaviy o'tishdagi (sovutish) temperatura o'zgarishi.

Yuqoridagi nisbatlarning tahlili shuni ko'rsatadiki, sistemaning muvozanatsizligi oshishi zarracha o'lchami kichikroq bo'lgan holatlarga olib keladi. Darhaqiqat, yangi faza hosil bo'lish zonasida  $P$  bosimini oshishi, kristallashuvchi moddalar eritmaning  $C$  konsentrat-siyasi va fazaviy o'tish paytida sovutish darajasi  $\Delta T$  ning oshishi  $\Delta G_v$  ning o'sishiga olib keladi. Demak, nanozarrachalarning hosil bo'lish jarayonida sistemada muvozanatlashmagan sharoitni vujudga keltirish maqsadga muvofiq ekan. Misol uchun, bug'latish-kondensatlash usulida modda yuqori bosimda kondensatlantiriladi; kimyoviy cho'ktirish usulida boshlang'ich eritma to'yingan holatga o'tkaziladi; suyuqlanmalarni purkashda esa - katta tezlikda sovutiladi.

Sirtidagi Gibbs energiyasi-  $\Delta G_s$  ning o'zgarishlari yangi yadrolar shakli va o'lchamlari bilan uzviy bog'liq. Amaliyotlarda ikki o'lchamli va uch o'lchamli nanozarrachalar hosil qiluvchi yadrolar o'zganiladi. Ikki o'lchamli nanozarrachalarga tekis disksimon ko'rinishdagi zarrachalar misol bo'ladi. Uch o'lchamli nanozarrachalarga esa-sfera, kub, silindr va boshqa ko'rinishli zarrachalarni misol bo'la oladi. Ikki o'lchamli yadrolar uchun Gibbs energiyasining o'zgarishi  $\Delta G_s(2D)$ -perimetr  $l$  ning hosil bo'lishida chiziqli taranglik  $\gamma$  ni yengishda bajargan ishi bilan bog'liq:

$$\Delta G_s(2D) = \gamma \cdot l$$

Uch o'lchamli yadrolar uchun Gibbs energiyasining o'zgarishi  $\Delta G_s(3D)$  – hosil bo'lgan yangi sirt yuzasi  $S$  ning hosil bo'lishida sirt taranglik  $\sigma$  ni yengishda bajargan ishi bilan bog'liq:

$$\Delta G_s(3D) = \sigma S$$

Umumiy holda ikki o'lchamli yadrolar uchun Gibbs energiyasini o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta G_2 = \gamma \cdot l - \Delta G_v \cdot m$$

Agar, yangi faza ikki o'lchamli yadro  $r$  radiusli tekis disk shaklida deb qabul qilsak, zarracha soni esa uning  $V$  hajmiga teskari proporsional bo'lsa, yani:  $m=1/V=\rho/M$  (bu yerda  $\rho$ -yangi fazaning zichligi,  $M$ -yangi fazaning molekulyar massasi), u holda oxirgi ifoda  $\Delta G_2$  quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\Delta G_2 = \gamma \cdot 2\pi r - \Delta G_v \cdot \pi r^2 \frac{\rho}{M} \quad (8.4)$$

Uch o'lchamli yadrolarning Gibbs energiyasining o'zgarishini umumiy ko'rinishini quyidagi munosabat bilan ifodalash mumkin:

$$\Delta G_3 = \sigma \cdot S - \Delta G_v \cdot m$$

Agar, yangi faza uch o'lchamli yadro  $r$  radiusli sfera shaklida deb qabul qilsak, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklga ega bo'ladi:

$$\Delta G_3 = \sigma \cdot 4\pi \cdot r^2 - \Delta G_v \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{\rho}{M} \quad (8.5)$$

Agar yadro erkin shaklidagi kristall ko'rinishida bo'lsa, unda  $\Delta G_s$  uchun ifoda bir nechta parametrlarning yig'indisi sifatida yozilishi kerak:

$$\Delta G_v = \sum \sigma_k \cdot S_k$$

bu yerda  $\sigma_h$  va  $S_h$ —solishtirma sirt taranglik va sirtning tegishli qismining maydoni.

Xususiyl holda, masalan, “a” tomonli kubsimon yadroning paydo bo‘lishi bilan, Gibbs energiyasini o‘zgarishi quyidagi ifoda ko‘rinishiga ega bo‘ladi:

$$\Delta G_{kub} = \sigma \cdot 6a^2 - \Delta G_v \cdot a^3 \cdot \frac{\rho}{M} \quad (8.6)$$

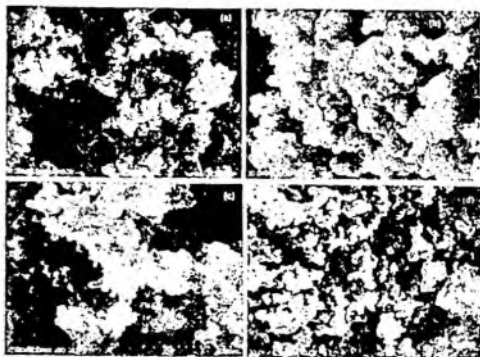
(8.4-8.6) ifodalarning chap tomonlari yangi fazaning o‘lchami yadroning kritik radiusi deb ataladigan ma‘lum bir  $r_{kr}$  qiymatiga yetganda salbiy (musbat) bo‘ladi.  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$  shartidan  $r_{kr}$  ning qiymatlari aniqlanadi; shuning uchun-ikki o‘lchovli, sferik va kub yadrolar uchun uning qiymatini mos ravishda quyidagicha bo‘ladi:

$$\begin{aligned} r_{kr2} &= \frac{\gamma M}{\Delta G_v \rho} \\ r_{kr3} &= \frac{2\sigma M}{\Delta G_v \rho} \\ r_{kr,kub} &= \frac{4\sigma M}{\Delta G_v \rho} \end{aligned} \quad (8.7)$$

O‘z navbatida, yadroning erkin energiyasining o‘zgarishi kritik o‘lcham bilan quyidagi munosabatlar orqali aniqlanadi:

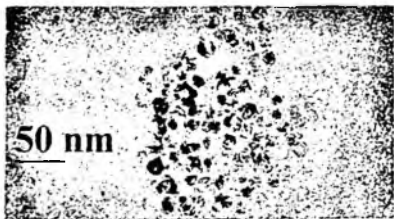
$$\begin{aligned} \Delta G_v &= \frac{\gamma M}{r_{kr2} \rho} \\ \Delta G_v &= \frac{2\sigma M}{r_{kr3} \rho} \\ \Delta G_v &= \frac{4\sigma M}{r_{kr,kub} \rho} \end{aligned}$$

Olingan tenglamalarni batafsil ko‘rib chiqamiz.  $\gamma$  va  $\sigma$  qiymatlarini teng deb faraz qilaylik. Unda, erkin energiyaning bir xil o‘lchida  $2r_{kr2} = r_{kr3}$ , ya‘ni ikki o‘lchovli yadrolarning hosil bo‘lishi afzalroqdir. Darhaqiqat, ko‘p hollarda, “pastdan yuqoriga” sxemasi bo‘yicha hosil qilingan nanozarrachalar tangachasimon shaklga ega bo‘ladi. Masalan, diametri taxminan 100 nm va qalinligi 30-50 nm bo‘lgan disklar shaklida bo‘ladi (8.2-rasm).



8.2-rasm.  $TiO_2$  nanozarrachalarining tasviri

Agar shar va kubning sirt energiyalari bir-biriga yaqin deb hisoblasak, u holda kubsimon yadro hosil bo'lishi uchun energiya sarfi sharga nisbatan ikki baravar ko'p bo'ladi. Yuqoridagilardan, yadroning eng katta uch o'lchovli sharsimon shaklining ehtimolligi yuqori ekanligi kelib chiqadi, chunki u minimal energiyaga ega bo'ladi. Masalan, bug'dan kondensatlanish yo'li bilan nanozarrachalar sintezi paytida odatda sharsimon shaklga yaqin zarrachalar hosil bo'ladi (8.3-rasm).



8.3-rasm. Si nanozarrachalarining mikrotasviri

Nanozarrachalar turli usullar bilan olinganida, kritik uch o'lchovli yadrolarning xarakterli o'lchamlari bir-biridan farq qiladi. Ularning o'lchamini baholab chiqamiz. Temir bug'ning  $T=1600K$  va  $P/P_0=60$  da

kondensatsiyalanishida (8.3) tenglama bo'yicha faza hosil bo'lishi tufayli  $\Delta G$ , erkin energiyaning o'zgarishi taxminan  $9 \cdot 10^{-23} \text{ J}$  ga teng bo'ladi. Bunda  $\sigma = 1,8 \text{ J/m}^2$  deb olsak, (8.7) munosabat bilan o'lchami  $r_{kr} = 0,47 \text{ nm}$  ekanligi aniqlaymiz.

Ushbu o'lchamdagi kritik yadro 33 ta atomni o'z ichiga oladi. Suyuqlanmadan qayta kristallanishda  $\Delta T = 300 \text{ K}$  da qaytasovutish jaraynida temirning kritik yadrosi 1-2 nm o'lchamli bo'ladi va uning tarkibida 100-500 ta atom bo'ladi. Bu ko'rsatgich bug'dan kristallanishga nisbatan ancha yuqoridir.

Yuqorida ko'rib chiqilgan gomogen vadrolashish ga tegishli, ya'ni, yangi fazaning zarralari biron bir qattiq jismning yuzasi bilan ta'sirlashmaydigan sharoitdagi yadro hosil bo'lishiga tegisli. Gomogen yadrolashish nanozarracha hosil qilishning bug'lanish-kondensatsiya, kimyoviy dispersiya usullarida kuzatiladi. Ammo, qattiq jismning yuzasi ta'sirida yuzaga keladigan geterogen vadrolashish ancha keng tarqalgandir. Yadroning geterogen shakllanishi paytida sistemaning Gibbs energiyasining o'zgarishi uchta ko'rsatgich yig'indisidan iborat: hajmiy energiyaning o'zgarishi  $-\Delta G_v$ , yangi va ona fazasi o'rtasidagi ajralish paydo bo'lganda sirt energiyasining o'zgarishi  $\Delta G_s$ , shuningdek, yadro (substrat) o'rtasida chegara hosil bo'lishida  $\Delta G_{yadro-substrat}$  erkin energiyaning o'zgarishi:

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{yadro-substrat}$$

Hosil bo'layotgan nanokristall va substratining chegrasidagi  $\Delta G_{yadro-substrat}$  sirt energiyasi, kristall va ona faza chegrasidagi  $\Delta G_s$  ning qiymatidan kichik bo'lsa-qattiq faza yuzasida yadrolanish osonlashadi. Agar substrat yuzasida atomlarning joylashishi, unga bog'lanuvchi kristallning chegara yuzasidagi atomlarning joylashishiga yaqin bo'lsa - energiya ortishi ayniqsa ahamiyatli bo'ladi. Shuning uchun, nanozarrachalarni olish jarayonida yadro sonini ko'paytirish uchun har xil modifikatorlardan (dispersiyani kuchaytiruvchi qo'shimchalardan) foydalanish maqsadga muvofiqdir.

*Kichik miqdordagi (0,001-0,1%) eruvchan sirt faol qo'shimchani yoki erimaydigan qo'shimchalarni (kristallanadigan metall bilan strukturaviy va o'lchovlarga muvofiqlikka ega birikmalar) boshlang'ich aralashmaga kiritish orqali maydalash usuli modifitsirlash deb ataladi.*

Fazoviy anizotropiya xossalari bilan tavsiflanadigan qattiq matritsada vadro hosil bo'lganda, odatda, yanada murakkab holat kuzatiladi. Bosh tupdan farq qiluvchi, o'ziga xos hajm va tuzilishga ega bo'lgan yangi yadroning paydo bo'lishi yangi faza panjarasining deformatsiyasiga va kuchlanishlarning paydo bo'lishiga olib keladi. Shunga ko'ra, qattiq fazali yadrolanish jarayonida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = -\Delta G_{,m} + \Delta G_s + \Delta G_{elastik} \quad (8.8.)$$

bu yerda  $\Delta G_{elastik}$  –matrisaning elastik energiyasi.

Ba'zi taxminlarga ko'ra,  $\Delta G_{elastik}$  –ni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\Delta G_{elastik} = \lambda U^2 m \nu = \lambda U^2 m \frac{M}{\rho}$$

bu yerda:  $\lambda$ –bir xil deb taxmin qilingan bosh ona faza va yangi fazalarning siljish moduli,  $U$ –panjara deformatsiyasi,  $\nu$ –bir atomga to'g'ri keladigan hajm. Agar yangi yadroning shakli oldindan belgilanmagan bo'lsa, sirt energiyasini quyidagicha baholanishi mumkin:

$$\Delta G_s = \sigma (m \nu)^{2/3} = \sigma \left(m \frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$$

Shuning uchun, (3.8) ifodani quyidagi shaklga o'tkazish mumkin:

$$\Delta G = \Delta G_{,m} + \sigma \left(m \frac{M}{\rho}\right)^{2/3} + \lambda U^2 m \frac{M}{\rho}$$

Demak, elastik energiya ham, sirt energiya ham yangi yadro hajmiga to'g'ri proporsionaldir, shuning uchun ularning oshishi sistemaning Gibbs energiyasining o'sishiga olib keladi. Oxirgi tenglama kritik yadro tarkibidagi atomlar sonini hisoblashga va shu sababli uning hajmini taxmin qilishga imkon beradi. Differensiatsiya va qayta o'zgartirishlardan so'ng yadrodagi atomlar sonining ifodasi quyidagi shaklga ega bo'ladi:

$$m = \frac{8}{27} \sigma^3 \left(\frac{M}{\rho}\right)^3 / (\Delta G_s - \lambda U^2 \frac{M}{\rho})^3$$

$\lambda = 10^5 \text{ J/sm}^3$ ,  $\sigma = 5 \cdot 10^{-6} \text{ J/sm}^2$ ,  $U = 3 \cdot 10^2$ ,  $M/\rho = 1,75 \cdot 10^{-23} \text{ sm}^3$  va  $\pm \Delta G = 2 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  qiymatlarida yadrodagi atomlar soni 140 ga teng, bu uning taxminan 1,4 nm chiziqli o'lchamiga to'g'ri keladi, bu esa nanomateriallarni olishda juda maqbuldir.

Yuqorida muhokama qilingan qonuniyatlar ideal kristal panjarali qattiq jismlarda yangi fazaning yadrosi xususiyatlariga taalluqlidir.

Real strukturalar har doim o'z ichiga oraliq atomlarni, kukun chegaralarini, qadoqlardagi defektlarni (nuqsonlarni, ketma-ket yoriqlarni), dislokatsiyani, dislokatsiyalangan sistemalarni, har xil aralashmalar va qo'shimchalarni va boshqalarni oladi. Nuqsonlarning mavjudligi yadrolanishning Gibbs energiyasini pasaytiradi; ba'zi hollarda bu jarayon shunday katalizlanadi-ki, unda yangi fazaning yadrosi hosil bo'lishi muhim energetik to'siqlarni yengib o'tmasdan ham davom etishi mumkin. Shuning uchun, yangi fazalarning nuqsonlarga nisbatan ma'lum bir tartibda joylashishi, ideal panjaradagi yadrolanish bilan taqqoslaganda energiya ortishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Ushbu effekt nanomateriallarni olishda mexanik faollashuv jarayonlarida, tsiklik o'zgartirishlar usulida qo'llaniladi.

Bugungi kunga kelib, geterogen yadrolanish qaytarilish reaksiyalarida eng ko'p o'rganilgan. Ma'lum bo'lishicha, bu jarayon yuqori struktur sezgirikka ega: oksid panjarasidagi lokallangan defektlarda metall faza yadrolanadi, bu yerda yadrolanish uchun aktivlanish energiyasi minimal bo'ladi. Bu, qaytarilish reaksiyalari natijasida metallarning oksid fazasidagi nuqsonlarda yadrolarning hosil bo'lishi, to'g'ridan-to'g'ri mikroskopik kuzatushlarda aniqlandi. Bunday joylar dislokatsiya, qadoqlash defektlari, bo'sh o'rinlari, iflosliklar, kukun chegaralari, qirralar, yoriqlar va boshqalar bo'lishi mumkin.

Bir qator jarayonlarda elastik buzilishlar ta'siridan qochishning obyektiv imkoniyati mavjud bo'lib, bu yangi fazani shakllantirishning erkin energiyasini pasayishiga olib keladi. Masalan, oksid kukunlarini qaytarish jarayonida yadrolar zarrachaning ichida ham, tashqarisida ham o'sishi mumkin. Xususan, hisoblashlar,  $FeO$  va  $NiO$  oksidllarning nanokukunlarini gazli qaytarish jarayonida *metall yadrolarining* oksid zarrachasi hajmidan tashqariga o'sishi energetik jihatdan qulayligini ko'rsatdi. Ushbu usul bilan olingan temir nanokukunlari 500-1000 atomni o'z ichiga olib, kritik yadroning radiusi 2-3 nmni tashkil qiladi.

Avval aytib o'tilganidek, nanostrukturalarni shakllantirish uchun jarayon davomida yadro hajmining o'sishi minimal bo'lishi kerak.

O'sish tezligi  $v$  ni ikkita rejim yordamida tavsiflash mumkin.

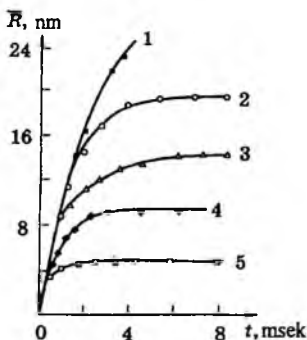
Ulardan birinchi - kinetik voki diffuziyasiz rejim bo'lib, u yadroning o'sishi sirt chegaralarda kechadigan jarayonlar bilan aniqlanganda o'rinlidir: masalan, adsorbsiya, kimyoviy reaksiya va

h.k. Bu holda  $v$  o'sish tezligi yadro atrofidagi atomlarning kontsentratsiyasi  $C$  ga va  $v$  chastotasi bilan to'g'ri proporsional bog'langan bo'ladi: ushbu atomlar nanozarrachaning panjarasiga joylashtirilgan:

$$v = vC$$

Bunday holda, zarrachaning chiziqli o'lchamlari uning o'sish vaqtiga to'g'ri proporsionaldir.

Ikkinchi holda, yadrolarning paydo bo'lish mexanizmi diffuzion bo'lib, yadrolarning o'sishi esa diffuzion-boshqariladigandir. Bunda turli xil komponentlarning atomlarini sezilarli masofalarga ko'chishi talab qiladi. Bu holda o'sish tezligi atomlarning o'suvchi yadrolarning chegaralariga diffuziyalanish tezligiga to'g'ri proporsionaldir, jarayonning kinetikasini esa tegishli diffuziya tenglamasini yechish bilan tavsiflash mumkin. Bunday holda, hosil bo'ladigan zarrachaning chiziqli o'lchami  $t^{1/2}$  ga oshadi.



8.4-rasm. Qo'rg'oshin zarrachalarining  $R$  o'rtacha radiusining o'sishining kinetik bog'langanligi: gaz fazasida turli xil  $T$  haroratlarda va  $S$  to'yinganlikda

- 1— $T=1184$  K,  $S=30$ ; 2— $T=1140$  K,  $S=54$ ; 3— $T=1140$  K,  $S=60$ ;  
4— $T=1123$  K,  $S=94$ ; 5— $T=990$  K,  $S=683$

Amalda, yangi faza yadrosi hosil bo'lishining oraliq usullari va jarayon davomida bir rejimning boshqasiga o'zgarishi ham uchraydi. Masalan,  $Pb$  zarralarini to'yingan bug'dan 990-1180 K harorat

oralig'ida kondensatsiyalanishida va  $P/P_0=30 \div 683$  da super to'yinganligi natijasida  $t$  vaqtda zarrachalarning o'rtacha kattaligining o'sish kinetikasi 8.4-rasmdagi ko'rinishga ega bo'ladi.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, kondensatsiya vaqtlari  $10^{-4}$  sekundgacha bo'lgan vaqt uchun o'rtacha zarracha o'lchamining vaqtga bog'liqligi chiziqli bo'ladi, ya'ni yadrolarning o'sishi jarayonning kinetikasi bilan boshqariladi. Kondensatsiya vaqtining oshishi bilan ularni sarf bo'lishi natijasida yadrolar atrofidagi atomlarning konsentratsiyasi pasayadi, va  $Pb$  zarrachalarining o'sishi diffuzion rejimga o'tadi: o'sish tezligi pasayadi va o'rtacha o'lchami esa oshadi ( $t^n$  vaqtga bog'liq)

Aytilganlarni umumlashdirib, kinetik rejimda zarralar tezroq o'sadi degan xulosaga kelish mumkin. Shuning uchun ularning o'sishini bostirish uchun jarayonni diffuzion-boshqariladigan rejimda o'tkazish maqsadga muvofiqdir. Buning uchun hosil bo'lgan zarralar, hech bo'lmaganda, kam to'yingan quyi zonaga o'tkazilishi kerak. Nanomateriallarni olish uchun ushbu sxema ko'plab jarayonlarda amalga oshiriladi: suyuqlanmalarni kristallash, bug'lanish-kondensatsiya, amorf holatdan boshqariladigan kristallanish, kimyoviy gaz reaksiyalari va boshqalar. Ammo, yangi faza zarrachalarini reaksiyon muhitdan olib chiqib ketish, albatta, samaraliroqdir. Misol tariqasida, tuz eritmalaridan kimyoviy cho'ktirish usuli bilan kukunlarni olishda dispersiyani boshqarish bo'yicha kompleks yondashuvni ko'rib chiqamiz. Avvalo, hosil bo'lgan mahsulotlarning dispersligiga dastlabki xom ashyo tabiatining ta'siri aniqlandi. Yuqori dispersli kukunlarni olish uchun, masalan, temir uchun-sulfatlar, nitratlar, xloridlar, shuningdek elektrolizda ishlatilgan tuzlangan eritmalaridan foydalanish mumkin. Temir xlorid ( $FeCl_3$ ), temir nitrat  $Fe(NO_3)_3$  dan va turli valentli temirni o'z ichiga olgan xloridlar shaklida tuzlangan eritmalaridan temir gidroksidini cho'ktirish amalga oshirildi.

8.1-jadvalda cho'kkan gidroksidlarning solishtirma sirtini ( $S_{sol}$ ) o'rganish natijalari keltirilgan, bunda eng yuqori  $S_{sol}$   $FeCl_3$  dan olingan temir gidroksidi uchun, eng past  $S_{sol}$  esa tuzlangan eritmalaridan olingani qayd etilganligini ko'rsatadi. Bu fakt, ehtimol, ikki valentli va uch valentli temir gidroksidi birikmalaridan iborat mahsulot hosil bo'lishi bilan bog'liq.

**Temirni ushlagan turlicha xom ashyolardan olingan Temir  
gidroksidlarning solishtirma sirti ( $S_{sol}$ )**

Namuna	$S_{sol} \cdot 10^{-3}, m^2/kg$
<i>FeCl<sub>3</sub></i> dan olingan <i>FeOOH</i>	297
<i>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></i> dan olingan <i>FeOOH</i>	254
Tuzlangan eritmalardan olingan <i>FeOOH</i>	95

Olingan natijalardan temir gidroksidlarining maksimal dispersiyasiga erishish uchun temir III xloridni boshlang'ich birikma sifatida ishlatish maqsadga muvofiq degan xulosaga kelingan.

Keyinchalik cho'ktirishning optimal rejimi aniqlandi, ya'ni kerakli dispersiyaning kukun unumdorligi maksimal darajaga ko'tarilgan jarayon sharoitlari. Cho'kma rejimi bir qator texnologik xususiyatlarni o'z ichiga oladi, ya'ni: reagentlarni jarayonga kiritish usuli, eritmalarni aralashtirish usuli, cho'kish vaqti, pH muhitning qiymati va boshqalar.

8.2-jadvalda reagentlarni jarayonga kiritish usuli ta'sirini o'rganish natijalari ko'rsatilgan.

**Cho'kma usulining temir gidroksidi nanokukunlarining  
fazaviy tarkibiga va dispersiyasiga ta'siri**

Reagentlarni kiritish usuli	Fazaviy tarkib	Temir gidroksidning $S_{sol} \cdot 10^{-3}, m^2/kg$
Reagent eritmalarni reaksiyon muhitga kiritish	$\alpha$ - <i>FeOOH</i>	110
Cho'kma eritmasiga tuz eritmasini qo'shish	$\alpha$ - <i>FeOOH</i>	54
Mahsulotlarni ona eritmada ushlab turmasdan, reagentlarni dozalashtirilgan uzluksiz yetkazib berish bilan eritmalarni qo'shib cho'ktirish	$\alpha$ - <i>FeOOH</i>	112
Mahsulotlarni ona eritmada ushlab turmib (3 soat davomida), reagentlarni dozalashtirilgan uzluksiz yetkazib berish bilan eritmalarni qo'shib cho'ktirish	$\alpha$ - <i>FeOOH</i>	91

Tajribalar reagentlarni kiritish usulini hosil bo'lgan gidroksidning strukturaviy modifikatsiyasiga ta'sir qilmasligini ko'rsatdiki. Bunday holda, mahsulotlarni ona eritmada ushlab turish kukunlarning yiriklashishiga olib keladi; nanokuknlarni olishda esa bundan saqlanish kerak. Kerakli dozali eritmalarini bir vaqtning o'zida reaktiv idishga yetkazib berilishi tufayli kukunlarning yiriklashib qo'pollashishini sezilarli darajada kamaytirish mumkinligi aniqlandi.

O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida cho'ktirish jarayoni sxemasi ishlab chiqildi, bu nafaqat zarrachalarning yadrolanish tezligini, ularning o'sishining optimal nisbatiga erishish va natijada nanomaterialni sintez qilishni, balki ma'lum bir dispersiyali nanomahsulotlarni olish imkonini beradi.

## 8.2. Nanozarrachalarni “yuqoridan pastga” mexanizmi yordamida shakllantirish

*Maydalanish deganda – materialning zarralarini dastlabki o'lchamlarining, ichki kuchlarini yengib o'tadigan tashqi kuchlar ta'sirida parchalash orqali dastlabki o'lchamining pasayishi tushuniladi.*

Maydalash paytida materialga mexanik ta'sir, odatda, impulsiv va lokal tarzda amalga oshiriladi. Boshqacha qilib aytganda, kuchlanish maydonining paydo bo'lishi reaktorda zarrachalarning butun yashash muddati davomida emas, balki faqat to'qnashuvlar paytidagina va undan keyingi qisqa vaqt ichida sodir bo'ladi. Bundan tashqari, mexanik ta'sir qattiq jismning butun massasida bo'lmaydi, faqat kuchlanish paydo bo'lgan va keyingi kuchlanish maydoni relaksasiyasi (yumshatilishi) boshlangan joyda kuzatiladi.

Kuchlanish maydonini yumshatishning (relaksiyaning) bir necha yo'li mavjud: issiqlikni chiqarilishi, yangi sirtni yaratish va kristallarda turli nuqsonlarning paydo bo'lishi. Relaksasiyaning asosiy mexanizmi moddaning xossalari, yuklanish sharoitlariga (yetkazib beriladigan energiyaga, bosim va siljish o'rtasidagi bog'liqlikka), shuningdek, zarrachalarning o'lchamlari va shakliga ham bog'liq. Quvvat va ta'sir qilish vaqtining ortishi bilan, relaksasiyadan asta-sekin plastik defor-

matsiya o'tish (issiqlik chiqarilishi bilan), materialni plastik deformatsiyalash, parchalash va disperslash orqali kuchlanishni olib tashlash mumkin.

Maydalanish paydo bo'lishi uchun materialga turli xil kuchlar ta'sir qilishi kerak: yanchish, bosish, zarba berish, ishqalanish va boshqalar. Agar deformatsiyalanuvchi tanadagi kuchlanish ma'lum bir chegaraviy qiymatidan (materialning kuchlanish chegarasi) oshib ketsa, u holda parchalanish sodir bo'ladi. Shunday qilib, jismning zaif joylarida mayda yopiq yoki yuzaki yoriqlar hosil bo'ladi. Agar yoriqlar kattalashib, ular qattiq jismni butun kesmasi bo'ylab kesib o'tsalar - parchalanish va shu sababli dispersiya hosil bo'ladi.

Qattiq jismlarni maydalash paytida maydalashga sarflangan  $A$  ishi, umuman olganda, elastik deformatsiyasi energiyasining (ajralgan issiqlik va yangi sirt hosil bo'lish energiyasi) yig'indisidir:

$$A = E_p + E_d + Q$$

bu yerda  $E_p$  – qattiq jismlarni parchalash paytida yangi sirtlarni shakllantirishga sarflanadigan energiya; uni  $E_p = \sigma \Delta S$  deb belgilash mumkin.

bu yerda  $\sigma$  – sirt energiyasi;  $\Delta S$ -parchalanish paytida sirtning o'sishi;  $E_d$ -elastik deformatsiyaning energiyasi, uni  $E_d = K\Delta V$  nisbati bilan hisoblanadi, bu yerda  $K$ -qattiq jismning birlik hajmiga elastik deformatsiyaning ishi;  $\Delta V$ -deformatsiyaga uchragan jismning hajmi;  $Q$ -ajralib chiqqan issiqlik.

Tadqiqotlar intensiv plastik deformatsiya ostida nanostrukturallarning shakllanishi aniq bosqichma-bosqich xarakterga ega ekanligini ko'rsatadi. Birinchi bosqich deformatsiyaning kichik darajalariga to'g'ri keladi, masalan: IPD–burash uchun–bu 1/4-1 aylanish, teng kanalli burchakli presslash uchun-1-2 o'tish. Bu yacheykalar orasidagi 2-3° yo'nalish burchak bilan yacheykali strukturalarning paydo bo'lishi bilan tavsiflanadi. Deformatsiya darajasining oshishi bilan dislokatsiyaning tugunlari va o'ramlari hosil bo'lib, ular boshlang'ich zarralarning butun hajmini asta-sekin egallaydilar.

Ikkinchi bosqich IPD-burilish bilan 1-3 aylanish, TKB-presslash bilan esa 4-8 aylanishlarga to'g'ri keladi. Bunda, katta noto'g'ri orientirlashlarga ega bo'lgan ham yacheykali, ham nanostruktura-

larning belgilari bilan o'tishlarning shakllanishi kuzatiladi. Deformatsiya darajasining oshishi yacheykaning o'rtacha kattaligining biroz pasayishiga va yacheyka chegaralarida noto'g'ri oriyentirlanishga olib keladi.

Uchinchi bosqichda bir hil nanostrukturalarning shakllanishi kuzatiladi. Bunda, kukun tarkibida kuchli elastik buzilishlar sodir bo'ladi, bu esa kukun chegaralari tomonidan hosil bo'lgan uzoq muddatli kuchlanishlardan kelib chiqadi.

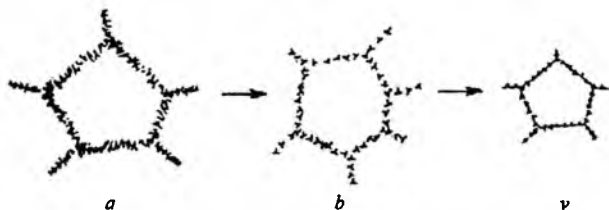
Elektron-mikroskopik tadqiqotlar kuchli plastik deformatsiya paytida o'tishlar sonining ko'payishi birlamchi kristallitlar chegaralarida va kristall panjaraning mikrosiljishlar darajasida sezilarli o'zgarishlarga olib kelmasligini ko'rsatadi. Intensiv plastik deformatsiya jarayonida strukturaning evolyutsiyasi, avvalambor, dislokatsion yacheykali sistemaning yuqori burchakli kukun chegarali nanoo'lchamlarga aylanishi bilan bog'liq.

Olingan natijalarga muvofiq, intensiv plastik deformatsiyadagi mikrostruktura evolyutsiyasi modeli taklif etiladi; bu model intensiv plastik deformatsiya jarayonida yacheykali strukturadan yuqori burchakli kirra chegaralari bilan tavsiflangan kukunli strukturaga o'tishni aks ettiradi. Deformatsiyaning dastlabki bosqichida yacheykali struktura hosil bo'ladi (8.5-rasm, a). IPD jarayonida u o'zgaradi. Bunda, yacheyka devorlari torayib boradi va tartibli holatga o'tadi (8.5-rasm, b). Biroq, deformatsiyaning davom qilinishida, devorlardagi dislokatsiyalar zichligi kritik qiymatdan yuqori bo'ladi. Bu dislokatsiyaning qarama-qarshi ishorali annigilyatsiyasidan (yo'q qilishdan) iborat bo'lgan qaytishning rivojlanishiga olib keladi. Natijada, yacheyka devorlarida ortiqcha dislokatsiyaning ikkita belgisi saqlanib qoladi (8.5-rasm, v), ular turlicha ahamiyatga ega. Noto'g'ri oriyentatsiyalarning ko'payishi va kukunlardagi yacheykalar o'zgarishi chegaraga perpendikulyar bo'lgan *Burgers vektori*<sup>15</sup> dislokatsiyasi tufayli sodir bo'ladi.

Dislokatsiyaning yana bir turi-sirpanish dislokatsiyasi bo'lib - u uzoq muddatli ta'sir maydonlarini shakllantiradi. Bu esa elastik mikrosiljishlarning ko'payishiga va kristall panjara tugunlaridan atomik

<sup>15</sup> *Burgers vektori* - bu dislokatsiya atrofidagi kristall panjaraning buzilishini tavsiflovchi miqdoriy xarakteristikadir, ya'ni nuqsonlardir. Chiziqli dislokatsiyalarning eng muhim turlari qirralarning va vintlarning dislokatsiyasidir. Chet (qirrali) dislokatsiya - bu "ortiqcha" yarim tekislikning panjaradagi qirrasidir.

siljishlarga olib keladi. Bundan tashqari, sirpanish dislokatsiyalari o'zlarining harakatlanishi paytida siljigan qirra chegaralaridagi siljishiga va nisbiy siljishiga olib keladi. Noto'g'ri oriyentatsiyalarning ko'payishi va kukunlardagi yacheykalarining o'zgarishi chegaraga perpendikulyar bo'lgan Burgers vektori bilan dislokatsiya tufayli sodir bo'ladi.



**8.5-rasm. Intensiv plastik deformatsiya davrida strukturaning evolyutsiyasi sxemasi**

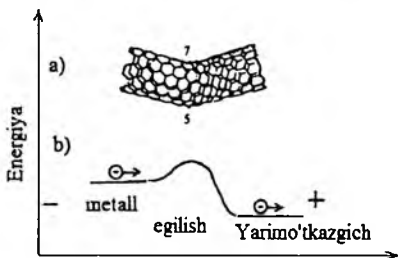
Ishlab chiqilgan ushbu model, intensiv plastik deformatsiyaga uchragan materiallarda topilgan, ko'plab eksperimental faktlar bilan juda mos keladi, ya'ni: kukunning to'g'ri o'qli shakli, kristall panjaraning sezilarli buzilishlari va zarracha qirralari chegaralarida yuqori zichlikdagi dislokatsiyalar mavjudligi.

Xuddi shu dispersiya prinsipi yuqori energetik zarralar bilan qotishmalarni yuqori dozada nurlantirish usuli bilan nanostrukturalarni tayyorlashda ham amalga oshiriladi. Radiatsiya ta'sirida dislokatsion halqalar hosil bo'lib, ularni dislokatsiya subchegaralari va nanokristal chegaralariga qayta shakllanishi kuzatiladi.

## 9-BOB. NANOMATERIALLARNING QO'LLANILISHI

### 9.1. Nanodiod va nanotranzistorlar.

Qayilmagan to'g'ri silindr shaklidagi nanonaychalar ketma-ket bir-biri bilan bog'langan oltiburchaklardan hosil bo'ladi. Agar qarama-qarshi tarafda oltiburchaklarni (bittadan) yettiburchakka va beshburchakka almashtirsak, demak defektlar kiritsak, nanonaycha rasmda ko'rsatilganidek qayiladi. Bukilgan joydan chap va o'ng tarafda ugle-rod oltiburchaklarning nanonaycha o'qiga nisbatan oriyentatsiyasi har xil bo'lib qoladi, bu esa uning ko'p xossalarni o'zgarishiga olib keladi.

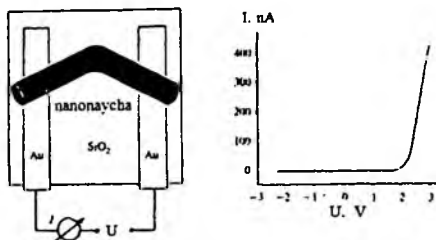


9.1-rasm. Yarimo'tkazgich

Natijada qayilgan joyning chap tarafi metalga, o'ng tarafi yarimo'tkazgichga aylanadi va biz molekulyar geteroperexod metal-yarimo'tkazgichga ega bo'lamiz. Bu sistemada elektronlar chap tarafdin (metaldan) o'ng tarafga (yarimo'tkazgichga) o'ta boshlaydilar, bu esa potentsial barening hosil bo'lishiga olib keladi. Barer tufayli elektr toki faqat bir tarafga oqadigan bo'lib qoladi (bu p-n o'tishning analogidir). Natijada biz nanodiodga ega bo'lamiz.

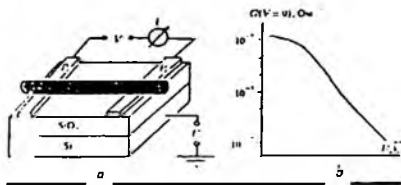
9.2-rasmda kvarts shishasi  $SiO_2$  plastinkasining ustiga oltindan qilingan ikkita o'ta ingichka o'tkazgich (sim) qo'yilgan, ularning ustiga bukilgan nanonaycha o'rnatilgan. Sxemaning volt-ampere xarakteristikasidan ko'rinib turibdiki, diodga berilgan kuchlanish 2 Volt dan oshgandagina tok paydo bo'ladi. Bunday diod to'g'irlagichni yasashga

asos bo'ldi, bu esa elektron sxemalardagi asosiy elementlardan biri hisoblanadi.



9.2-rasm. Nanotranzistor

**Maydonli tranzistor.** Nanodiod yaratilgach navbat nanotranzistorga keldi. Yarimo'tkazgichli nanonaycha asosida maydonli tranzistor yaratishga muvoffaq bo'lindi. Maydonli tranzistor (triod)—bu tashqi elektr maydoni ta'sirida zaryadlarining harakatiga ta'sir qilish imkoni bor elektron qurilmadir.



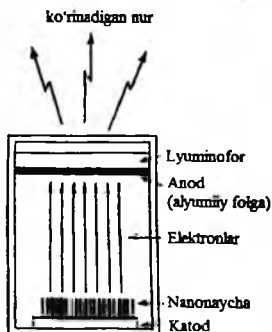
9.3-rasm. Nano maydonli tranistor

Bunday qurilma elektr signalini kuchaytirishda, pereklyuchatelarda va boshqa har xil qurilmalarda (ayniqsa kompyuterlarda) keng ishlatiladi. Rasmda nanonaycha ikkita o'ta ingichka o'tkazgichga (simga) qo'yilgan, o'tkazgichlar esa izolyator rolini bajaruvchi kvarts shisha plastinkasining ustida joylashgan, uchinchi boshqaruvchi elektrod (zatvor) sifatida ingichka kremniy plastinkasi xizmat qiladi (a); (b) da elektr o'tkazuvchanlikning zatvorga berilgan potentsialga bog'liqligi ko'rsatilgan. Yarimo'tkazgichli nanonaychada valent zona

va o'tkazuvchanlik zonasini taqiqlangan zona bilan ajratilgan, shu sababli bu zonalarida zaryad tashuvchi zarralar (valent zonada teshiklar, o'tkazuvchanlik zonasida elektronlar) kam bo'ladi. Uchinchi elektrodga (zatvorga)  $U$  elektr potentsiali berilganda nanonaycha joylashgan joyda elektr maydoni hosil bo'ladi, bu esa natijada zonalarining qiyshayishiga va ular orasidagi masofaning kamayishiga olib keladi, natijada elektronlarning o'tkazuvchanlik zonasiga o'tishi oshib ketadi (tok kuchayadi). Potensial  $U = -6V$  bo'lganda zaryad tashuvchilarining konsentratsiyasi maksimal qiymatga erishadi, nanonaycha xattoki metalga aylanadi.

## 9.2. Nanonaychali displey

Kompyuterning asosiy qismlaridan biri bo'lmish displeyni ham uglerodli nanonaychalardan yasash mumkinligi isbot qilindi, bu amalga oshsa natijada butunlay yangi printsiptda ishlaydigan displeylar avlodi paydo bo'ladi



9.4-rasm. Nanonaychali displey

Sxemadagi katodga nanonaychalar maxkamlangan va ular anodga qaratib tizib chiqilgan. Endi katodga manfiy kuchlanish va anodga musbat kuchlanish bersak, nanonaychalar atrofida elektr maydon kuch chiziqlarining keskin egilishi kuzatiladi va nanonaychalarning uchlari

yaqinida elektr maydon kuchlanganligi juda ham katta bo'lib ketadi. Bunday maydon nanonaychadan elektronlarni sug'irib olishi mumkin. Tashqi maydon ta'sirida bunday elektronlar anodga qarab uchayotgan oqimni hosil qiladi. Bu oqim, tezligi kuchayib, anodga borib uriladi. Agar anodga o'zidan nur chiqaruvchi lyuminofor surtilgan bo'lsa, u holda avtoelektron emissiya anodda tasvir hosil qilib beradi. Lyuminofora kelib urilgan elektron uning molekulasini qo'zg'algan holatga o'tkazadi, molekula yana asosiy xolatga o'tayotganda o'zidan nur (foton) chiqaradi. Lyuminofor sifatida mis atomlari kiritilgan rux sulfid ishlatilsa yashil nur kuzatiladi, agar kumush atomlari kiritilsa ko'k rang, natriy oksidga yevropiy kiritilsa qizil rang kuzatiladi.

### **9.3. Nanonaychalarning kimyoviy modifikatsiyasi**

Toza uglerod nanonaychalaridan kimyoviy modifikatsiya qilingan nanonaychalariga o'tilsa ularning molekulyar elektronikada ishlatilish imkoniyatlari keskin ko'tarilib ketadi. Nanonaychanning ichi bo'sh bo'lganligi uchun, u yerga har xil elementlarni joylashtirish mumkin, ugleroddan tashqari boshqa elementlarning nanonaychalarini ham olindi, masalan, bor-azot nanonaychalari. Undan tashqari nanonaychalarning tashqarisiga ham qo'shimcha elementlar, molekullarni biriktirish mumkin. Shu hollarning hammasida xossalari hali tekshirilmagan yangi materiallar hosil bo'ladi. Demak, kvant kimyosi fanining oldida butunlay yangi bo'lgan juda ko'p materiallarning xossalarini nazariy tahlil qilish vazifasi turibdi.

### **9.4. Foton kristallari**

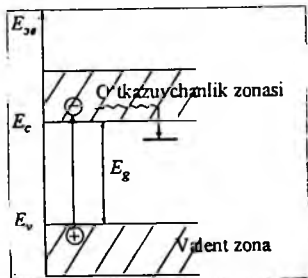
Biz shu vaqtgacha bilgan va o'rgangan kristallarimiz elektron kristallari bo'lgan, ularning xossalari elektronga nisbatan o'rganilgan. «Foton kristali» degan tushunchani birinchi marta fanga 1987-yilda amerikalik fizik olim E.Yablonovich va kanadalik fizik olim S.Jon kiritishgan. Bu terminning ma'nosi nima?

Bilamiz-ki, kristallarda atomlar davriy ravishda, bir-biridan ma'lum masofada tartib bilan joylashgan bo'ladi.



9.5-rasm. Foton kristali tuzilishi

Kristall ichida harakat qilayotga elektronga atrofdagi atomlarning elektr va magnit maydonlari ta'sir qiladi. Qiymatlari davriy ravishda o'zgarib turuvchi bu maydonlarni hisobga olib elektron uchun Shredinger tenglamasi yechilganda shu narsa ma'lum bo'ldi-ki, bu elektron kristall panjarasida istalgan energiya bilan, fazodagi erkin elektron kabi harakat qilishi mumkin emas ekan. Energiyaning shunday qiymatlari bor ekan-ki, elektron bunday energiyaga ega bo'laolmas ekan, boshqacha aytganda elektron uchun ma'lum intervaldagi energiyalarga ega bo'lish taqiqlangan. Shu intervallar qattiq jism fizikasida taqiqlangan zonalar deb ataladi. Ruxsat etilgan qiymatlari esa valent zona va o'tkazuvchanlik zonasi deb ataladi.



9.6-rasm. Energetik zonalar

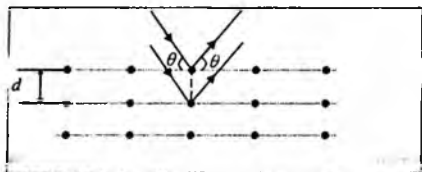
9.6-rasmida energetik zonalar grafik usulda berilgan, bu yerda  $E_c$  va  $E_v$  lar o'rtasidagi energiya intervali taqiqlangan zona deb ataladi,  $E_g$  shu zonaning kengligidir. Valent zonadagi elektronlar (valent elektronlar) o'z atomlari bilan bog'langan bo'ladilar va kristall bo'yicha harakat qilaolmaydilar. Bunday imkoniyatga ega bo'lish uchun valent elektron

$E_g$  dan katta energiya yutib o'tkazuvchanlik zonasiga o'tishi kerak. Bu aytilgan gaplar ideal kristall uchun to'g'ri keladi. Agar kristallda defekt paydo bo'lsa-chi, masalan, panjara ichiga unsur atom kirib qolgan bo'lsa nima bo'ladi? Nazariya shuni ko'rsatadi-ki, bunday xolda taqiqlangan zonada lokallashgan energetik holat paydo bo'ladi (rasmda bu kichkina gorizontaal chiziq bilan ko'rsatilgan). Agar valent zonasidagi elektron qo'zg'atilib o'tkazuvchanlik zonasiga o'tkazilsa, u harakat qilaboshlaydi va yo'lida o'sha defektni uchratishi mumkin. Natijada defekt uni ushlab oladi va elektron, o'raga tushib qolgandek, o'sha yerda qolib ketishi, boshqacha aytganda, lokalizatsiya bo'lib qolishi mumkin. Shuning uchun bunday energetik holatni elektron qopqoni (rus adabiyotlarida «электронная ловушка») deb ataladi.

Kristallarda energetik zonalarning paydo bo'lishining mexanizmi nimadan iborat? Biz shu paytgacha kristall ichidagi elektronga kichik bir zarracha deb qaradik. Lekin zarracha juda kichik bo'lganda uning to'lqin xossalari namoyon bo'laboshlaydi. Bilamiz-ki, 1924-yilda frantsuz fizigi de-Broyl nur va modda xossalari orasida chuqur o'xshashlik (analogiya) bor, degan fikrni olg'a surdi. Modda, nurga o'xshab, ham korpuskulyar, ham to'lqin xossalariga ega bo'lishi kerak. Xususan, har qanday  $\nu$  tezlik bilan harakat qilayotgan mikrozarrahani  $\lambda$  to'lqin uzunligiga ega bo'lgan to'lqinning harakati deb qarasa bo'ladi va bu to'lqin uzunlik quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu}$$

bu yerda  $m$ —mikrozarracha massasi,  $\nu$ —uning tezligi,  $h$ —Plank doimiysi. Bu formula de-Broyl formulasi deb ataladi. Ana shu nuqtai nazardan biz kristall ichida harakat qilayotgan elektronlarni to'lqin deb qarasaq, u holda bunday to'lqinlar kristal panjarasida difraksiyaga uchrab, difraksiya bo'lgan to'lqinlar o'zaro interferentsiya berishi mumkin.



9.7-rasm. Kristall panjara

9.7-rasmda ko'rsatilgan kristall panjara tugunlarida joylashgan atomlar nuqta shaklida ko'rsatilgan. Faraz qilaylik, kristall yuzasiga unga  $\theta$  burchak ostida to'lqin dastasi tushayotgan bo'lsin (bu rentgen nurlari bo'lishi mumkin). Bir-biriga parallel bo'lgan «atom tekisliklari» tushayotgan to'lqinning bir qismini qaytaradi ( $\theta$  burchak ostida), boshqa qismini o'tkazadi. Qaytgan nurlar, kogerent bo'lganliklari uchun, o'zaro interferentsiya berib, quyidagi shart bajarilganda maksimumni beradilar (bir-birini kuchaytiradilar):

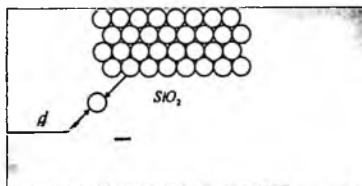
$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

bu yerda  $d$ —atom tekisliklari orasidagi masofa,  $n=1,2,3,\dots$ . Bu formula Vulf–Bregg formulasi deb ataladi. Demak, tushayotgan to'lqin uchun Vulf–Bregg munosabati bajarilsa to'lqin orqaga qaytib ketadi (kristall ichiga kira olmaydi). Elektron to'lqini uchun ham shunday munosabat bajarilsa, bunday to'lqin panjara ichida tarqal olmaydi, bu to'lqin uzunligiga ega bo'lgan elektron panjarada harakat qila olmaydi. Agar  $\theta=90^\circ$  deb olsak  $n=1$  uchun  $\lambda=2d$  bo'ladi. Demak, interferentsiya kuzatilishi uchun to'lqin uzunligi  $\lambda \approx d$  shartga javob beraolishi kerak, bu esa elektron kristallar uchun  $\lambda \approx 1+2\text{Å}$  ekanligini bildiradi. Xuddi shunday manzarani optik diapazondagi fotonlar uchun xosil qilsa bo'ladimi? Biz biladigan shaffof kristallarda hosil qilib bo'lmaydi, chunki bunday fotonlar uchun  $\lambda \approx 500\text{nm}$ ,  $d \approx 0,1\text{nm}$ . Demak, fotonlar uchun  $d \approx 200+500\text{nm}$  bo'lishi kerak. Bunday kristallni atomlardan emas, diametri birnecha yuz nm bo'lgan zarrachalardan (xususiyl holda sharchalardan) tuzsa bo'ladi. Xususiyl holda shaffof kvarts shishasi  $\text{SiO}_2$  dan yasalgan sharchalar bunga qulay material bo'lishi mumkin. Tabiatda xuddi shunday kristall bor ekan, uning nomi – *opal*.

*Opal*<sup>16</sup> so'zi grek tilida «ko'zni sexirlovchi» degan ma'noni bildiradi. U qadimdan qimmatbaho tosh hisoblangan (u har xil ranglar bilan «o'ynaydi»).

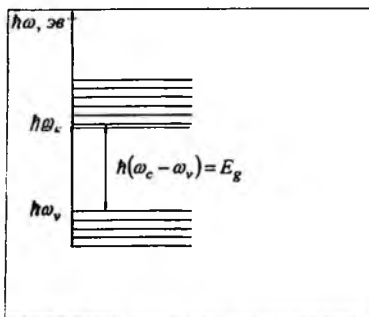
Mutaxassislar sun'iy yo'l bilan *opal* yasashni o'rganishdi, hozir kimyogarlarga monoo'lchamli shisha sharchalarni sintez qilishning bir qancha yo'li ma'lum. Ushbu monoo'lchamli shisha sharchalardan esa o'lchamlari 2-3 sm bo'lgan sun'iy *opal* kristallari yasalmogda.

<sup>16</sup> *Opal* – zamonaviy dasturlarda yuqori darajadagi sifat ma'nosida ham ishlatiladi.



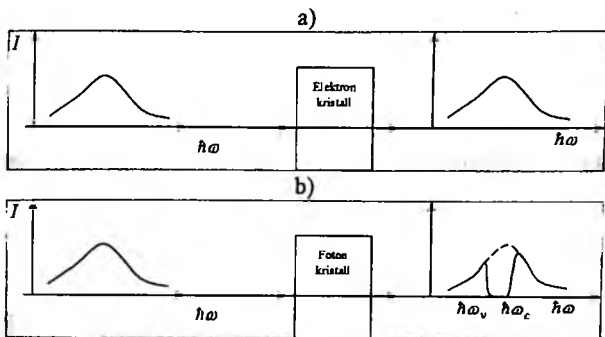
9.8-rasm. Monoo'ldamli shisha sharchalar

Bunday kristallarga nur yo'naltirilganda, xuddi elektron kristalidek jarayon qaytarilishi mumkin: Vulf-Breg munosabatiga itoat qilgan to'liqlar opal panjarasidan orqaga qaytib interferentsiya beradilar va bir-birini kuchaytiradilar. Bu esa tushayotgan to'liqlarning kristall ichida tarqala olmasdan orqaga qaytib ketishini anglatadi. Demak, ma'lum  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\omega$ ) intervaldagi to'liqlar uzunliklarga (chastotalarga) ega bo'lgan to'liqlar kristall ichida tarqala olmaydilar, bu jarayon, interferentsiya shartlariga binoan, taqiqlangan bo'ladi. Bunday taqiqlangan  $\Delta\lambda$  intervalni taqiqlangan foton zonasi (9.9-rasm), kristallarni esa foton kristallari deb ataladi. Rasmda  $E_g$  - taqiqlangan foton zonasining kengligi.



9.9-rasm. intervalni taqiqlangan foton zonasi

Foton kristalining aytilgan spektral xossalarini quyidagi rasmlarda tushuntiramiz:



9.10-rasm. Foton kristalining spektral xossalari

9.10-rasm (a) da shaffof elektron kristallga keng spektrli yorug'lik tushayapti deylik. Bu kristall shaffof bo'lganligi uchun tushayotgan optik signalning hamma chastotalarini yutmay o'tkazib yuboradi. Shuning uchun bu signal kristaldan spektri o'zgarimasdan chiqadi, (b) rasmda esa xuddi shu signal (yorug'lik) foton kristaliga tushayapti. Kristaldan chiqqan yorug'likning signalida ko'rinib turibdi-ki, sezilarli o'zgarish yuz bergan- $\omega_c$  va  $\omega_v$  chastotalar o'rtasida chuqurlik paydo bo'lgan, demak, shu chastotalar o'rtasidagi signal kristaldan tashqariga chiqmagan. Bu signal qerda qoldi? Agar kristalimizni yorug'likni yutmaydigan hisoblasak aytish mumkin-ki,  $\omega_c$  va  $\omega_v$  chastotalar orasidagi signal (yorug'lik) kristalga tushganda uni tushish yuzasidan qaytarib yuboriladi, bu intervaldagi chastotali to'lqinlarning kristall ichida tarqalishi taqiqlangan.

Foton kristallari fizika fanida yangi obyekt bo'lib, optika va qattiq jism fizikasida yangi sahifa ochdi. Ularning nazariyasi hozirgi paytlarda jadal sur'atlar bilan rivojlanmoqda. Albatta, bu kristallar fan va texnikaning ko'p sohalarida o'z o'rnini topadi: optik kompyuterlarni, yangi lazerlarni, o'ta sezgir datchiklarni, nurtolalarning yangi avlodini, xotira elementlarini va yana ko'pgina boshqa elementlarni yaratishda ishlatilmoqda.

## 9.5. "Aqli" materiallar

Nanokimyoning birinchi asosiy amaliy tatbiqu, turli nanomateriallar ishlab chiqarishdir. Nanozaralarning noyob xossalari tufayli, ular asosida yaratilgan juda ko'p materiallar "oddiy" lariga nisbatan ko'p parametrlari bo'yicha ustunlikka ega.

Masalan, nanotexnologiyalar vositasida olingan metallning chidamliligi, oddiysinikidan 1,5-2 baravar, ba'zi hollarda 3 baravargacha katta bo'ladi. Qattiqligi 50-70 marta, zanglashga chidamliligi esa 10-12 marta katta bo'ladi. Noyob xossali nanomateriallarning turli tumanligi inson tasawurini ajablantiradi: bular samolyotlardan tortib kesuvchi asboblargacha ishlatiladigan o'ta yengil, o'ta pishiq nanoqoplamlar, o'z-o'zini tozalovchi matolar, odamni radionurlarning yomon ta'siridan saqlovchi materiallardir (allaqachon, yetakchi uyali telefonlar ishlab chiqaruvchilar bundan yangi avlod telefonlarining tashqi qoplamasini ishlab chiqarishni rejalashtirmoqda).

"Aqli" materiallar atrof-muhit o'zgarishiga faol javob qaytaradi va o'z xossalarini holatga qarab o'zgartiradi. Nanokimyo, biz ko'nikib qolgan oddiy sanoat materiallari xossalarini yaxshilash bilan birga "Aqli materiallar"ning yanada keng tarqalishiga olib kelmoqda. Tabiat yaratgan "Aqli material"ga eng oddiy misol bu-bizning terimizdir. O'ylab ko'ring: bizning tanamiz, miyamiz bilan bog'langan milliardlab sezgir "nanodatchiklar" bilan qoplangan! Hatto ko'zlarimiz yumilgan holda dumaloqni to'rtburchakdan, ho'lni-quruqdan, issiqni-sovuqdan oson ajratib olamiz. Bizning terimiz "xatar"ni sezadi, issiq narsaga tekkanda kuyib qolmaslik uchun, bizni refleksion tarzda qo'limizni olib qochishga majbur qiladi, tanamizni sovuqdan saqlash uchun issiqroq kiyintiradi, terimiz jarohatlanganda o'z-o'zidan bitadi va inson tanasi o'sishi bilan unga mos holda kattalashadi. Bundan tashqari, bizning terimiz insomni yuqori temperaturadan himoyalovchi noyob terlash xossasiga egadir. Har bir maktab o'quvchisi odamning optimal temperaturasi sog'lom odamda 36,6°C bo'lishini biladi. Tana temperaturasi atigi 2-3 darajaga o'zgarganda biz o'zimizni holsiz sezamiz, bizning ishchanligimiz tushib ketadi, diqqatimiz va xotiramiz yomonlashadi, kayfiyatimiz buziladi. Tanadagi temperatura 30°C dan kam bo'lsa, bu odam sog'ligi uchun xavflidir. 27°C da odam xushsizlikka tushadi, yurak urushi va nafas olish muammolari yuzaga keladi. 25°C

temperuturа kritik nuqta bo'lib undan pasayganda - odam nobud bo'ladi. Tana temperaturasi ko'tarilishi ham juda xavfli. Yuqori kritik temperatura 42°C ni tashkil qiladi, bunda miya hujayralarida modda almashinuvi buzilib, odam xushini yo'qotadi. Agar bunday temperuturа uzoq tushmasa, bosh miya shikastlanadi va hatto halok bo'lishga olib keladi.

### **Savollar va topshiriqlar:**

1. Nanodiod qanday tayyorlanadi va uning ahamiyati qanday?
2. Nanotranzistor tuzilishini tushuntiring.
3. Foton kristallari nima?

## 10-BOB. NANOZARRACHALARNING QO‘LLANILISHI

Nanozarrachalar hozirgi kunda ko‘plab sohalarda samarali qo‘llanilmoqda. Masalan, virus va bakteriyalarga qarshi kumush nanozarrachalarining juda kuchli bakteritsid xossalari aniqlangan. Hozirda ularning tibbiyotda qo‘llaniladigan ayrim imkoniyatlarini ko‘ramiz:

- shikastlangan joylarni samarali davolovchi nanozarrachalar asosidagi dorilar;

- ko‘mir nanozarrali zararsizlantiruvchi filtrlar;

- havo-tomchi usuli bilan tarqaladigan kasalliklar oldini oluvchi bakteritsid bo‘yoqlar;

- o‘z-o‘zini tozalovchi (dezinfeksiya) kiyim va choyshablar;

- zararsizlantiruvchi aerozollar va boshqalar.

Bundan tashqari, kumush nanozarrachalari bakteriyalar bilan kurashishda yagona nanomaterial bo‘lmay, uglerod nanonaychalari ham uy-ro‘zg‘or buyumlari sifatida tayyorlanib, har xil mikroorganizmlarni yo‘qotishda qo‘llanilmoqda. Dorilarni shikastlangan hujayralarga bevosita yetkazish. Dori-darmonlar ta‘sirini samarali bo‘lishi uchun ularning molekularafi zarur hujayralarga to‘g‘ridan-to‘g‘ri yetkazilishi juda muhim modda molekularining kasalning zarur joyiga yetib borish qobiliyatini biologik o‘zlashtiruvchanlik deyiladi. Biologik o‘zlashtiruvchanlik-zamonaviy farmatsevtikaning tamal toshidir. Dori-darmonning 65% dan ko‘prog‘i yomon o‘zlashtiruvchanlik tufayli bekor ketadi. Patogen fizik va kimyoviy omillar ta‘sirida organizmning xohlagan hujayrasi saraton “o‘chog‘i”ga aylanib qolishi mumkin. Ular to‘planib qolgan joylarda saraton shishlari paydo bo‘ladi va o‘z vaqtida yo‘qotilmasa qon bilan tarqalib, butun organizm bo‘ylab kasallik tarqatilishiga sabab bo‘ladi. Bunday hujayraning yomonligi shundaki, uning atrofidagi boshqa hujayralardan farqi yo‘q va unga tashqaridan kerakli virus va har xil bakteriyalar kiritish juda qiyin. Bunday shishlar paydo bo‘lishi haqidagi bilimlar yetishmasligi ham ular bilan kurashishni qiyinlashtiradi. Shuning uchun vrachlar shikastlangan hujayralarni davolamaydilar, faqat o‘ldiradilar. Buning uchun u joyni kesib olinadi, nur yoki kimyoviy usulda oddiriladi. Davolashning asosiy muammosi bu dori-darmonlar kiritilganda ham shikastlangan ham sog‘lom hujayralarga bir xil ta‘sir etadi va qo‘shimcha effektlar

yuzaga keladi. Shuning uchun dori-darmonni aniq mo'ljallangan joyga yetkazish katta muammo bo'lib turibdi.

Molekular transport vositasini qidiruv ishlari natijasida 4 modulli mikrotizim yaratildi: birinchi-ligand-kasal hujayrani aniqlovchi modul; ikkinchi-endosomolitik-hujayra ichiga tortib kiritilgan transportyor atrofidagi "pufakni" yoruvchi; uchinchi-transporterni vadroviiy membrana bo'shliqlari ichidan o'tishiga yordam beruvchi; to'rtinchisi dorini olib boruvchi, asosiy vazifa-yadroni yo'q qiladigan modul. Gen injeneriyasi usullari asosida mana shunday ishlangan molekular-transport mikroqurilmasi yaratildi. Molekular-transport jarayonlari qafiy dastur asosida boshqariladi. Dasturi har xil hujayralarning turli joylarini davolash uchun modul dasturlarini o'zgartirish imkonlari mavjud. Bunday gen injeneriya usulidan tashqari, har xil nanosistemalarni saraton hujayralarini aniqlash va yo'q qilishning boshqa usullari ham ishlab chiqilmoqda. Teri hujayrachalariga ayrim moddalar eritmasi kiritilsa, modda nanozarrachalari ko'payib, o'sib teri tizimlari hujayralarida, agregat holatda yig'iladi. Ular hujayralar faoliyatiga ta'sir etmagan holda ularning tashqi akustik to'lqinlarga sezgirligini oshiradi. Akustik to'lqinlar bilan ta'sir etilganda ular 43°C gacha isiydi.

Nanozarrachalar yo'q hujayralar temperaturasi o'zgarmaydi, organizmga sog'lom hujayralarga e'tibor bermasdan faqat kasal hujayralarga o'tiruvchi nanozarrachalar yuborilganda ularga elektr maydon ta'sir ettirilsa, saraton shishi 80% ga kichraygan.

### **10.1. Kvant nuqtalardan lyuminitsent markerlar sifatida foydalanish**

Shifokorlar va biologlarni organizmda har xil moddalar dori-darmoniarjning qanday ko'chib yurishi qattiq qiziqtiradi. Bu harakatni kuzatish ularga organizmda yangi dorilar qanday taqsimlanishi va singishini, ya'ni ularning biologik o'zlashtiruvchanliklarini aniqlashga yordam beradi.

Yaqin davrlargacha bunday tadqiqotlar uchun o'rganilayotgan moddaga qo'shib qo'yiladigan markerlar deb ataluvchi har xil bo'yovchi moddalar ishlatilar edi. Rangsiz hujayralar fonida bo'yalgan hujayralar optik mikroskopda yaxshi ko'rinib, ularning joylashishi haqida nisbatan aniq xulosalar qilish imkonini beradi. Lekin, organik

bo'yoqlar zararli bo'lishi mumkin yoki ulami aniqlash uchun o'ziga mos chastotali yorug'lik bilan nurlantirish zarur, chunki, har xil bo'yoqlar har xil chastotali nurlarni akslantiradi, binobarin, muayyan tadqiqot uchun o'shancha yorug'lik manbalari kerak bo'ladi.

Bu muammoni yechish uchun nanotexnologiyalarga, aniqrog'i, biz avvalroq ko'rib o'tgan kvant nuqtalariga murojaat qilamiz. Eslatib o'tamiz, kvant nuqtalar-bu nanometrli o'lchamga ega yarimo'tkazgichli kristallar bo'lib, ular makroo'lchamli moddalardan o'zlarining noyob kimyoviy va fizik xossalari bilan farq qiladi. Olimlar tomonidan har xil rang chiqaruvchi noyob fluoressent kvant nuqtalari olindi. Bu nuqtalar an'anaviy bo'yoqlarga nisbatan kuchliroq yaltiroqli nur chiqaradi hamda kvant nuqtalar o'zlarini ferment va boshqa biologik molekulalar hujumidan saqlaydigan, ikkinchi tomondan zaharli moddalarni organizmga kirib olishiga to'siqlik qiladigan maxsus bioinert qoplamaga ega. Yana bunday nano belgilar har xil guruhlarini bitta umumiy manbadan yoritilish mumkinligi bilan ham qulay. Kvant nuqtalari diagnostika maqsadlarida keng qo'llaniladi. Ularni antijism, oqsil, peptid yoki DNK turidagi biomolekulalarga ulab qo'yish mumkin. Bunday majmualarni shunday loyihalash mumkinki, ular boshqa molekulalarni aniqlab berishlari mumkin bo'ladi. Bir tajribada CdSe kvant nuqtalari saraton shishining hujayralarining sirti bilan ta'sirlashadigan maxsus antijism bilan ulangan. Kvant nuqtalar sichqonlar organizmiga tarqaladigan qilib, uni qon tomirlariga kiritilgan. Nanokristallar shishgakelib o'tirib, to'planib (boshqa joylarga o'tirmaydi) shish yaxshi ko'rinadigan bo'lib ajralib qoladi.

Kvant nuqtalar qo'llanishi tibbiyotda diagnostika imkoniyatlarini kengaytirishi mumkin. Yuzlab har xil kvant nuqtalar yasab, ularni organizmdagi har xil biomolekulalar va antigenlar bilan bog'lab, shu usulda kasallik belgilari mujassamlashgan qismlarini topish mumkin. Kelajakda kvant nuqtalar nafaqat shishlarni topish, balki o'sha joylarga dori-darmonlarni aniq yetkazib berish vazifalarini ham uddalashi mumkin.

## 10.2. MEMS va NEMS texnologiyalar

Yuqorida biz yarimo'tkazgichli elektronikaning qisqacha rivojlanish tarixini ko'rib chiqdik. MEMS texnologiyalar paydo bo'lishi va

rivojlanishi yarimohkazgichli texnika evolutsiyasida yangi qadam bo'ldi. "MEMS" inglizcha qisqartirma "mikroelektromexanik sistema" deb tarjima qilinadi (MEMS). Mos holda "NEMS" qisqartmasi "nano-elektromexanik sistema"dir (NEMS). "Mikro" va "nano" qo'shimchalari bizgani aium bo'lgan qurilma qismlari o'lchamlarini ifodalaydi. Avval elektromexanik sistema nima ekanligini tushunib olaylik.

Zamonaviy elektrotexnikaga buyuk ingliz fizigi Maykl Faradey asos solgan desak mubolag'a bo'lmaydi. 1873-yili Faradey elektromagnitik induksiya hodisasini kashf etgan edi. Uning ma'nosi juda sodda: agar metall o'tkazgich simli ramkasini magnitik maydonda aylantirsak, ramkada elektr toki paydo bo'ladi. Aksincha, magnitik maydonga ldritilgan simli ramkadan tok o'tkazilsa u aylana boshlaydi. Bu oddiy elektroharakatlantirgich ishlashini namoyish qiladi, bunday aylanayotgan ramka rotor vazifasini bajaradi.

Magnitik maydonda aylanayotgan metall ramka elektr toki generatorining modelidir. Ko'rinib turibdiki, yuqoridagi jarayonlarni bir-biri bilan o'zaro almashtirish mumkin. Ya'ni bitta elektromexanik sistemani ham generator, ham harakatlantirgich sifatida ishlatish mumkin. Fan va texnika rivojining hozirgi darajasida millimetr yoki bir necha yuz mikron o'lchamda elektromexanik tizimlar yaratish qiyinchilik tug'dirmaydi. Bunday qurilmalar mikro- va nano-elektromexanik tizimlar deb nomlanadi.

MEMS lar-kremniy taglikda yasalgan mikroobyekt va mikroma-shinalar bo'lib, ularga motorlar, nasoslar, turbinalar, mikrorobotlar, mikrodatchiklar va butun boshli analitik mikrolaboratoriyalar kiradi. Ularnig o'lchami gugurt cho'pi uchidan kichik bo'lishi mumkin. Shuning uchun MEMS lar ishlatilishi ananaviy elektron texnika qurilmaari massasi, o'lchami va narxini keskin kamaytiradi. Birinchi marta bunday qurilmalar imkoniyatlari haqida 1959-yili gapira boshlangan edi. MEMS larning laboratoriya "o'yinchoqlaridan" haqiqiy bozor talabiga javob beradigan mahsulotga aylanganicha 60 yil vaqt o'tdi. Faqat XX asrning 90-yilari oxirida MEMS larni sanoatda ishlab chiqarish boshlandi. Hozirda MEMS lar inson faoliyatining turli sohalarida: telekommunikatsiyada, tibbiyot va transportda keng ishlatilmoqda. MEMS lar bugun nanotexnologiyalar rivojida muhim o'rin tutmoqda. Aynan shunday tizimlar negizida nanomanipulator va nanorobotlar yaratish rivojlantirilmogda.

An'anaviy mikroprotsessor ma'lum bir algoritm bo'yicha hisob-kitoblarni bajarib, natijani raqam sifatida chiqarib berishga qodir xolos. MEMS lar esa hisoblabgiriya qolmasdan, yana ba'zi bir barakatlarni ham bajarishi mumkin, ya'ni ular mikrorobotlardir. Agar IS lar faqat "o'ylash"ga qodir bo'lsa, MEMS lar tashqi dunyoni "sezish", u bilan aloqa qilish imkoniyatiga ega. Shuning uchun MEMS lar yarimo'tkazgichlar inqilobining yangi to'liqini desak mubolag'a bo'lmaydi. Mikroelektronika o'z paytida fan va texnikaning yetakchi sohalariga qanday ta'sir qilgan bo'lsa, MS lar ham shunday ta'sir o'tkazishi kutilmoqda.

MEMS larni tayyorlash, mikrosxema tayyorlashga o'xshab ketadi. Bu yerda ham mikroelektronikada shuhrat qozongan kremniy materiali ishlatiladi. MEMS ni yasash texnologiyasi esa IS tayyorlashni eslatadi.

Ikkalasini tayyorlashda ham yagona texnologik jarayon ishlatiladi. Planar texnologiyada ham, MEMS da ham materiallarni olib tashlash jarayonlari mavjud.

Odatda, mikromexanik qurilmalarni tayyorlash mikrosxemaga nisbatan ancha qalin parda, chuqurroq yedirishni talab qiladi. Uning bosqichlari esa ko'proq bo'ladi. Shunisi qiziqarliki, MEMS lar faqatgina mikro- va nanorobotlarning sezgi organlari va mushaklari bo'libgina qolmasdan, nanokompyuterlar asosi ham bo'lislari mumkin. Kompyuterlar paydo bo'lishi XIX asrda Charlz Bebbijning universal mexanik mashinasidan boshlanadi. 1833-yili Kembridj universiteti professori, ingliz olimi Charlz Bebbij xotira va programmalashtirish qurilmalariga ega bo'lgan ulkan mexanik arifimetr ixtiro qilgan. Bebbijning analitik mashinasi hozirgi zamon programmali boshqariluvchi kompyuterlarning dastlabkisi bo'ldi. Bu g'ayri oddiy mashina to'la mexanik qurilma edi. Shunga qaramasdan u oddiy arifmetik va mantiqiy amallarni bajarishi va olingan natijalarni saqlashi mumkin edi.

Olimlar hozirda nanoo'lchamli Bebbij mashinasini yaratmoqchilar. Erik Dreksler barcha mantiqiy amallar va ularni saqlash sterjenlar tizimi harakati tufayli amalga oshiriladigan juda kichik o'lchamli mexanokompyuter loyahasini taklif qildi. Drekslar mexanotranzistorlar yordamida ishlaydigan, o'lchamlari  $400 \times 400 \times 400$  nm bo'lgan bunday kompyuterning batafsil qilingan tavsifini keltiradi. Nanotexnologiyalar

yordamida o'zgartirilgan materiallar (masalan, olmos va sapfir) yordamida informatsiya almashinuvi tezligini yetarlicha oshirish mumkin. Bunda uning hisoblash quvvati bir sekundda 1016 ta operatsiyaga tengdir. Bu takt chastotasi 1Hz bo'lgan hozirgi Pentium IV kompyuterlari bilan bir xildir. Bunday mexanokompyuter o'lchami qondagi eritrotsitlar o'lchamidan 10-15 marta kichik bo'ladi. Agar bunday nanoqurilmalarni axborot saqlash uchun ishlatilsa, hosil bo'lgan mexanik xotira zichligi hozirgi elektromagnitik xotiraniqidan yuqori bo'ladi. Mexanik xotira o'zining zichligi bo'yicha eng zamonaviy texnologiyalar bo'yicha qilingan chegaraviy magnitik xotiralardan ham o'zib ketishi ehtimoldan holi emas.

Mexanik xotira sekundiga million va milliard sikllar bajarishi mumkin. Moxantining fikricha, bu yangi xotiralarning mexanik kalitlari ularning elektron ko'rinishidan million marta kam energiya iste'mol qiladi. Mexanik xotira mantiqiy katagi yasalishini ko'rib chiqamiz. Elektron-nur litografiyasi yordamida tadqiqotchilar dastlab mexanik kalitlar matritsasi uchun "shablon" tayyorladilar. Uni kremniy oksidi bilan qoplangan kremniy monokristalidan yedirib hosil qilishdi. Elektron-nur litografiyasi MEMS va nanotexnologiyalar tomonidan anchadan buyon ishlab chiqarish jarayonida qo'llaniladi. Undan mikroelektronika sxemalari va mikropotsessorlarni ommaviy ishlab chiqarishda ko'p foydalaniladi. Mexanik xotirani ommaviy ishlab chiqarish uchun shuning o'zi yetarli bo'lib, qo'shimcha boshqa litografiya qurilmalarining keragi yo'qdir.

Mexanik xotiraning yolg'iz katagi nanometr o'lchamli tordan iborat. Bu toring ikki chetiga bir necha megagers chastotali kuchlanish berilganda, kuchlanishnirfg ma'lum bir amplitudasida tor "1" yoki "0" holatni egallaydi. Bu informatsiyani saqlash uchun kifoya qiladi. Xotira katagidagi toring o'lchami kichikligi uchun qurilma yuqori chastotali signallarda (tajribalarda-23,57Hz gacha) ishlash imkonini beradi. Bu chastota yozilgan informatsiyani o'qish tezligini anglatadi. Taqqoslash uchun aytib o'tamiz, zamonaviy noutbuklarning vinchesteridagi (magnit xotirasidagi) axborotni o'qish tezligi bir necha yuz kilogersga teng. Tadqiqotchilar fikricha, nanomexanik kalitlarning ishlash tezligi sekundiga milliard siklgacha yetishi mumkin.

Ularning o'lchami esa ekisperimental na'munalaridan ham kichik bo'lishi mumkin. Nanomexanik xotiralarning nanoelektronikaga

nisbatan yana bir afzalligi shuki, nanotorning tebranish diapazoni bir necha angstromni tashkil qiladi. Nanotorlarning shu diapazonda atigi bir necha femtovatt elektroenergiya ishlatsa, hozirgi xotira kalitlari millivatlarda iste'mol qiladi. Mexanik xotiralar o'lchamini hech narsa chegaralamaydi. Mangitik xotiralarning esa superparamagnitik effekt bilan o'lchami chegaralanadi.

### **Savol va topshiriqlar:**

1. Nanozarrachalarning tibbiyotda ishlatilishiga misollar keltiring.
2. Nanomaterillarning elektronikada ishlatilishi haqida ma'lumotlar bering.
3. Nanorobotlar yaratish haqida nimalarni bilasiz?

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. –М.: МГУ, 2007. С. 336.
2. Кобаяси Н. Введено в нанотехнологию. –М.: БИНОМ. Лаб.знаний. 2008. С. 134.
3. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ. Академ-книга, 2004. С. 328.
4. Князев А.В., Кузнецова Н.Ю. Нанохимия. Электронное учебное пособие.–Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. 2010. –102 с.
5. Teshaboyev A.T. Nanozarralar fizikasi, kimyosi va texnologiyalari.–Toshkent: Tafakkur bo'stoni. 2014. - 336 b.
6. Қосимжонов М.О. Нанотехнология (физик-кимёвий асослари). –Тошкент: ТКТИ. 2009. - 53 б.
7. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. –М.: ИКЦ. Академ-книга, 2006. С. 330.
8. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. - М.: Техносфера, 2004.
9. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы.–М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 626 с.
10. Kannanbala Subramanian, Marko Burghard. Chemie des Graphens. J. Chem. Unserer Zeit. 2011, №45, p.240–249. DOI:10.1002/ciuz.201100550.
11. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники: Учеб. Пособие. -Новосибирск: НГГУ, 2000. – 332 с.
12. Гусев А.И. Нанометриалы, наноструктуры, нанотехнологии. –М.: ФИЗМТЛИТ, 2005.– 416 с.
13. KICKELBICK G. Introduction to Hybrid Materials, in Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Germany: Weinheim. 2007. DOI: 10.1002/9783527610495.ch1.
14. Pomogailo A.D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. Russian Chemical Reviews. 2000, Vol. 69. №1. С. 53-80.

15. Chauhan Bhanu P.S. Hybrid nanomaterials: synthesis, characterization, and application / Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2011.
16. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. –СПб.: Политехн. ун-т, 2012.–259 с.
17. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. –М.: Академия, 2005. –192 с.
18. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. – СПб.: СПбГУ, 1996.
19. Сергеев Г.Б. Физикохимия ультрадисперсных систем // Сборник научных трудов V всероссийской конференции. Ч.1. - Екатеринбург: УРО РАН, 2001. С. 12-23.
20. Brechignac C., Houdy Ph., Lahmani M. Nanomaterials and Nanochemistry. -Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2007.
21. Сарымсаков А.А., Балтаева М.М., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш., Югай С.М. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на её основе // Химия растительного сырья, 2004. №2. С.11–16.
22. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и материалы на его основе//Радиоэлектроника, Наносистемы, Информационные технологии. 2010.Т.2. № 1-2.
23. Qiaoshan Chen; Zachary D. Hood; Jichuan Qiu; Baohong Guan; Younan Xia, Prof. Continuous Production of Water-Soluble Nanocrystals through Anti-Solvent Precipitation in a Fluidic Device. J. ChemNanoMat 10.1002/cnma.201900338.
24. Ahirwar S, Mallick S, Bahadur D. Electrochemical Method to Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots. ACS Omega. 2017. Nov. 2 (11): 8343-8353. DOI: 10.1021 / acsomega.7b01539.
25. Пугачёв А.Д., Колесников В.А. Синтез наночастиц серебра боргидридным методом и их применение // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки: сб. ст. по мат. V междунар. студ. науч.-практ. конф. №5.
26. Способ получения антимикробного серебросодержащего волокна на основе природного полимера Авторы патента: Сашина Елена Сергеевна (RU) Дубкова Ольга Ивановна (RU) Новоселов Николай Петрович (RU) Владельцы патента RU 2402655:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования. СПб.: -Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. 2009.

27. Королева М.Ю., Коваленко Д.А., Шкинев В.М., Катасонова О.П. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиокси-этиленсорбитана. *Ж. Неорганической химии*, 2011. Т.56, №1. С.8-12.

28. Senthilkumar K., Kalaivani T., Kanagesan S., Balasubramanian V., Balakrishnan J. Wurtzite ZnSe quantum dots: synthesis, characterization and PL properties // *J Mater Sci: Mater Electron*, 2012.

29. Безносюк С.А., Штоббе И.А. Способ получения коллоидных полупроводниковых квантовых точек селенида цинка// Inventor: Original Assignee: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет" Priority date: 2015-04-23 Family: RU (1) Date App/Pub NumberStatus 2015-04-23 RU 2015115427A 2016-11-10 RU 2601451C1 Grant.

30. Deshpande M.P., Chaki S.H., Patel N.H., Bhatt S.V., Soni B.H. Study on nanoparticles of ZnSe synthesized by chemical method and their characterization // *J. Nano-Electron. Phys.*, 3 (2011) №1, P. 193-202.

31. Klabunde K.J.//Free Atoms. Clusters and Nanosized Particles. San Diego etc.: Academic Press: San Diego, New York, Boston. London.Sydney, Tokio, 1994. 311 p.

32. Takeo N. Disperse Systems. Wiley-VCH, 1999. 315 p.

33. Сергеев Г.Б., Боченков В.Е. Физикохимия ультрадисперсных (нано)систем. Сб.науч.тр. VI Всерос.конф. М., 2003. С.24-29.

## MUNDARIJA

	So'z boshi .....	3
	Kirish .....	7
I-bob.	Nanotexnologiyaning asosiy tushunchalari. Nanokimyoning mustaqil fan sifatida rivojlanishi, vazifasi va o'rganish obyektlari .....	8
1.1.	Nanokimyoning rivojlanish bosqichlari va qollanilishi.....	8
1.2.	Nanokimyoyo obyektlarining sinflanishi .....	16
1.3.	Nanoobyektlarning asosiy turlari va ular asosidagi nanosistemalar .....	21
2-bob.	Nano o'lchovli materiallarni olish usullari.....	35
2.1.	Nano o'lchovli materiallarni olishning mexanik usullari.....	37
2.1.1.	Nanomateriallarni mexanik maydalash usulida olish .	37
2.1.2.	Nanomateriallarni intensiv plastik deformatsiyalash usulida olish .....	45
2.1.3.	Nanomateriallarni turli xil muhitlarning mexanik ta'sir usulida olish.....	50
2.2.	Nano o'lchovli materiallarni olishning fizikaviy usullari.....	54
2.2.1.	Nanomateriallarni suyuqlanmalarni changlatish (purchash) usulida olish .....	54
2.2.2.	Nanomateriallarni bug'lanish - kondensatsiya usulida olish.....	58
2.2.3.	Nanomateriallarni vakuum-sublimatsiya usulida olish	67
2.2.4.	Nanomateriallarni qattiq fazaviy o'tish usulida olish..	69
2.3.	Nano o'lchovli materiallarni olishning kimyoviy usullari .....	72
2.3.1.	Nanomateriallarni kimyoviy reaksiyalarni qo'llash usulida olish.....	72
2.3.2.	Nanomateriallarni elektrokimyoviy usullar bilan olish .....	94
2.3.3.	Nanomateriallarni kimyoviy va fizikaviy o'zgarish- larni birlashtirib olish .....	98
2.4.	Nano o'lchovli materiallarni olishning biologik usullari.....	109

2.5.	Nano o'lovli kukunlarni konsolidatsiya qilish usullari.....	113
3-bob.	Metallar va metall birikmalari nanozarrachalarini sintez qilish .....	124
3.1.	Oltin nanozarrachalarini sintezlash .....	124
3.2.	Kumush nanozarrachalarini sintezlash .....	126
3.3.	Mis nanozarrachalarini sintezlash .....	131
3.4.	Rux nanozarrachalarini sintezlash .....	134
3.5.	Alyuminiy nanozarrachalarini sintezlash .....	136
3.6.	Ishqoriy va ishqoriy yer metallari va ularning birikmalarining nanozarrachalarini sintezi.....	136
3.7.	TiO <sub>2</sub> nanozarrachalarini sintezlash .....	139
4-bob.	Metallmaslar va ularning birikmalarining nanozarrachalarini sintez qilish .....	141
4.1.	Fullerenlar .....	141
4.2.	Nanoolmoslar .....	142
4.2.1.	Nanoolmoslarning olinishi .....	143
4.3.	Uglerod nanonaychalari.....	144
4.4.	Grafen va uni olishning Novoselov usuli (skotch lentasi usuli) .....	146
4.4.1.	Ultratovush ta'sirida suyuqlikda grafitning qatlam-qatlam bo'linishi orqali grafen olish .....	146
4.4.2.	Nanonaychalarni "kesish" orqali grafen olish .....	147
4.4.3.	Grafen kvant nuqtalarini olish .....	148
4.5.	Oltinugurt nanozarrachalari va ularni olish .....	149
4.6.	Kremniy nanozarrachasini olish .....	151
4.6.1.	Kremniy(IV) oksid nanozarrachalari .....	153
5-bob.	Nanozarrachalarni fizik-kimyoviy tahlil qilish usullari .....	155
5.1.	Elektron mikroskopiya.....	156
5.2.	Zondli mikroskopiya .....	157
5.3.	Skanerlaydigan tunnel mikroskop .....	159
5.4.	Atom-kuch o'lchash mikroskopiya (AKM) .....	162
5.5.	Tadqiqotning nazariy usullari .....	166
6-bob.	Nanozarrachalarning fizikaviy xossalari.....	180
6.1.	Nanozarrachalar yuzasi va ularning suyuqlanish haroratlari .....	180

6.2.	Nanozarrachalarning Gibbs-Gelmgols energiyalari....	190
6.3.	Nanozarrachalarning magnit xossalari .....	193
6.4.	Nanozarrachalarning optik xossalari .....	196
7-bob.	Nanozarrachalarning kimyoviy xossalari .....	199
7.1.	VIII guruh metall nanozarrachalarining kimyoviy xossalari .....	199
7.2.	Mis va rux guruhchasi elementlari nanozarrachalarining kimyoviy xossalari....	203
7.3.	Bor va mishyak guruhchasi elementlari nanozarrachalarining kimyoviy xossalari.....	206
7.4.	Uglerod guruhchasi elementlarining nanozarrachalarining kimyoviy xossalari .....	209
7.4.1.	Fullerenlarning kimyoviy xossalari .....	210
7.4.2.	Grafening kimyoviy xossalari .....	215
8-bob.	Nanozarrachalarning fizikaviy kimyosi.....	218
8.1.	Nanozarrachalarni "pastdan yuqoriga" mexanizm yordamida shakllantirish.....	218
8.2.	Nanozarrachalarni "yuqoridan pastga" mexanizmi yordamida shakllantirish.....	231
9-bob.	Nanomateriallarning qo'llanilishi .....	235
9.1.	Nanodiod va nanotranzistorlar .....	235
9.2.	Nanonaychali displey .....	239
9.3.	Nanonaychalarning kimyoviy modifikatsiyasi .....	238
9.4.	Foton kristallari .....	238
9.5.	"Aqli" materiallar .....	244
10-bob.	Nanozarrachalarning qo'llanilishi .....	246
10.1.	Kvant nuqtalardan lyuminitsent markerlar sifatida foydalanish .....	247
10.2.	MEMS va NEMS texnologiyalar .....	248
	Foydalangan adabiyotlar ro'yxati .....	253

**M. M. BALTAYEVA**

# **NANOKIMYO**

**Toshkent – «Fan va texnologiyalar nashriyot-matbaa uyi» – 2021**

Muharrir:	Sh.Kusherbayeva
Tex. muharrir:	A.Moydinov
Musahhih:	Sh.Mirqosimova
Kompyuterda sahifalovchi:	N.Rahmatullayeva



**E-mail: [tipografiyacent@mail.ru](mailto:tipografiyacent@mail.ru) Tel: 97-450-11-14, 93-381-22-07.**

**Bosishga ruxsat etildi 12.08.2021.**

**Bichimi 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Timez New Roman» garniturası.**

**Ofset bosma usulida bosildi.**

**Sbartli bosma tabog'ı 16,50. Nashriyot bosma tabog'ı 16,25.**

**Tiraji 300. Buyurtma № 123.**

**«Fan va texnologiyalar nashriyot-matbaa uyi»  
bosmaxonasida chop etildi.  
Toshkent sh., Foziltepa ko'chasi, 22 b uy.**



2021/NM-048371



## MUXABBAT MATNAZAROVNA BALTAYEVA

*Kimyo fanlari nomzodi, dotsent.*

O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutining UrDU filiali laboratoriyasi boshlig‘i.

*Ilmiy qiziqishlari:*

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi; selluloza kimyosi; tabiiy polimerlar modifikatsiyasi; nano-kimyo, «*polimer-metall*» nanokomplekslar olish.

ISBN 978-9943-7434-9-6



9 789943 743496