

**A.M.MƏHƏRRƏMOV,
M.Ə.RAMAZANOV, L.İ.VƏLİYEVƏ**

NANOTEKNOLOGİYA

**Kimya, fizika, biologiya
fakültələrinin tələbələri üçün**

DƏRSLİK

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyinin 21 fevral 2007-ci il tarixli
144 sayılı əmrinə əsasən çap edilməsi
təvsiyə olunmuşdur*

ÇAŞIOĞLU
BAKI – 2007

* 6
M 48

ELMİ REDAKTOR: AMEA-nın müxbir üzvü,
f.-r.e.d., prof. S.A.HACIYEV

RƏYÇİ: AMEA-nın müxbir üzvü,
k.e.d., prof. M.S. SALAHOV

Məhərrəmov A.M., Ramazanov M.Ə., Vəliyeva L.İ.
*Nanotexnologiya (kimya, fizika və biologiya fakültələrinin
tələbələri üçün dərslik).* “Çaşıoğlu” nəşriyyatı, 2007. – 232s.

Kitab universitetlərin kimya, fizika və biologiya fakültələrinin bakalavr və magistr pilləsində nanotexnologiya ixtisası üzrə təhsil alan tələbələr üçün nəzərdə tutulmuş proqram əsasında azərbaycan dilində yazılmış ilk dərslikdir.

Kitabdan aspirantlar və nanotexnologiya sahəsi ilə məşğul olan elmi işçilər istifadə edə bilərlər.

ISBN 978-9952-27-042-6

© “Çaşıoğlu” nəşriyyatı, 2007

ÖN SÖZ

Yaşadığımız XXI əsrdə elm və texnikanın sürətli inkişafı bəşəriyyət qarşısında həlli dünənə qədər mümkün olmayan problemlərin həll olunması üçün geniş imkanlar açır. Ona görə bəşəriyyət bu yüzillikdə hansı global problemlərin həll oluna biləcəyi haqqında çox düşünür və aşağıdakı suallara cavab tapmağa çalışır:

Görəsən, bütün dünyanı lərzəyə salan bəd xassəli şişlərə, QİÇS kimi qorxulu xəstəliklərə qalib gəlmək mümkün ola biləcəkmə? Fantastik kitablarda göstərildiyi kimi, digər planetlərə turist kimi getmək imkanına nail olunacaqmı və bu halda kosmik stansiyalar nə cür olacaq? İnformasiyanı bir an ərzində yazmaq, ötürmək qabiliyyətinə malik, lakin həcmcə çox kiçik olan kompüterlər yaradılacaqmı? Hər bir şəxsin genetik kodu haqqında informasiyanı özündə saxlayan, bədbəxt hadisə baş verdikdə yaxınlıqda yerləşən xəstəxana ilə əlaqə yaradaraq həkimlə dialoqa girən və lazım gəldikdə ona tibbi yardım edən “məxsusi” mikrokompüterlər (bir çox hallarda onlara çiplər də deyirlər) yaradılacaqmı? Bu yüzillikdə ekoloji təhlükəsiz avtomobillər istehsal olunacaqmı?

Bu və buna oxşar bir çox suallar hal-hazırda məktəblilər, elmlə məşğul olmayan sadə insanlar tərəfindən də verilir və onlar arasında geniş, aramsız diskussiyalara səbəb olur.

Keçən əsrdə belə suallara yalnız elmi-fantastik ədəbiyyatda cavab tapmaq mümkün olardı. Lakin son illər elm və texnikanın inkişafı elə bir həddə çatmışdır ki, bu sualların əksəriyyətinin yaxın zamanlarda həyata keçməsi artıq heç kəsdə şübhə doğurmur.

“Nanotexnologiya”, “nanoelm” kimi sözlərin mahiyyətinə varmadan belə, bir çoxları onun böyük imkanlara malik olmasına və çətin problemlərin həll olunması üçün geniş perspektivlər açdığına inanırlar.

Son illər dünya elminin əsas istiqamətlərindən biri sayılan nanotexnologiya çox böyük sürətlə inkişaf edir. Bu sahənin inkişaf

fı qarşıya fundamental tədqiqat işləri aparmaq problemi qoymaqla yanaşı, universal biliyə malik ixtisaslı kadrların hazırlanmasını ən vacib problem kimi ön plana çəkir. Hal-hazırda nanotexnologiyanın inkişafını buxar maşını və informasiya texnologiyasından sonra üçüncü elmi texniki inqilab hesab edirlər və onun üçün bir çox ölkələrdə böyük maliyyə vəsaitləri ayrılır.

Nanotexnologiya 0,1-100 nm ölçülü quruluşları və bu quruluşlarda baş verən fiziki, kimyəvi və bioloji hadisələrin yaratdığı təsirləri öyrənir. Bu elmi-texniki istiqamətin əsasını yeni nanoquruluşlu materialların alınması, tədqiqi və tətbiqi təşkil edir.

Nanotexnologiya imkan verir ki, yeni və qeyri-adi xassələrə malik materiallar alınsın. Belə materiallardan elm və texnikanın müxtəlif sahələrində - biotexnologiyada, tibbdə, ətraf mühitin mühafizəsində və s. istifadə etmək mümkündür.

Nanotexnologiya, həm də geniş ixtisaslararası elmi istiqamətlərin də formalaşmasına təkan verir. Ona görə də bu istiqaməti seçən hər bir mütəxəssis fizika, kimya, biologiya, materialşünaslıq, tibb, kompüter texnikasından ən azı minimal biliklərə malik olmalıdır. Nanotexnologiyanın həll etdiyi problemlər fundamental və texnoloji həllə bağlı olduğu üçün, burada elmi və mühəndis biliklərin sintezi tələb olunur.

Eyni maddənin xüsusiyyətləri ölçüsü 0,1-100 nm olan hissəciklərdə və makrohissəciklərdə bir-birindən kəskin fərqlənir. Fiziki və kimyəvi xassələrin nanoölçülü sistemlərdə kəskin olaraq dəyişməsi bu cür materialların texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiqinə imkan yaradır. Məsələn, yüksək möhkəmliyə malik nanokristallik və amorf materiallar mikroelektronika və optoelektronika üçün nazik təbəqələrin və heteroquruluşların, kimya və neft kimyası üçün materialların alınmasında, müxtəlif təyinatlı çeviricilər üçün yeni nanokompozisiya materialların yaradılmasında, transplantasiya üçün biouyğun toxumaların, dərman maddələrinin hazırlanmasında və s. istifadə olunur.

Qeyri-adi xassələrə malik nanoquruluşların formalaşması yeni üsulların və vasitələrin istifadəsi tələblərini qarşıya qoyur. Alı-

nan quruluşun nanoquruluş olmasını müəyyən etmək üçün, elektron və atom qüvvət mikroskoplarından istifadə edilməsi ən vacib məsələlərdəndir. Nanomaterialların öyrənilməsi, tədqiqi və elmin bir çox sahələrində onun tətbiqi, bu dünya əhəmiyyətli istiqamətin həlli ilə məşğul olmaq üçün, elmi-tədqiqat işləri ilə yanaşı təhsilin də bu istiqamətdə təşkil olunmasını aktual edir.

Hal-hazırda dünyanın inkişaf etmiş ölkələrində nanotexnologiya sahəsində güclü və bacarıqlı mütəxəssislər ordusu yetişir və bu cür mütəxəssislərin müstəqil *Azərbaycan Respublikasında* da hazırlanması artıq tarixi zərurətə çevrilib. Ölkəmizin aparıcı təhsil müəssisələrindən biri olan *Bakı Dövlət Universitetində* nanotexnologiyanın bir fənn kimi tədris olunması son dərəcədə vacib və təxirəsalınmaz bir məsələ olduğu üçün bu dərsləri hazırlamağı zəruri hesab etdik. Bu sahədə ana dilində yazılmış ilk dərslik olduğundan qüsurların olacağına şübhə etmədiyimiz üçün bizə öz təklif və iradlarını bildirenlərə əvvəlcədən təşəkkür edirik.

Müəlliflər

NANOTEXNOLOGİYAYA GİRİŞ

1.1. Nanotexnologiya nədir, nanotexnologiya necə yarandı, nanotexnologiyanın praktiki tətbiqləri

Son illər “nanotexnologiya” termininə tez-tez rast gəlirik və bu termin dillər əzbəri olmuşdur. Ona qısa olaraq “nanotek” də deyirlər. Bu texnologiya maddə haqqında müxtəlif fikir və yanaşmaları, maddəyə təsirin müxtəlif üsullarını özündə birləşdirir. Ona görə də nanotexnologiyanın mahiyyətini açmazdan öncə, burada hansı “obyektlərdən söhbət gedəcək və bu obyektlərin ölçüləri hansı tərtibdə olacaq” fikrini açıqlamaq lazımdır.

Adından görüldüyü kimi, “nanotexnologiya” termini texnologiya sözünə “nano” ölçü vahidinin artırılması ilə meydana gəlmişdir. Birinci növbədə “texnologiya nə deməkdir?” sualına cavab verək. Texnologiya 2 yunan sözünün “*techne*” – məharət, bacarıq və “*logos*” – elm sözlərinin birləşməsindən əmələ gəlmiş, materialların məharətlə emal edilməsi elmi deməkdir.

İndi isə “nano” sözünün mahiyyətini açıqlayaq. Hər birimiz fizika və riyaziyyat kursundan bilir ki, nano çox kiçik ölçü vahididir – 10^{-9} m tərtibindədir:

$$1 \text{ nanometr} = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}^*$$

Buradan görürük ki, 1 nanometr millimetrin milyardda bir hissəsi deməkdir. Müqayisə üçün insan saçını misal çəkmək olar. 1 nanometr insan saçının qalınlığından 100 min dəfə kiçikdir.

Deməli, nanotexnologiyada uzunluğu $1 \div 100$ nm arasında olan obyektlərdən istifadə olunur. Bir çox viruslar 10 nm ölçüyə malikdirlər. 1 nm həm də zülal molekulunun ölçüsüdür. Məsələn, DNT molekulunun iqiqat spiralinin radiusu 1 nm-ə bərabərdir. Bu deyilənlərdən o qənaətə gəlmək olur ki,

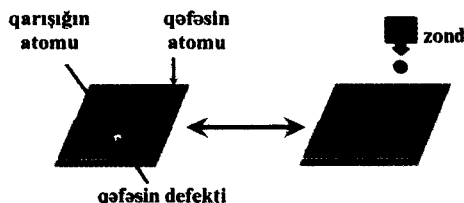
* $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 10 \text{ nm}$. Bu hidrogen atomu diametrinin ölçüsüdür.

↓

Nanotexnologiya – maddənin gizli qalan və qiymətli xassələrini öyrənən texnologiyadır

Ümumiyyətlə, nanotexnologiya atom və molekullarla sərbəst manipulyasiya etmək imkanı verən texnologiya olmaqla yanaşı $1 \div 100$ nm tərtibində maddənin quruluş və tərkibini tənzimləmək imkanına malik üsullar toplusudur. Nanometr tərtibində maddənin xarakterik xüsusiyyətindən istifadə edilməsi elektronika, kimya, mexanika və digər elm sahələrində yeni texnoloji imkanlar açır ki, bu da əsasən informasiya texnologiyası sahəsində elmi-texniki inqilaba gətirə bilər.

Nanotexnologiyanın nailiyyətlərinə ən klassik misal olaraq skanedici tunnel mikroskoplarının (STM) meydana gəlməsi faktını göstərə bilərik. İlk belə mikroskop silisium monokristalının xüsusiyyətini və onun müxtəlif tərkibli səthini tədqiq etmək üçün yaradılmışdır. Bu mikroskopun iş prinsipi haqqında ümumi anlayışı biz şəkil 1-dən ala bilərik. Təcrübəni aparən şəxs nazik qızıl zond tədqiq edilən nümunəyə 1 mikron (10^{-6} m) məsafəyə qədər yaxınlaşdırır. Bu vaxt zond və nümunənin səthində kvant-mexaniki tunnel effekti nəticəsində elektrik cərəyanı yaranır. Tunnel effektinin qiyməti isə, əlbəttə, tədqiq edilən nümunənin səthinin nə dərəcədə kələ-kötür olmasından çox asılıdır. Tunnel effektindən istifadə edərək zondun potensialını tənzimləmək və səthi skan etdikdə onun tam təsvirini almaq olar. Bu proses eyni ilə televizor ekranı səthini skanlaşdırmaqla elektron şüası tərəfindən təsvirin yaradılması kimi baş verir.



Şəkil 1. Atom səviyyəsində manipulyasiya: zondan istifadə etməklə qarışıq atomunu lazım olan yerə "qoymaq" və ya götürmək imkanı verir.

Beləliklə, bu mikroskopla işləyən tədqiqatçılar atomar səviyyədə texnoloji əməliyyatlar aparmaq imkanına malik olmaqla yanaşı, STM-ə uyğun gərginlik verməklə, onu oyma alətinə çevirdilər. Bu işi həyata keçirməklə, İBM firmasının əməkdaşları nikel kristalı üzərində 35 ksenon atomları ilə öz firmalarının adını həkk etmək imkanına nail oldular.

Bununla da “miniatür mətn yazılması” yolunda ilk addımlar atıldı. Bundan sonra, 1991-ci ildə ksenon atomlarını monokristal səth üzərində həm yuxarı, həm də aşağı sərbəst hərəkət etdirmək imkanı əldə edildi.

Ümumiyyətlə, bu texnologiya ayrı-ayrı atomlar səviyyəsində müxtəlif manipulyasiyalar etmək, onların quruluş və davranışlarını öyrənməyə imkan verir.

Bəs nanotexnologiya necə yaranıb? Qısa şəkildə demək olar ki, *nanotexnologiya informatika sahəsində inqilabi dəyişikliklər nəticəsində meydana gəlmiş və inkişaf etmişdir.*

1947-ci ildə ilk tranzistor yaranmış və bu yarımkeçiricilər texnikasının inkişafına təkan vermişdir. Digər tərəfdən isə onunla eyni vaxtda, maqnit və optik yaddaşlı qurğular meydana gəlməyə başladı. Hal-hazırda sərt maqnit və optik disklərdə yazının sıxlığı artıq 1 *qiqabit/kv.düym*** -a çatmışdır. Mübaliğə etmədən demək olar ki, yarımkeçiricilər texnologiyası sahəsində son 50 il ərzində günbə-gün inqilabi sıçrayışlar baş verir. Əgər bizim informatika və yarımkeçiricilər sahəsində apardığımız işlər bu tempə getsə, son 5-10 il ərzində biz böyük nailiyyətlər əldə etmiş olarıq.

Belə inqilabi sıçrayışa yalnız nanotexnologiyadan istifadə etməklə nail olmaq mümkündür. Bu isə yeni yanaşma, yeni materiallar və onlar əsasında yaranmış yeni qurğular deməkdir. Hesablamalar göstərir ki, nanotexnologiyadan istifadə etməklə yarımkeçirici-hesablayıcı və yaddaş qurğularının xarakteristikalarını 3 tərtib, yəni min dəfə artırmaq olar. Bununla da XXI əsrdə cəmiyyətimiz sosial və iqtisadi baxımdan yeni inkişaf yoluna qədəm qoyar.

Lakin nanotexnologiyanın inkişafı ilə demək olmaz ki, yalnız

**1 düym 23 millimetrə bərabər ölçü vahididir. O, futun on ikidə bir hissəsidir.

elektronika və informatika texnologiyası sürətlə inkişaf edəcək. Artıq nanotexnologiya sahəsində əldə edilən bir çox nəticələr və proqnozlar digər elm sahələrində də (tibbdə, biologiyada, kimyada, ekologiyada, energetikada, mexanikada və s.) böyük inqilabi sıçrayışların olacağına mümkün olduğundan xəbər verir. Məsələn, nanometr diapazonuna keçdikdə (10 nm uzunluqlu obyektlərdən istifadə edildikdə) maddənin bir çox xassə və xüsusiyyətləri, məsələn, elektrik keçiriciliyi, optik sınıma əmsalı, maqnit xassələri, möhkəmlik, termomöhkəmlik və s. kəskin dərəcədə dəyişir. Artıq yeni xassələrə malik maddələr əsasında günəş batareyaları, enerjini çevirən qurğular, ekoloji təmiz ərzaqlar və s. yaradılmağa başlanılmışdır. Yəqin ki, enerjiden mümkün qədər az istifadə edən, ucuz və ekoloji təmiz materialların istehsal edilməsi üçün nanotexnologiyanın nailiyyətlərindən istifadə etmək zərurəti onun geniş yayılmasına təkan verəcək.

Nanotexnologiyanın praktiki tətbiqləri sonsuz saydadır. Məsələn, nanotexnologiyadan istifadə etməklə ***çox möhkəm və çox yüngül materiallar hazırlamaq mümkün olacaq.*** Bəli, bu arzunun reallaşması üçün artıq əsas işlər görülmüşdür. Belə ki, karbon atomu güclü qızdırıldıqda, o yeni faza halına – karbon nanoborusuna keçir. Bunları asanlıqla elektron mikroskopu altında görmək mümkündür. Karbon nanoboruları təkcə möhkəmliyi və çox yüngül olması ilə deyil, həm də yarımkeçiricilərə xas olan xassələri ilə fərqlənir. Ona görə də bu tapıntı bütün dünya tədqiqatçılarının marağ dairəsini təşkil edir.

Bundan başqa, nanotexnologiyadan istifadə etməklə ***güclü və böyük yaddaşa malik kiçik ölçülü yaddaş qurğuları yaratmaq olar.*** Məlumdur ki, kompüterin elementlərini kiçiltməklə böyük nailiyyətlər əldə etmək mümkündür. Lakin bu ölçülər sonsuz dərəcədə kiçilə bilməz. Ölçülərin müəyyən qiymətində burada yeni fiziki hadisə – kvant-kimyəvi effektlər meydana çıxır. Nanotexnologiyanın inkişafı ilə hal-hazırda elə elektrik çevirici açar yaratmaq olar ki, bu açar yalnız bircə elektronun daxil edilməsi ilə işləyər, "işə düşər". Bu tip qurğular güclü və böyük yaddaşa malik miniatur hesablayıcı qurğuların hazırlanması yolunda atılmış ilk addım ola bilər.

Tibb sahəsində də nanotexnologiya öz tətbiqini tapacaq. Belə ki, ondan istifadə etməklə *bədən xassəli işlərin ilkin diaqnostikasını vermək mümkün olacaq*. Alimlər bioloji hüceyrə ölçüləri tərtibində tibbi mikrorobotlar yaratmaq üzərində çoxdan çalışırlar. Onların fikrincə, bu mikrorobotları insan orqanizminə "saldıqda" zədələnməmiş hüceyrəni və virusları vaxtında aşkar etməklə yanaşı, onu lazım gəldikdə məhv etmək də mümkün olacaq.

Nanotexnologiyanın inkişafı ekologiyaya da öz böyük təsirini göstərəcək. *Ətraf mühitin və ekologiyanın təbii şəraitinin saxlanılması* haqqında daha geniş informasiyanı oxucu www.tabisland.ne.jp/future internet səhifəsindən ala bilər. Hal-hazırda bütün bəşəriyyəti narahat edən qlobal ekoloji problemlərdən biri planetin orta temperaturunun uzunmüddətli artması, ikincisi ~ 20 km hündürlükdə yerləşən atmosferin əsas ozon qatının saxlanılması, üçüncüsü isə dioksinlə bağlıdır. Nanotexnologiyanın inkişafı ilə bütün bu ekoloji problemləri aradan götürmək mümkün olacaq.

Bundan başqa, nanotexnologiyanın digər tətbiq sahəsi kimi kənd təsərrüfatını göstərmək olar. Son 100 il ərzində Yer kürəsinin əhali sıxlığı ~ 4 dəfə artaraq, 1999-cu ildə bu göstərici 6 milyarda çatmışdır. 2050-ci ildə planetdə 100 milyard insan yaşayacağı ehtimal edilir. Əlbəttə, əhalinin belə artımı ərzaq məhsulları çatışmamazlığının ortaya çıxması ilə qarşılaşa bilər. Nanotexnologiyanın inkişafı bu problemi də aradan götürməyə imkan verəcək. Gen texnologiyasının potensialından istifadə etməklə gen səviyyəsində bir çox kənd təsərrüfatı bitkilərini modifikasiya etmək olar ki, bu təkcə məhsuldarlığın artmasına deyil, həm də onların əlaq otlarına və ziyanvericilərə davamlılığının artmasına da səbəb olacaq.

Göründüyü kimi, nanotexnologiyanın tətbiq sahələri çox böyükdür. Bu siyahıya aviasiya və kosmonavtika da aid etmək olar. XXI əsrdə beynəlxalq aviasiya çox böyük sürətlə inkişaf edəcək. Bunun üçün isə daha tez, rahat və hər bir şəraiti olan təyyarələr, yükdaşıyan nəqliyyat vasitələri yaradılmalıdır. Bu isə 3 əsas faktorla bağlıdır:

- 1) maşınqayırmanın inkişafı;
- 2) aerodinamikanın tərəqqisi;
- 3) yeni növ materialların hazırlanması.

Nanotexnologiyanın aviasiya və kosmonavtikaya tətbiqi dedikdə, məhz üçüncü faktor başa düşülməlidir. Məsələn, yüksək səsli təyyarələrin mühərrikləri üçün istiliyə davamlı olan (1000-1600°C temperaturunda işləyən) keramik materiallardan, digər detallar üçün isə - yeni termodavamlı polimerlərdən (200-400°C temperatura davamlı) istifadə etmək zərurəti ortaya çıxır. Gördüyümüz kimi, kosmonavtika və aviasiyada istifadə edilən materiallar istiyədavamlı, yüngül və digər xarakteristikalara malik olmalıdırlar. Bu isə yalnız nanotexnologiya ilə bağlıdır və onun inkişafı ilə həyata keçə bilər.

1.2. Nanotexnologiyanın inkişaf xronologiyası, imkanları və əsas quruluşları

Yunan filosofu Demokriti "nanotexnologiyanın babası" adlandırsaq, səhv etmərik. 2400 il bundan əvvəl o, maddənin ən kiçik hissəciyini təsvir etmək üçün ilk dəfə "atom" sözündən istifadə etmişdir.

1905-ci il. İsveç alimi Albert Eynşteyn öz elmi işlərində şəkər molekulu ölçüsünün 1 nanometr olduğunu qeyd etmişdir.

1931-ci il. Alman fizikləri Maks Knoll və Ernest Ruska tərəfindən elektron mikroskopu yaradılmış və bununla da ilk dəfə olaraq nanoobyektlərin tədqiqinə başlanılmışdır.

Nobel mükafatı laureatı amerikalı fizik Riçard F.Feynman **1959-cu** ildə *"Aşağıda çoxlu yer var"* başlığı altında mühazirəsi ilə nanotexnologiyanın əsasını qoymuşdur. Bu mühazirədə ilk dəfə qeyd edilmişdir ki, insan bir-bir lazımı atom üzərində manipulyasiya etməklə, istədiyi kimi onu düzəldər və bununla da yeni maddələr yarada bilər. O vaxtlar Riçard F.Feynmanın sözlərinə fantastika kimi baxırdılar. Bu sahəyə marağı artırmaq üçün Feynman, sancağın ucunda kitabın bir səhifəsini yazan şəxsə 1000 dollar priz verəcəyini vəd etmişdir. Buna ilk dəfə 1964-cü

ildə nail oldular.

1968-ci il. Amerikanın elmi Bell kompaniyasının əməkdaşları Albert Ço və Con Artur səthin nanoemalının nəzəri əsaslarını vermişlər.

1974-cü ildə yapon fiziki Nario Taniquçi elmə "*nanotexnika*" sözünü gətirmiş və təklif etmişdir ki, 1 mikrondan kiçik ölçülü bütün mexanizmlər belə adlandırılınsın.

1981-ci il. Alman fizikləri Gerd Binniq və Genrix Rorer skandici tunnel mikroskopunu yaratmış və yalnız bundan 4 il sonra onlar Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

1985-ci il. Amerika fizikləri Robert Kerl, Xerold Krotov və Riçard Smolli tərəfindən yeni texnologiya yaradılmış və bu texnologiya əsasında 1 nanometr ölçülü cisimləri dəqiq ölçmək mümkün olmuşdur.

1986-ci il. Atom-qüvvət mikroskopu yaradılmışdı. Bundan başqa 1986-cı ildə Erik K.Dreksler özünün məlum "*Yaradıcı Maşınlar*" kitabında "molekulyar maşınlar" yaradılması fikrini irəli sürmüş və nanotexnologiyanın inkişafı ilə bağlı qeyri-adi imkanlar haqqında söhbət açmışdır. Drekslerin təsəvvür etdiyi qurğu hər birimizə məlum bioloji hüceyrənin ölçülərindən qat-qat kiçikdir.

1989-cu il. İBM kompaniyasının əməkdaşı Donald Eyqler ksenon atomları ilə öz firmasının adını yaza bilmişdir.

1998-ci ildə holland fiziki Sez Dekker nanotranzistor yaratmışdır.

Biz çox qısa şəkildə nanotexnologiyanın tarixini xronoloji şəkildə sizlərə çatdırdıq. Lakin nanotexnologiyanın inkişafına bir çox digər amillərin də təsiri olmuşdur. Belə ki, 1980-cı ildən başlayaraq tranzistor və lazer qurğularının hazırlanmasında tez-tez qalınlığı 10 nm olan süni nazik lövhələrdən istifadə edilməyə başlandı ki, bu da yüksək texniki xarakteristikalara malik texnika istehsalı deməkdir.

Aşağıdakı cədvəldə nanotexnologiya sahəsində əldə edilmiş əsas nailiyyətlər xronoloji ardıcılıqla verilmişdir.

II	ƏSAS NAILİYYƏTLƏR
1928	Yaxın sahəli skanedici optik mikroskopun prinsipial sxemi verilmişdir
1932	İlk işıq buraxan elektron mikroskopu yaradılmışdır
1938	İlk skanedici elektron mikroskopu yaradılmışdır
1959	Riçard F.Feynman (ABŞ) bir-bir atomlarla «yığılma» üsulu ilə maddə və obyektlərin yaradılması ideyasını irəli sürmüşdür
1972	Yaxın sahəli mikroskop prinsipi ilə işləyən real qurğu yaradılmışdır
1975	Nəzəri yolla kvant naqilləri və kvant nöqtələrinin varlığı əsaslandırılmışdır
1981	Skanedici tunnel mikroskopu yaradılmışdır
1985	Yüksək mütəhərriklə malik ilk daşıyıcı sahə tranzistoru yaradılmışdır. Kimyaçılar ilk füllerenləri sintez yolu ilə almışlar
1986	Erik K.Dreksler (ABŞ) «molekulyar maşın» yaratmaq konsepsiyasını irəli sürmüşdür
1991	Yaponiyada «Atom texnologiyası» adlı proyektin reallaşmasına başlanılmışdır. İlk karbon nanoboruları yaradılmışdır.
1998	Otaq temperaturunda işləyən və 128 meqabit yaddaşa malik ilk yaddaş qurğusu yaradılmışdır
2000	ABŞ Milli Nanotexnoloji Təşəbbüs təşkilatı proqramı öz fəaliyyətinə başlamışdır

Nanotexnologiya sahəsində yapon tədqiqatçılarının əldə etdikləri nailiyyətlər dünyada ən yüksək göstəriciyə malikdir. Bu göstəricidə birincilik uğrunda bir çox dövlətlər arasında rəqabət gedir və aparılan tədqiqatlar, əsasən, informatika texnologiyası və biologiya elmində əldə ediləcək nailiyyətlərə yönəldilmişdir. 1990-cı ildə "İnsan Genomu" adlı beynəlxalq proyektin reallaşması yolunda aparılan tədqiqatlar nəticəsində genetik informasiyanı oxumaq üçün 3 milyard nukleotid qalıqlığının ardıcılığı təyin edilmiş, bununla da biologiyada və tibbdə yüksək sıçrayış baş vermişdir. "İnsan Genomu" proyektini 2000-ci ildə başa çatmışdır. Beləliklə, insan orqanizminə məxsus genetik informasiya alimlər tərəfindən oxunmuş və yeni dərman preparatlarının istehsalına başlanılmışdır.

Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar bizi o qənaətə gətirir ki, XXI əsrdə buraxılan dərman preparatları fərdi şəkildə, yəni hər bir xəstənin genetik informasiyasına uyğun hazırlanacaq və xəstəliyə maksimum qalib gəlmək imkanına malik olacaq. Belə müalicə artıq "şəxsi terapiya" və ya "sifarişlə müalicə" adlarını almışdır. İnsan genomundan sonra aparılan tədqiqatlar zülalların molekulyar quruluşunun öyrənilməsi istiqamətində gedəcək, başqa sözlə desək, onların canlı orqanizmdə funksiya xüsusiyyətləri, qarşılıqlı təsir mexanizmləri öyrəniləcək. Bu işə bütövlükdə nanoelm deməkdir. Yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək nanoelmə aşağıdakı tərif vermək olar:

Nanoelm – fənnlərarası və ya fənnləri bir-biri ilə əlaqələndirən elmi istiqamətdir; bir neçə nanometr tərtibində baş verən proseslərin və obyektlərin fiziki-kimyəvi xassələrini fundamental şəkildə öyrənir.

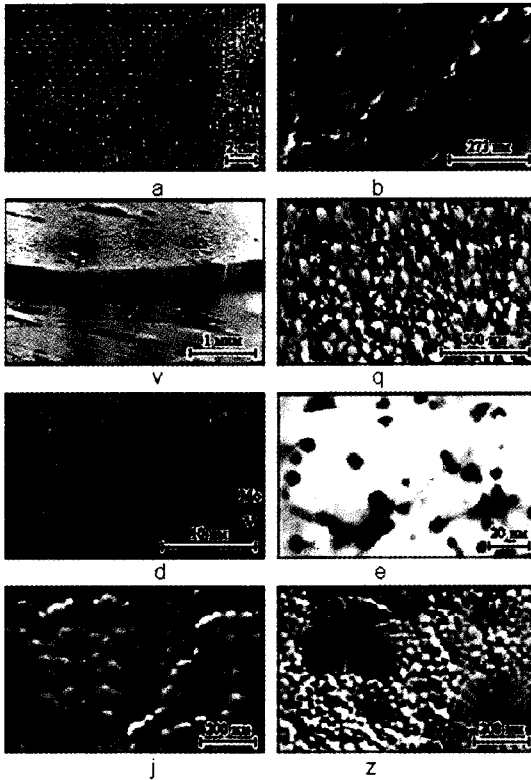
Nano tərtibində olan materiallar özünəməxsus xassələrə malikdirlər və bu xassələr onların quruluşları ilə sıx bağlıdır. Ona görə də nanomaterialların quruluşlarının öyrənilməsi ən vacib məsələlərdən biridir. Q. Qleyterin təsnifatından istifadə edərək qeyri-polimer nanomaterialların əsas tiplərinin quruluşlarını əlamətlərinə görə ayırmağa cəhd göstərək (cədvəl 1.1).

Cədvəl 1.1

Nanomaterialların təsnifatı

Forma	Birfazlı tərkib	Çox fazlı tərkib		
		Statistik paylanma		Matris paylanması
		İdentik sərhədli	Qeyri-identik sərhədli	
Təbəqəli				
Sütunlu				
Müxtəlif oxlu				

Formasına görə nanomateriallar təbəqəli, sütunlu və müxtəlif oxlu quruluşlara ayrılır. Lakin nanomaterialların real quruluşları qeyd etdiyimiz variantların qarışığından ibarət olduğu üçün, onlar daha çox quruluşa malik ola bilər. Bunlar içərisində ən çox yayılmışları *bir-* və *çoxfazlı matris* və *statistik* obyektlər, sütunlu və çoxlaylı quruluşlardır. Şəkildə nanomaterialların tipik quruluşları təsvir edilmişdir. Bu şəkillər yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik adi işıqburaxan elektron mikroskopu ilə (şəklin **a**, **d** və **z**-si), skanedici elektron mikroskopu ilə (şəklin **b** və **v**-si) və atom-qüvvət mikroskopu ilə (şəklin **q**-si) alınmış, 20.000-

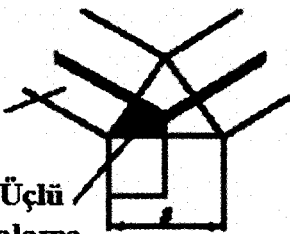


Nanoquruluşların mikrofotosekilləri: a - kompakt Pd; b - kompakt TiN; v - TiN təbəqəsinin sınması; q - TiN təbəqəsinin səthi; d - çox laylı təbəqə (yüksək dərəcədə qəfəs) Mo-V; e - Al-Pb (10%) ərintisinin qızmış maye halı; j, z - Fe-Si ərintisinin uyğun olaraq, maye halından qızdırılmış torşekilli və dendritno-torşekilli quruluşu.

3.500.000 dəfə böyüdülmüşdür. Şəklin **b** və **d**-si sütünlu və təbəqəli quruluşlara, şəklin **a** və **q**-si birfazlı quruluşlara, şəklin **d**, **e**, **z**-si isə çoxfazlı quruluşlara uyğundur.

Dənəarası sərhad

Üçlü calama



Ümumiyyətlə, nanomaterial quruluşlar üçün xarakterik əlamət çoxlu səth ayrılımlarıdır (dənələrarası sərhad və 3 dənə xətlərinin görüşməsi ilə əmələ gələn üçlü calama). Şəkildə tetraedrik dodekaedr görünüşlü dənəcikdə üçlü calamanın əmələgəlmə sxemi göstərilmişdir.

Bu deyilənləri daha aydın təsəvvür etmək və başa düşmək üçün bərk cisimlər fizikasını yada salmaq yerinə düşər.

BƏRK CİSİMLƏR FİZİKASINA GİRİŞ

2.1. Atomar quruluş haqqında məlumat

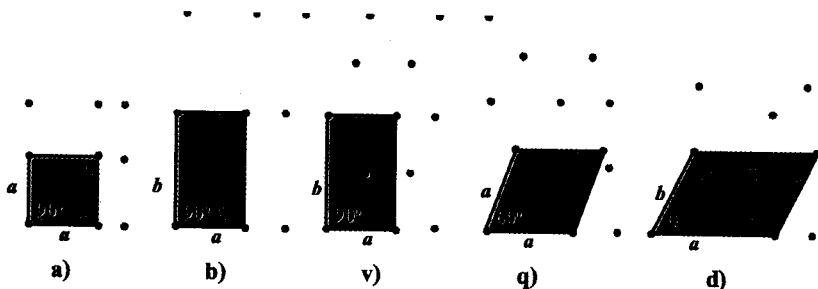
Ölçü effektləri. Bərk cisimlərin bir çox xüsusiyyətləri onun məxsusi ölçülərindən asılıdır. Fizikanın mexanika, elektromaqnetizm, optika və s. bölmələrində, əsasən, ölçüləri millimetrlə kilometr arasında yerləşən cisimlər öyrənilir. Belə cisimlərin xassələri, məsələn, mexanikada sıxlıq və Yunq modulu, elektromaqnetizmdə elektrik gərginliyi, optikada dielektrik nüfuzluğu və s. ortalanmış xarakteristikalara malik olur. Lakin hesablamalar mikron və ya nanometr diapazonunda aparıldıqda, cisimlərin bir çox xassələri – mexaniki, seqnetoelektrik və ferromaqnit xassələri dəyişir. Bu bölməni yazmaqda məqsəd $1\div 100$ nm ölçülü bərk cisimlərin xarakteristikalarını nəzərdən keçirməkdir. Bundan ötrü isə mütləq makroskopik səviyyədəki cisimlərin xassələrini də bilmək lazımdır.

Bir çox nanoquruluşlar 4-cü qrup elementləri Si və Ge-dən, yarımkeçirici birləşmələr isə $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (məsələn GaAs) və ya $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ (CdS)-dən hazırlanırlar. Yarımkeçiricilərin iri ölçülü xassələrinin nanoquruluşlarda dəyişməsi məhz bu birləşmələr üzərində nəzərdən keçiriləcək. I, II... VI və s. Rum rəqəmləri dövrü sistemdə elementin aid olduğu sütunu göstərir.

Kristal qəfəs. Böyük ölçülü cisimlərin əksəriyyətinin atomları nizamlı şəkildə yerləşmiş kristallik quruluşa malikdir. Onlarda uzaq düzüm özünü biruzə verir. Bu o deməkdir ki, atomların nizamlanmış düzülüşü çox kiçik ölçü intervalında deyil, cismin uzaq nöqtələrində də saxlanılır. Amorf cisimlərdə, məsələn şüşə və mumda, həmçinin, mayelərdə kristallardan fərqli olaraq, yaxın nizamlı quruluş üstünlük təşkil edir. Qazlarda isə nə yaxın, nə də uzaq düzülüş anlayışı yoxdur.

Şəkil 2-də ikiölçülü halda 5 mümkün hal təsvir edilmişdir:

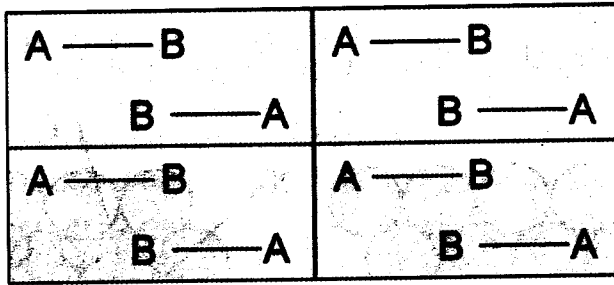
(a) kvadrat, (b) sadə düzbucaqlı, (v) mərkəzləşmiş düzbucaqlı, (q) heksoqonal və (d) çəpbucaqlı. Bunlara Brave qəfəsləri deyirlər. Ümumi və ya çəpbucaqlı Brave qəfəslərində a və b qəfəs sabitləri bir-birinə bərabər deyil və onlar arasında əmələ gələn 4 bucaq istənilən qiymət ala bilər. Perpendikulyar halda, yəni $\varphi=90^\circ$ olduqda, düzbucaqlı tip qəfəs alınır. $\varphi=60^\circ$ və $a=b$ olduqda isə, qəfəs bərabəryanlı üçbucaqlardan ibarət heksoqonal olur. Hər bir qəfəsin özünəməxsus elementar özəyi var və bu elementar özək müstəvidə təkrarlanaraq qəfəs əmələ gətirir. Bu deyilənlərdən aydın olur ki, ***kristallik quruluş atom və molekulların nizamlı sistemindən ibarət olan qəfəsdir.***



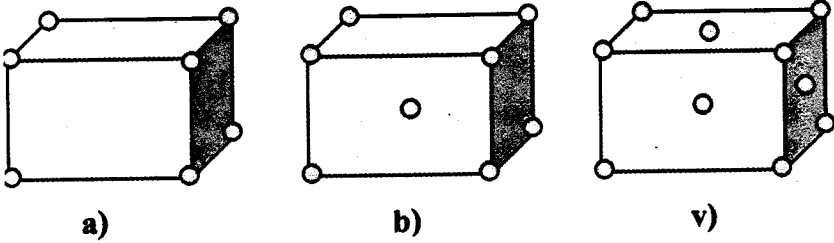
Şəkil 2. İkiölcü hal üçün elementar özəkləri göstərilmiş beş Brave qəfəsləri: a) kvadrat, b) sadə düzbucaqlı, v) mərkəzləşmiş düzbucaqlı, q) heksoqonal, d) çəpbucaqlı

Aşağıdakı şəkildə elementar özəyində iki A-B molekulu olan sadə düzbucaqlı qəfəs üzərində qurulmuş ikiölcü kristallik quruluş təsvir edilmişdir. Burada bir elementar özək bütün qəfəsi təyin edir (şəkil 3).

Şəkil 4-də isə üçölcü halda qəfəsin mümkün olduğu bütün hallar göstərilmişdir. Bu zaman qəfəs 3 parametrlə (a , b , s) və bunlar arasındakı 3 bucaqla təyin edilir. Burada 14 Brave qəfəsinin yaranması mümkündür: qəfəs sabitlərinin və 3 bucağın bir-birindən fərqli olan vəziyyətindən, qəfəs sabitlərinin bir-birinə bərabər və bucaqların düzbucaqlı olan vəziyyətinə qədər.



Şəkil 3. Elementar özəyində iki ikiatomlu molekulu olan sadə düzbucaqlı qəfəsin ikiölçülü kristallik quruluşu



Şəkil 4. Üç kubik Brave qəfəsinin elementar özəkləri:
a) sadə, b) həcmə mərkəzləşmiş, v) yan səthlərə mərkəzləşmiş.

Üçölçülü halda, sıx qablaşma vəziyyətində belə, dənələr (kürəciklər) arasında boş fəza qaldığının və həmin fəzada kiçik-ölçülü atomların yerləşə bilməsinin şahidi olur (şəkil 5). X hərfi ilə işarə olunmuş nöqtə **oktaedrik mövqe** adlanır və o, özündən aşağıda və yuxarıda yerləşən 3 kürədən eyni məsafədə yerləşir. Bu vəziyyətdə yerləşən atom 6 koordinat ədədinə malikdir. Oktaedrik vəziyyətin a_{okt} radiusu

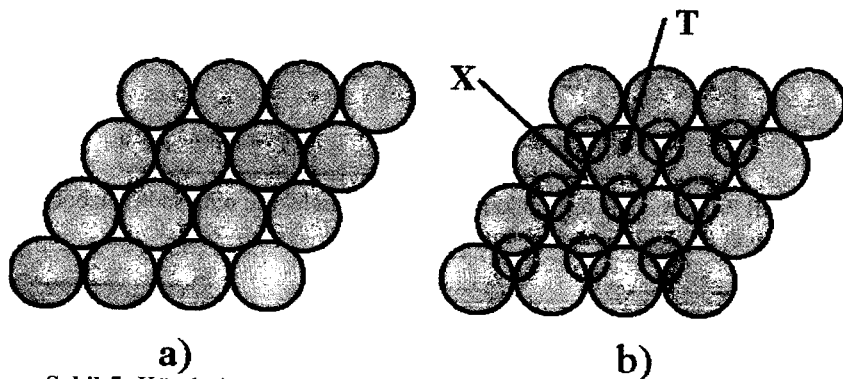
$$a_{okt} = \frac{1}{4}(2 - \sqrt{2})a = (\sqrt{2} - 1)a_0 = 0,41421a_0 \quad (2.1)$$

Burada a - qəfəs sabiti, a_0 - kürələrin radiusudur. Şəkilə T hərfi ilə işarə edilmiş kiçik ölçülü aralıqlar isə **tetraedrik mövqe** adlanır. Bu halda atomun koordinat ədədi 4-ə, onun radiusu

$$a_r = \frac{1}{4}(\sqrt{3} - \sqrt{2})a = \left(\left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} - 1 \right) a_0 = 0,2247a_0 \quad (2.2)$$

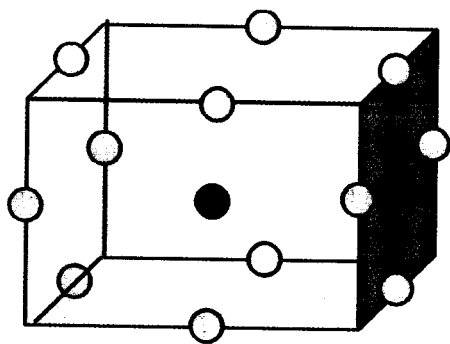
olur.

(2.2) düsturundan görürük ki, tetraedrik vəziyyətdə atomun radiusu oktaedrik vəziyyətdəki radiusundan kiçikdir.



Tetraedrik mövqələr həmişə quruluşda kürələrdən 2 dəfə çox olur. Bir çox ikiatomlu oksid və sulfidlərdə oksigen anionları və ya kükürd qəfəsin təpələrində və mərkəzində, metal kationlar isə oktaedrik mövqedə olur. Burada anion rolunu mənfi ion (məsələn, Cl^-), kation rolunu müsbət ion (məsələn, Na^+) oynayır.

Bir çox metalların (Ag, Al, Au, Co, Cu, Pb, Pt və Rh) sıx qablaşdırılması ilə alınmış qəfəsin kristal quruluşu aşağıdakı kimi. Göründüyü kimi bu halda hər bir atom (şəkil 6-da qara nöqtə) 12 atomla qonşudur.



Şəkil 6. 12 qonşu atomdan ibarət mərkəzi atom ətrafında (qara rəngli) qurulmuş yan səthlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsin elementar mövqeyi

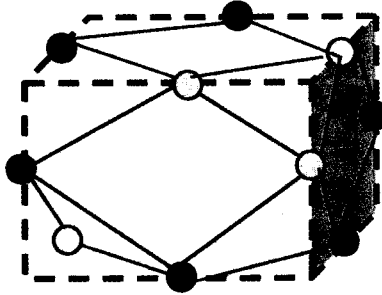
Belə qəfəs tipli nanohissəciyin nəzəri mövcud olması üçün, onun ən azı 13 atomdan ibarət olması vacibdir. Şəkil 7-də atomları bir-biri ilə birləşdirməklə ən kiçik həcmə malik 14 hissədən ibarət digər qəfəs tipini almış oluruq. Bu qəfəsi 1998-ci ildə Suqaml və Koizumi *kuboktaedr* adlandırmışlar. 14 hissəli bu qəfəs 6 kvadratdan və 8 bərabəryanlı üçbucaqdan ibarətdir. Əgər hissəciyə bir səviyyə artırısaq, yəni 13-atomun üzərinə daha 42 atom əlavə etsək, 55 atomdan ibarət dekatessaraedrik forma almış olarıq. Bu hissəciyə səviyyələr əlavə etməklə daha böyük nanohissəciklər almaq olar. Onlar atomlarının sayı $N=1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ olan "*sehrli ədədlər*" toplusundan ibarət klasterlər yaradacaqlar (cədvəl 2.1). n səviyyədən ibarət nanohissəciklərdə N atomların sayı

$$N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3] \quad (2.3)$$

düsturu ilə, səthin üzərində yerləşən atomların sayı isə

$$N_{\text{seth}} = 10n^2 - 20n + 12 \quad (2.4)$$

düsturu ilə hesablanır.



Şəkil 7.14 hissədən ibarət 13 atomlu yan səthlərə mərkəzləşmiş nanohissəcik.

Cədvəl 2.1-də n -nin hər bir qiymətinə uyğun səthdə yerləşə bilən atomların sayının onun nanohissəcikdəki atomlarının ümumi sayına görə faizi və həmçinin, $(2n-1)d$ düsturu ilə hesablanmış (burada $d = a\sqrt{2}$ – yaxın qonşular arasındakı məsafə, a - qəfəs sabitidir) nanohissəciyin diametri verilmişdir.

Təmiz metallardan ibarət (məsələn, Au_{55}) nanohissəciklər reaksiyaqabiliyyətli olsalar da, onların yaşama müddəti çox azdır. Klaster atomları arasına və onun səthinə atom qrupları əlavə etməklə onları liqandlarla stabilləşdirmək olar. Au_{55} nanohissəciyi diametri $\sim 1,4$ nm olan $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ liqandstabilləşmə şəklində öyrənilmişdir (burada PPh_3 üzvi qrupdur).

Söhbət açdığımız "sehrli ədədlər"i ona görə quruluş ədədləri adlandırırlar ki, onlar həcmnin minimal, nanohissəciklər sıxlığının isə maksimal qiymətində sferik sıx qablaşmış quruluş əmələ gəlməsində iştirak edirlər. Lakin bu sehrli ədədlərin nanohissəcik atomlarının elektron quruluşları ilə heç bir əlaqəsi yoxdur.

Cədvəl 2.1

Yan səthlərə mərkəzləşmiş kubik quruluşlu metal və ya nadir qazlardan ibarət nanohissəciklərin atomlarının sayı (quruluş sehrli ədədləri)

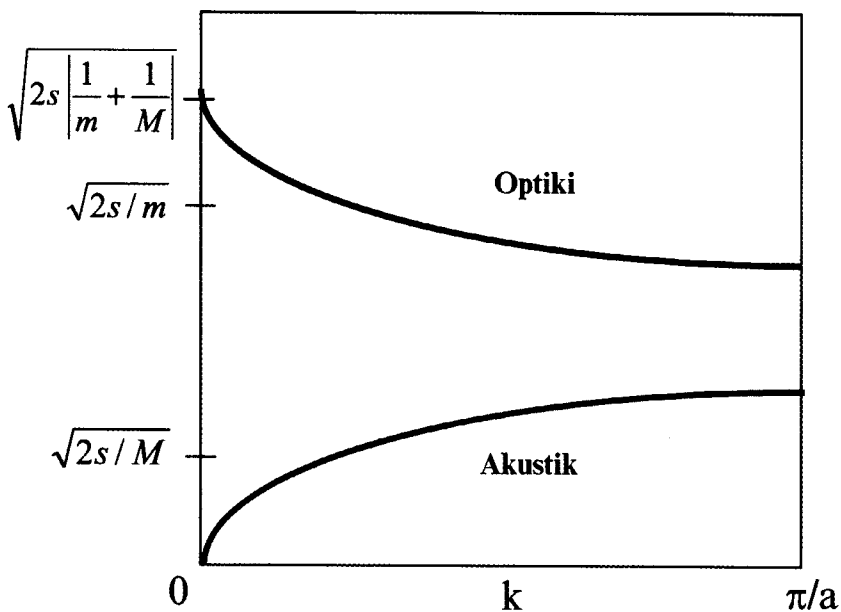
Örtüyün nömrəsi	Diametr	Yan səthlərə mərkəzləşmiş nanohissəcikdə atomların sayı		
		Cəmi	Səth üzərində	Səth üzərində %
1	1d	1	1	100
2	3d	13	12	92,3
3	5d	55	42	76,4
4	7d	147	92	62,6
5	9d	309	162	52,4
6	11d	561	252	44,9
7	13d	923	362	39,2
8	15d	1415	492	34,8
9	17d	2057	642	31,2
10	19d	2869	812	28,3
11	21d	3871	1002	25,9
12	23d	5083	1212	23,8
25	49d	$4,09 \times 10^4$	$5,76 \times 10^3$	11,7
50	99d	$4,04 \times 10^5$	$2,40 \times 10^4$	5,9
75	149d	$1,38 \times 10^6$	$5,48 \times 10^4$	4,0
100	199d	$3,28 \times 10^6$	$9,80 \times 10^4$	3,0

Qəfəsin rəqsləri. Nəzərdən keçirdiyimiz bütün hallarda, hesab edirdik ki, atomlar qəfəsin müəyyən olunmuş yerlərində hərəkətsiz yerləşiblər. Lakin əslində isə bu belə deyildir. Bərk cisimlər fizikası kursundan bilirik ki, atomlar öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında daim hərəkət edirlər. Bu fluktuasiyalar qəfəsin istilik rəqsləri ilə bağlı olduğu üçün, temperaturu yüksəltməklə rəqsləri daha intensiv etmək olar. Atomlar bir-biri ilə bu və ya digər rabitə vasitəsilə bağlı olduğu üçün bir atomun yerdəyişməsi digərlərinin də yerdəyişməsinə səbəb olacaq. Nəticədə bütün atomlar rəqs edəcək və bu rəqsi hərəkət bütün kristal boyu yayılacaq. Hər qəfəs tipi özünəməxsus rəqs tezliyinə malikdir və bu "normal moda" adlandırılır. Qəfəsin kollektiv rəqsi hərəkəti normal modaların kombinasiyası və ya superpozisiyasıdır. İkiatomlu qəfəsdə (məsələn, GaAs) ağır və yüngül atomlar akustik adlanan kiçiktezlikli modalarda bir-biri ilə eyni fazada, optik adlanan yüksək tezlikli modalarda isə əks fazalarda rəqs edirlər. Sadə bir modeli nəzərdən keçirək. Fərz edək ki, böyük (M) və kiçik (m) kütləli atomlar zəncir ilə aşağıdakı kimi bir-birinə bağlanmışlar:

$$\sim M \sim m \sim M \sim m \sim M \sim$$

Zəncirin hər hansı bir halqası x məsafəsi qədər sıxılrsa və ya dartılrsa qonşu kütlələrə $C\Delta x$ qüvvəsi təsir edəcək. Burada C – halqanın sərtliyi adlanır. Halqalar ardıcıl olaraq dartılıb-sıxıldıqda burada uzununa rəqsi moda baş verəcək. Hər bir normal moda, bildiyimiz kimi, ω tezliyi ilə $k=2\pi/\lambda$ dalğa ədədi ilə və $E = \hbar\omega$ enerjisi ilə xarakterizə olunur. Bundan başqa, eninə normal modalar da mövcuddur. Eninə normal modalarda atomlar bağlı olduqları rabitəyə perpendikulyar istiqamətdə rəqsi hərəkət edir. Şəkil 8-də akustik kiçiktezlikli və optik yüksək tezlikli uzununa modlu rəqslərin ω tezliyinin k -dan asılılığı göstərilmişdir.

Qrafikdən görürük ki, akustik tezlik k -nın artması ilə artır, optik tezlik isə, əksinə, azalır. Bu 2 xəttin tezliklərinin kənar hədləri, uyğun olaraq, $(2C/M)^{1/2}$ və $(2C/m)^{1/2}$ bərabərdir. Burada $k_{\max} = \pi/a$, $a - M$ və m atomları arasında tarazlıq məsafəsidir. Optiki rəqsə uyğun xətt infraqırmızı diapazonda yerləşir və onun tezliyi $10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$ hs arasındadır. Akustik xətt isə daha kiçik diapazondadır. Üçölçülü halda vəziyyət daha mürəkkəb xarakter daşıyır. Burada akustik eninə, akustik uzununa, optik eninə və optik uzununa xətlər nəzərdən keçirilməlidir.



Şəkil 8. Akustik kiçiktezlikli və optik yüksək tezlikli uzununa modlu rəqslərin ω tezliyinin k -dan asılılıq qrafiki.

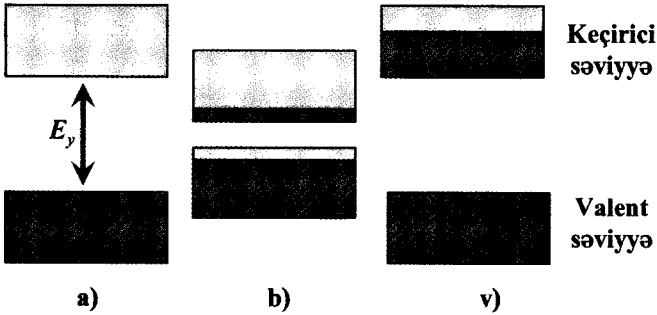
Molekuldakı atomlar da istilik hərəkətində iştirak edir. N atomdan ibarət molekul $3N-6$ sərbəstlik dərəcəsinə malik olur. Konkret molekul qrupları, məsələn, hidrosil - OH, amin - NH₂, nitro - NO₂ xarakterik normal modlara malik olduqları üçün, onların bu və ya digər molekulda olmalarını əvvəlcədən söyləmək olar.

2.2. Dielektriklər, yarımkəçiricilər və keçiricilərdə enerji səviyyələrinin quruluşları

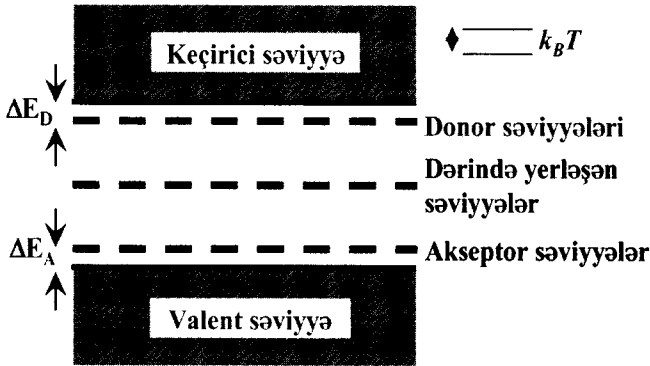
Atomları bir-birinə bağladıqda və bərk cisim yaratdıqda ayrı-ayrı atomların enerji səviyyələri genişlənir və onlar arasında yarıqlar əmələ gəlir. Burada yalnız hər hansı bir səviyyə daxilində yerləşən elektronların enerjilərindən söhbət gedə bilər, səviyyələrarası yarıqda isə elektronlar, ümumiyyətlə, enerjiyə malik olmurlar. Atomların daxili elektron səviyyələrinin ən aşağıda yerləşəni nazik olmaqla yanaşı, elektronlarla tam dolu olur. Ona görə də bu səviyyələr materialın elektron xassələrinə əslə təsir etmir. Kristalın əmələ gəlməsində iştirak edən xarici və ya valent elektronlar valent səviyyədə yerləşirlər. Dielektriklərdə valent səviyyə elektronlarla tam dolu olur. Orada olan elektronlar kimyəvi rəbitə ilə fiksə edildiyi üçün, səviyyə daxilində hərəkət etmək imkanına malik olmurlar. Material özü dielektrikdir, çünki orada cərəyanı yaradan elektronlar yoxdur. Keçirici səviyyə valent səviyyəsindən qat-qat yuxarıda yerləşir. 9-cu şəklın a -sında keçirici səviyyəyə fluktuasiyalar təsir edə bilmədiyi üçün, o, praktik olaraq boş qalır. Başqa sözlə desək, otaq temperaturunda ($T=300$ K) istilik enerjisi valent səviyyədən keçirici səviyyəyə elektronlar atmaq imkanına malik deyil. Bunu digər aspektdən də söyləmək olar: enerji yarığı E_g -nin qiyməti istilik enerjisi $k_B T$ -dən qat-qat çoxdur (k_B - Bolsman sabitidir).

Yarımkəçiricilərdə isə valent səviyyə ilə keçirici səviyyə arasındakı məsafə dielektriklərlə müqayisədə kiçikdir (şəklın b -si), yəni E_g istilik enerjisi $k_B T$ -yə yaxındır. Otaq temperaturunda istilik enerjisi valent səviyyədən keçirici səviyyəyə elektronlar atmağa bildiyi üçün, elektrik cərəyanı yaranır. Yarımkəçiricilərdə bu elektronların və yaranan cərəyanın az olmasına baxmayaraq, onu nəzərə almamaq olmaz. Ümumi fizika kursundan məlumdur ki, yarımkəçiricilər elektronlarını asanlıqla keçirici səviyyəyə verən donörlerle da, elektronları valent səviyyədən tutaraq, orada müsbət yüklü zərrəciklər (deşiklər) qoyan akseptorlarla da aşqarladıqda, onlarda cərəyan almaq mümkündür. Belə donör və

akseptorların enerji səviyyələri qadağan olunmuş səviyyənin daxilində yerləşir. (şəkil 10)



Şəkil 9. a) dielektriklərdə, b) yarımqeçiricidə, v) keçiricidə enerji səviyyələri. Elektronların olduğu hissə ştrixlənməmişdir.



Şəkil 10. Yarımqeçiricinin qadağan olunmuş hissəsində lokal səviyyələrinin enerji sxemi

Birinci halda n-tip keçiricilik (burada cərəyanı mənfi yüklü zərrəciklər - elektronlar yaradır), ikinci halda isə p-tip keçiricilik yaranır (burada cərəyanı müsbət yüklü zərrəciklər - deşiklər yaradır). Yarımqeçiricilərin bu qarışıqlarının da keçiriciliyi temperaturdan asılı olur.

Keçiricilər – valent və keçirici səviyyələri cərəyan yaradan elektronlarla dolu olan materiallara deyilir. Metalların kristal qəfəsin təpələrində yerləşən müsbət yüklü ionları asanlıqla öz elektronlarını keçirici səviyyəyə ötürə bilirlər. Lakin real kristallarda səviyyələrin quruluşu bizim söylədiyimizdən daha mürəkkəbdir.

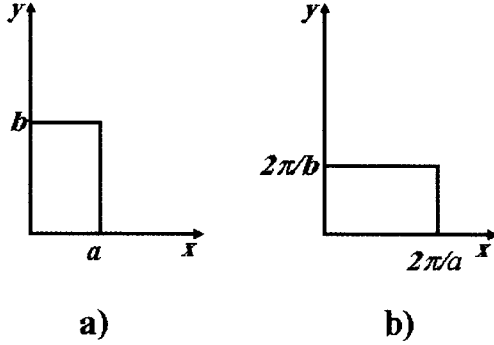
kəb xarakterlidir. Bu haqda biz sonra məlumat verəcəyik.

Keçiricilərdə keçirici elektronların hərəkətini öyrənmək üçün riyaziyyatda **ikiölçülü fəza** və ya **koordinat fəzası** adlandırılan fəzadan istifadə etmək lazımdır.

$f=\omega/2\pi$ tezliyi, λ dalğa uzunluğu və dalğanın v sürəti arasında $\lambda f=v$ asılılığı var. Dalğa ədədi $k=2\pi/\lambda$ -dan istifadə etsək, $f=(k/2\pi)v$ alarıq. Elastik dalğalarda, $p=mv$ impulsunu $p=(h/2\pi)k$ kimi də yazmaq olar (h -Plank sabitidir). Adətən $h=h/2\pi$ -dən də istifadə edilir. Onda $p=hk$ olacaq. Beləliklə, sadə halda p k -ilə düz mütənasib, k isə λ -dan tərs mütənasib asılıdır. Elektronların hərəkətini təsvir etmək üçün **k -fəzası** adlandırılan əks fəza anlayışını daxil edək.

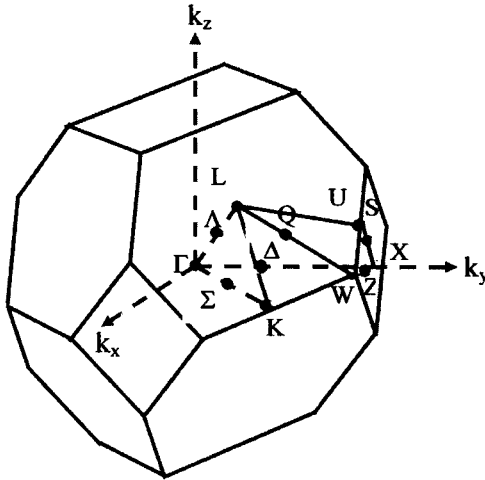
Əgər birölçülü kristalın qəfəs sabiti a , uzunluğu $L=10a$ olsa, atomlar, koordinatları $0, a, 2a, \dots, 10a=L$ olan düz xətt üzərində yerləşəcək. k -nın qiyməti isə bu koordinatlara uyğun olaraq $2\pi/L, 4\pi/L, \dots, 20\pi/L=2\pi/a$ olacaq. Buradan alınır ki, k -nın ən kiçik qiyməti $2\pi/L$, ən böyük qiyməti isə $2\pi/a$ -dır. Birölçülü koordinat fəzasında elementar özəyin uzunluğu a , Brillüen səviyyəsinin qiyməti isə $2\pi/a$ -ya bərabərdir. Brillüen səviyyəsində elektronların yeri $k=2\pi n/L$ -lə təyin edilir. $N=1,2, \dots, 10$ qiymətləri alındıqda Brillüen səviyyəsinin sərhəddində ($n=100$ olduqda) $k=2\pi/a$ olacaq. Koordinatları x və y , qəfəs sabitləri a və b olan sadə düzbucaqlı qəfəsdə əks fəza ikiölçülü olub, k_x, k_y dalğa ədədlərinə malikdir. Bu ikiölçülü əks fəzada Brillüen səviyyəsinin uzunluğu $2\pi/a$, eni $2\pi/b$ olacaq.

Yarımkəçiricilərin elektrik, optik və digər xassələri əks fəzada elektronların dalğa vektoru k ilə necə bağlı olmasından çox asılıdır. Burada üçölçülü kristallar və $A^{III}B^V, A^{IV}B^{VI}$ tip yarımkəçirici birləşmələr nəzərdən keçiriləcək. Onlar kubik quruluşla malik olduqları üçün ($a=b=s$), elektronların k_x, k_y, k_z koordinatlarının əks fəzada hərəkəti Brillüen səviyyəsinin sərhəddində baş verəcək. Aşağıdakı şəkildə bu kubik qəfəsin forması təsvir olunmuş və böyük simmetrik nöqtələr latın və yunan hərfləri ilə göstərilmişdir.



Şəkil 11. x, y ikiölçülü koordinat fəzasında (a) və ona uyğun Brave düzbucaqlı qəfəsinin k_x, k_y əks fəzasının Brillüen səviyyəsində (b) elementar özəyin sxemi.

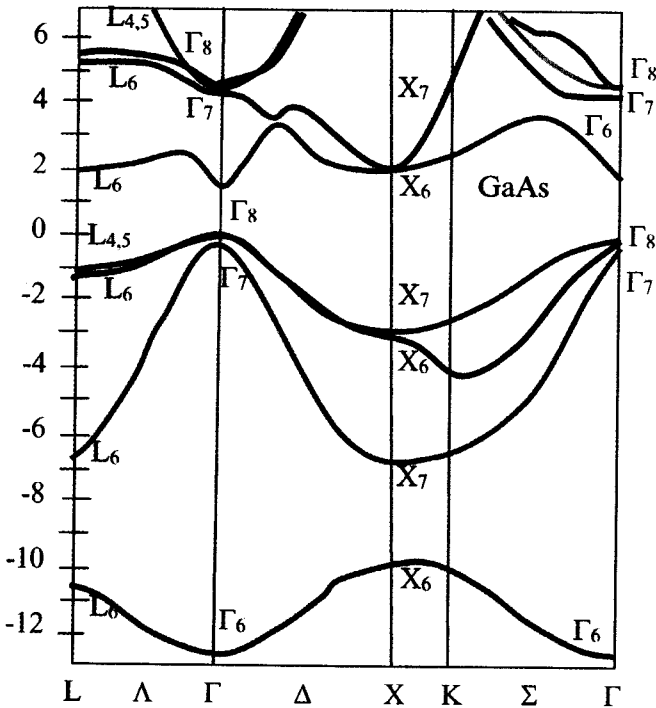
Brillüen səviyyəsində enerji səviyyələri baxılan istiqamətdən çox asılıdır. Şəkində $A^{III}B^V$ (GaAs) yarımkəçiricisinin səviyyə quruluşu verilmiş və enerjinin k -dan asılılığı aşağıdakı istiqamətlər üçün göstərilmişdir: Δ üçün Γ -dən X -ə kimi, Λ üçün Γ -dən L -ə kimi, Σ üçün Γ -dən K -ya və X -dən K -ya kimi. Bu nöqtələr və istiqamətlər Brillüen səviyyələrini göstərən sxemdə aydın qeyd edilənlər (şəkil 12).



Şəkil 12. Brillüen səviyyələri. Yüksək simmetriyanın Γ, K, L, U, W, X nöqtələri və $\Delta, \Lambda, \Sigma, Q, S, Z$ simmetriya oxları göstərilmişdir.

Şəkil 13-də GaAs üçün psevdopotensial üsulu ilə hesablanmış səviyyə quruluşu təsvir edilmişdir. Bu şəkli təhlil etdikdə görürük ki, səviyyəsinin mərkəzi nöqtəsinin müxtəlif istiqamətlərində aydın hiss olunan maksimum və minimumlar var.

Enerji yarığı Γ_8 nöqtəsindən (0 qiymətindən) Γ_6 nöqtəsinə kimi (burada yarığın enerjisi $E_g=135\text{eV}$) yayılır. Γ_8 nöqtəsindən aşağıdakı hissələr valent səviyyəsi, Γ_6 nöqtəsindən yuxarıdakı hissələr isə keçirici səviyyələrdir. Dediklərimizdən alınır ki, Γ_6 nöqtəsi keçirici səviyyənin ən kiçik enerjili nöqtəsi, Γ_8 nöqtəsi isə valent səviyyəsinin ən böyük enerjili nöqtəsi olacaq.



Şəkil 13. GaAs üçün psevdopotensial üsulu ilə hesablanmış səviyyə quruluşu

Temperaturun mütləq qiymətində yarıqdan aşağıda olan bütün səviyyələr elektronlarla tam dolmuş, yuxarıda olanlar isə boş olur. Deməli, 0 K-də cisim izolyatordur. Otaq temperaturun-

da elektronların valent səviyyədən keçirici səviyyəyə keçməsi üçün elektronların həyəcanlanması baş verməlidir. Bu isə yarığın ölçülərindən, yəni lazım olan naziklikdə olmasından asılıdır. Cərəyan yaradan elektronlar məhz *səhra* (təpəcik) adlandırılan keçirici səviyyənin Γ_6 minimumunun üzərində yığılırlar. Bu elektronlar az da olsa cərəyan keçirdikləri üçün, onlar yarımkeçiricilər adlanır.

Effektiv kütlə. Sadə birölçülü modeldə elektronun E keçirici enerjisi k dalğa ədədinin kvadratından aşağıdakı kimi asılıdır:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.9)$$

Bu düsturun birinci tərtib törəməsi bizə sürəti verəcək:

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m^*} = v \quad (2.10)$$

(2.10)-dan bir də törəmə alsaq, yəni (2.9) düsturunun ikinci tərtib törəməsi isə

$$\frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{m^*} \quad (2.11)$$

olacaq, yəni bizə elektronun kütləsindən fərqli kütlə verəcək. Bu kütlə *effektiv kütlə* adlanır və m^* -la işarə olunur. m^* -un k dalğa ədədindən asılılığını şəkildəki əyriləri E -dən k -ya qədər differensiallamaqla da almaq olar. Şəkildəki Γ nöqtəsində keçirici səviyyənin "dibinin" və valent səviyyənin "tavanının" yaxınlığındakı meyilli hissələri (əyriləri) müqayisə etdikdə, görürük ki, meyillilik yuxarı səviyyələrdə aşağı səviyyələrə nisbətən daha çoxdur. Bu isə orada effektiv kütlənin az olmasına dəlalət edir.

Fermi səthləri. Müəyyən edilmişdir ki, 0 K temperaturunda metalda enerji səviyyələri elektronlarla Fermi enerjisi adlanan E_F enerjisinə qədər dolur. Bu enerjiden böyük qiymətə malik səviyyələr boş qalır. Üçölçülü k -fəzasında k_x , k_y , k_z kəmiyyətləri

(burada $\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E_F$) Fermi səthləri adlanan səth əmələ gətirirlər. k_x , k_y , k_z -dən aşağıdakı səthlər dolu, yuxarıdakı səthlər isə boş olur. Fermi səthi cərəyan keçirən keçirici səviyyənin bütün elektronlarını özündə saxlayır. Yaxşı keçiricilərdə (məsələn, mis və gümüş), keçirici elektronların sıxlığı, uyğun olaraq, $8.5 \cdot 10^{22}$ və $5,86 \cdot 10^{22}$ -yə bərabərdir. Digər tərəfdən, yaxşı keçiricinin Fermi səthi bütün Brillüen səviyyəsini doldurmağa qadirdir.

Əgər keçirici səviyyənin minimumu Brillüen səviyyəsinin mərkəzindəki Γ nöqtəsində yerləşərsə, onda kubik simmetriyada bu səth sferik səthə yaxın forma alacaq və bu halda enerjinin dalğa ədədinin kvadratından asılılığını (2.9) düsturuna uyğun şəkildə yüksək dəqiqliklə təyin etmək mümkün olacaq. Beləliklə, k -fəzasında keçirici elektronlarla dolu olan çox da böyük olmayan sferanın maksimum enerjisi aşağıdakı düsturla təyin ediləcək:

$$E_{\max} = E_y + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)_F = E_y + \frac{\hbar^2}{2m^*}k_F^2 \quad (2.12)$$

Bu düstur keçirici səviyyələri Γ nöqtəsində olan yarımkeçiricilər üçün doğru nəticələr almağa imkan verir. Keçirici səviyyələri Γ nöqtəsində olmayan yarımkeçiricilər üçün isə düstur daha da mürəkkəb olur. Bunun geniş şərhinə ehtiyac yoxdur.

2.3. Lokallaşmış hissəciklər və kvazihissəciklər

Xarici elektron örtüyündə 5 elektronu (yəni valent elektronu) olan beşinci qrupun atomları (məsələn, fosfor və ya stibium) silisiuma qarışıq kimi daxil olduqda, onların 4 elektronu silisiumun qonşu atomları ilə valent rabitələrinin yaranmasında iştirak edir. Bir elektron isə zəif rabitə şəklində qalır. Ona görə də bu bir elektronu atom asanlıqla valent səviyyəyə ötürür. Bu atom *donor*, elektron isə *donor elektronu* adlanır. Bu ona görə baş verir ki, donorun enerji səviyyəsi keçirici səviyyənin qadağan olun-

muş hissəsindən çox kiçik məsafədə yerləşir.

Üçüncü qrup atomlarının isə (onların xarici elektron təbəqəsində 3 elektron var) silisiumun qonşu atomları ilə valent rabitə yaranmasında iştirak etmələri üçün, 1 elektronu çatdırır. Belə atomlar akseptor adlanır, çünki onlar rabitənin yaranması üçün özlərinə valent səviyyədən elektron çəkərək onun xarici sərhəddində dəşik qoyurlar. Bu proses ona görə asanlıqla baş verir ki, akseptor atomlarının enerji səviyyəsi valent səviyyənin yuxarı sərhəddinin qadağan olunmuş hissəsindən çox kiçik məsafədə yerləşir. Başqa sözlə desək, donorların ionlaşması və elektronların akseptora əlavə edilməsi üçün lazım olan həyəcanlanma enerjisi, otaq temperaturunda ($T=300\text{ K}$) istilik enerjisindən azdır və ya ona yaxındır (yəni $\Delta E_D - y\theta$), $\Delta E_A < k_B T$. Ona görə də otaq temperaturunda praktik olaraq bütün donorlar müsbət yüklə, bütün akseptorlar isə mənfi yüklə yüklənmişlər.

Donor və akseptorları, əsasən **kiçik mərkəzlər** adlandırırlar. Çünki onlar elektron və ya deşiklər üçün çox da dərin olmayan potensial çuxurlardır və onların həyəcanlanma enerjisi yarığın enindən qat-qat kiçikdir ($\Delta E_A \ll E_v$).

Lakin digər enerji səviyyələri mərkəzləri də mövcuddur. Onlar qadağan olunmuş səviyyənin dərinliyində, çox vaxt isə mərkəzinə yaxın yerləşirlər. Belə ki, $E_s \gg k_B T$ və dərin səviyyələrin enerjiləri çox da kiçik olmadıqları üçün, onlar zəif ionlaşmış olurlar. Dərinə yerləşən səviyyələr qırılmış rabitələrlə və ya mexaniki gərginliklə əlaqədar atomların böyük yerdəyişmələri ilə bağlı defektlərlə yaradılırlar. Sonrakı bölmədə dərinə yerləşən mərkəzlərin optik spektroskopik effektlərin xarakterinə təsiri haqqında geniş söhbət gedəcək.

Mütəhərriklik. Yarımkəçiricilərin digər vacib parametrlərindən biri də mütəhərriklik (μ) və ya dreyf (hər hansı bir təsirin nəticəsində yoldan kənara çıxma) v sürətinin E elektrik sahəsi gərginliyinə münasibətidir ($\mu = v/E$). Bu parametr həm elektronlara, həm də deşiklərə münasibətdə müsbətdir. Elektrik keçiriciliyi σ -nın mütəhərriklikdən asılılığı aşağıdakı düsturla təyin edilir:

$$\sigma = (n e \mu_e + p e \mu_h) \quad (2.14)$$

Burada n və p - uyğun olaraq, elektron və deşiklərin konsentrasiyası, e isə elektronun yüküdür. Mütəhərriklik temperaturdan zəif asılıdır. Lakin keçiriciliyin temperaturdan kəskin asılılığı qatılığın temperaturdan asılılığı ilə təyin edilir. Yarımkəçiricilərdə keçiriciliyin temperatur asılılığına əsas payı təsir edən kütlələr qanunundakı eksponensial ($\exp(-E/2k_B T)$) vuruğu verir:

$$n_i = p_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \eta^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp \frac{-E_g}{2k_B T} \quad (2.15)$$

Burada elektron və deşiklərin n_i və p_i qatılıqları bir-birinə bərabərdir. Çünki n_i elektronlarının keçirici səviyyəyə p_i deşiklərinin isə valent səviyyəyə istilik həyəcanlaşmasının sayı demək olar ki, eynidir, yəni $n_i = p_i$. Düsturdakı m_e və m_h , elektron və deşiklərin effektiv kütlələri törəməsidir. Bu effektiv kütlələr eksitonların xassələrinə kəskin təsir edirlər.

Eksitonlar. Mənfi yüklənmiş adi elektron və müsbət yüklənmiş pozitron adlanan elektron boşluqla bir-birindən r məsafədə yerləşdikdə $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ kulon qüvvəsi ilə bir-birini cəzb edirlər. Burada e elektronun yükü, ϵ_0 isə vakuumin dielektrik nüfuzluğudur. Bu məsələnin kvant-mexaniki izahından alırıq ki, elektron və pozitron *pozitronium* adlanan bağlı sistem əmələ gətirir. Bu sistemin enerji səviyyələri 1913-cü ildə Nils Bor tərəfindən hidrogen atomu üçün tətbiq edilən

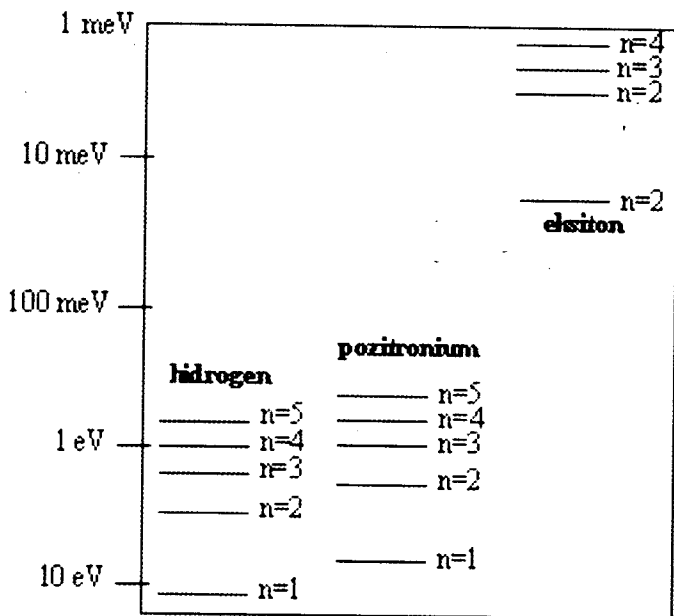
$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = -\frac{6,8}{n^2} eV \quad (2.16)$$

Ridberq düsturu ilə təyin edilir. Burada a_0 -birinci bor orbitalının radiusudur və $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} = 0,0529 nm$ (m_0 - sərbəst elektron və pozitronun kütləsi)

tronun sükunət kütləsidir). Düsturdakı n kvant ədədi isə $n=1, 2, 3, \dots, \infty$ kimi qiymətlər ala bilər. Ən kiçik enerji üçün, yəni əsas halda $n=1$ olduqda, rabitə enerjisi $6,8\text{eV}$ -a (hidrogen atomunun əsas halda enerjisinin yarısına) bərabərdir. Çünki elektron-pozitron bağlı cütü üçün effektiv kütlə hidrogen atomunun elektron-pozitron cütünün effektiv yükünün yarısı tərtibindədir. Şəkil 14-də pozitronun enerji səviyyələri kvant ədədi n -nin funksiyası şəklində verilmişdir. Enerji səviyyələrinin belə yığılmasını çox vaxt Ridberq seriyaları adlandırırlar. Elektron və pozitrona kulon qüvvəsi təsir edə bilmədikdə və hissəciklərin enerjisi yalnız öz kinetik enerjiləri $\frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$ ilə və ya hərəkət enerjiləri ilə təyin

edildikdə, belə sistemin müsbət enerjilərində fasiləsiz spektr alınır (burada v - sürət, $p=mv$ isə impulsdur).

Bərk cisimlərdəki pozitroniuma analogi olaraq yarımkəçiricilərdə eksiton adlanan elektron-deşik cütünü göstərmək olar. Ya-



Şəkil 14. Hidrogen atomunun (solda), pozitroniumun (mərkəzdə) və tipik eksitonun (sağda) Ridberq seriyalarının bir neçə səviyyələri

rımkeçirici üçün elektron keçirici səviyyədə, deşik isə valent səviyyəsində yerləşir. Yarımkəçiricilərdə həm elektronun, həm də deşiyin effektiv m_e və m_h kütlələri sərbəst elektronun m_0 kütləsindən kiçikdir. Ancaq cütlüyün effektiv kütləsi isə $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$. Elektronun effektiv kütləsi deşiyin effektiv kütləsindən kəskin kiçik olduqda ($m_e \ll m_h$), bu düsturu

$$m^* = \frac{m_e}{1 + (m_e / m_h)} \quad (2.17)$$

şəklində yazmaq daha məqsədəuyğundur. Buradan görünür ki, bu halda m^* elektronun kütləsi ilə müqayisə edilən olur. Məsələn, əgər $m_e / m_h = 0,2$ olduqda, $m^* = 0,83 m_e$. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, GaAs yarımkəçiricisi üçün bu tipik haldır. Belə vəziyyətdə eksitonun enerjisi şəkildə göstəriləndiyi kimi aşağıdakı düsturla təyin ediləcək:

$$E_{ex} = \frac{m^* / m_0}{\epsilon^2} \frac{e^2}{4\epsilon\pi_0 a_0 n^2} = \frac{13,6 m^* m_0}{\epsilon^2 n^2} \quad (2.18)$$

Elektron örtüyünün effektiv bor radiusu

$$a_{eff} = \frac{\epsilon / \epsilon_0}{m^* / m_0} a_0 = \frac{0,0529 \epsilon / \epsilon_0}{m^* / m_0} nm \quad (2.19)$$

bərabər olacaq. GaAs üçün məlum qiymətləri (2.17) düsturunda yerinə qoyduqda $E_0 = 4,6$ meV, $a_{eff} = 11,8$ nm alınır. Burada E_0 əsas enerji səviyyəsi adlanır ($n=1$ olduqda). Bu hesablamalar göstərir ki, eksitonun ölçüləri qəfəsin bir neçə parametrlərini təşkil edir. Onun radiusu arsenit qallium (GaAs) tipik nanoquruluşlarla müqayisə ediləcək tərtibindədir. Eksiton hissəcik xassəsinə, kristalda hərəkət etmək bacarığına malik olmaqla yanaşı, xarakterik optik spektrə də malikdir.

Yuxarıda təsvirini yaratdığımız eksitonlar zəif bağlı elektron-deşik cütü olub *Vanye-Motta eksitonları* adlanırlar. Güclü bağlı eksitonlar - *Frenkel eksitonları* adlanır və onlar atom və mole-

kulların uzunömürlü həyəcanlanmış halı ilə müqayisə edilə bilirlər. Bu eksitonlar da mütəhərrikdirlər və qonşu atom və molekullara həyəcanı ötürməklə hərəkət etmək imkanına malikdirlər. Yarımqeçiricilərdə və nanoquruluşlarda rast gəlinən bütün eksitonlar Motta-Vanye eksitonları olduğu üçün, bundan sonra biz ancaq onların üzərində dayanacağıq.

ÖLÇMƏ ÜSULLARI

Bu fəsildə nanomaterialların tədqiqində istifadə olunan bəzi qurğuların təsiri və işləmə prinsipləri izah edilməklə yanaşı, onların imkanları da araşdırılacaq.

3.1. Kristalloqrafiya və nanohissəciklərin ölçülərinin təyini

Nanomaterialların nə olduğunu, başa düşmək üçün, ilk növbədə, onların atom quruluşları haqqında təsəvvürün olması vacibdir. Çünki məhz bu atomlar nanomaterialların yaranmasında "tikinti materialları" rolunu oynayır. Bir çox nanoquruluşlar kristallik xarakter daşıyır, yəni onların atomları qəfəs adlanan sistemdə nizamlı yerləşirlər (2-ci fəslə bax). Elementar özəkdə atomların vəziyyətini verməklə qəfəsin quruluşunu göstərmək olar, yəni qəfəsi yaratmaq üçün fəzada elementar özləri çoxlu sayda təkrarlamaq lazımdır. Şəkil 2-də ikiölçülü halda elementar özlərin dörd kristallik sisteminin sxemləri təsvir olunmuşdur. Bu sistemlərin a , b , γ parametrlərinin qiymətləri 3.1 cədvəlinin ilk 4 sətirində verilib. Müəyyən olunmuşdur ki, nanomaterialların fəza qrupları 17 quruluş tipinin varlığı ilə xarakterizə olunur. Bu o deməkdir ki, ikiölçülü elementar özəkdə atomların yerləşməsinin 17 mümkün yolu mövcuddur. Onların 4 kristallik sistemdə paylanması cədvəl 4-cü sütünündə verilib. Bunlar içərisində ən vacib hal heksaqonal sistemə uyğun gələn eyni atomların səthdə sıx qarlaşması halıdır (şəkil 5, a -da).

Üçölçülü halda bu bir qədər mürəkkəbdir (bunlardan bəzilərini 2-ci fəsildə nəzərdən keçirmişdik). Bildiyimiz kimi, üçölçülü halda qəfəsin 3 sabiti və onlar arasında 3 bucağı olur. Birölçülü, ikiölçülü və üçölçülü halda birlikdə 230 kristallik qrupdan ibarət 7 kristallik sistem mövcuddur. Sistemlərə görə onların paylanması cədvəl 3.1-də aydın təsvir edilib. Kristallik

quruluşun təhlilinin məqsədi simmetriyanı, fəza qrupunu, qəfəs sabitləri və bucaqlarını həmçinin, elementar özəkdə atomların yerini müyyən etməkdir.

Cədvəl 3.1

İkiölçülü və üçölçülü fəzada kristallik sistemlər

Fəzanın ölçüsü	Sistem	Parametrlər	Fəza qruplarının sayı
2	Çəpbucaqlı	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$ və ya ($a = b, \gamma = 90^\circ, 120^\circ$)	2
2	Düzbucaqlı	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$	7
2	Kvadrat	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$	3
2	Heksaqonal	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$	5
3	Üçklinli	$a \neq b \neq s, a \neq b \neq \gamma$	2
3	Birklinli	$a \neq b \neq s, a = 90^\circ \neq \beta$	13
3	Ortorombik	$a \neq b \neq s, a = \beta = \gamma = 90^\circ$	59
3	Tetraqonal	$a = b \neq s, a = \beta = \gamma = 90^\circ$	68
3	Triqonal	$a = b \neq s, a = \beta = \gamma < 120^\circ$	25
3	Heksaqonal	$a = b \neq s, a = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	27
3	Kubik	$a = b \neq s, a = \beta = \gamma = 90^\circ$	36

Nanoobyektlərin bəzi xassələrinin onların kristal quruluşundan asılı olmasına baxmayaraq, bir çox xassələrin, məsələn, kristallik fəallıq və adsorbsiya xarakteristikaları açıq səthin tipindən asılıdır.

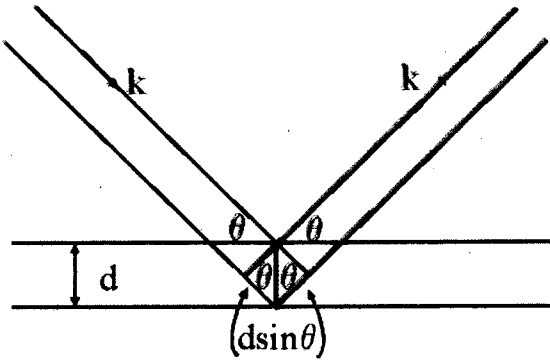
Kristalın quruluşunu və qəfəsdə atomların yerini təyin etmək üçün maddə rentgen şüaları, elektronlar və ya neytronlar ilə şüalandırılır və şüanın difraksiya bucaqları ölçülür. Buna *kristalloqrafiya üsulu* deyilir. Biz, bu üsulu rentgen şüaları misalında nəzərdən keçirəcəyik. Rentgen şüalarının nanometrlə ifadə olunan γ dalğa uzunluğu kiloelektronvoltla verilən onun E enerjisindən asılılığı aşağıdakı kimidir:

$$\lambda = \frac{1,240}{E} \text{ nm} \quad (3.1)$$

Rentgenoqramların - rentgen şüalarının difraksiya şəkillərinin alınması üsullarından birində şüa nümunə üzərinə fiksə olunmuş bucaq altında buraxılır və kristal özü geniş bucaq diapazonunda fırladılır. Hər müəyyən edilən rentgen siqnalları koherent əksolmaya uyğundur. Onlar üçün

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Breq-Vulf şərti ödənilir (şəkil 15). Burada d - əks olunan müstəvilər arasındakı məsafə, θ - əks olunan müstəvi ilə şüa arasındakı bucaq, γ - rentgen şüasının dalğa uzunluğudur. $n=1, 2, 3, \dots$ isə tam ədəddir, əsasən 0, 1 götürülür.

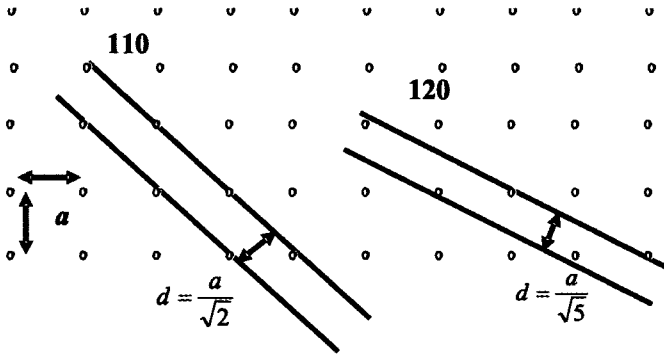


Şəkil 15. d məsafəsi ilə bir-birindən ayrılmış iki paralel müstəviyə θ bucağı altında düşən rentgen şüasının görünüşü

Hər bir kristalloqrafik müstəvi 3 indekslə - h, k, l ilə təsvir olunur. Qonşu kristalloqrafik müstəvilər arasındakı d məsafənin sadə kubik qəfəsin a qəfəs sabitindən asılılığı aşağıdakı düstur-la müəyyən edilir:

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (3.3)$$

Buradan görürük ki, müstəvi indekslərinin qiymətləri nə qədər böyük olsa, difraksiyanın breq bucağı θ -nin də bir o qədər böyük olması müşahidə olunur. Aşağıdakı şəkildə (110) və (120) müstəviləri üçün məsafələr təsvir edilmişdir.



Şəkil 16. İkiölçülü kubik qəfəsdə aralarındakı məsafə d olan səthə perpendikulyar (110) və (120) müstəviləri göstərilmişdir.

(3.3) düsturundan və şəkil 16-dan aydın olur ki, böyük indeksli müstəvilər bir-birinə yaxın yerləşmişlər. (2.3) düsturuna görə onların hesablanmış breq bucaqlarının qiymətinin də böyük olduğunu görürük. Bundan başqa, müxtəlif kristallik müstəvilərdən əks olunan reflekslərin parlaqlığı da kristal indeksləri h, k, l -dən asılıdır. Bəzi müstəvilər üçün əks olunan şüanın amplitudu sıfıra bərabər olur. Parlaqlıqlara görə kristallik qəfəsin tipini müəyyən etmək mümkündür. Məsələn, biratomlu qəfəsdə difraksiya pikləri $h+k+l=n$ şərti ödənilən müstəvilərdə müşahidə olunur.

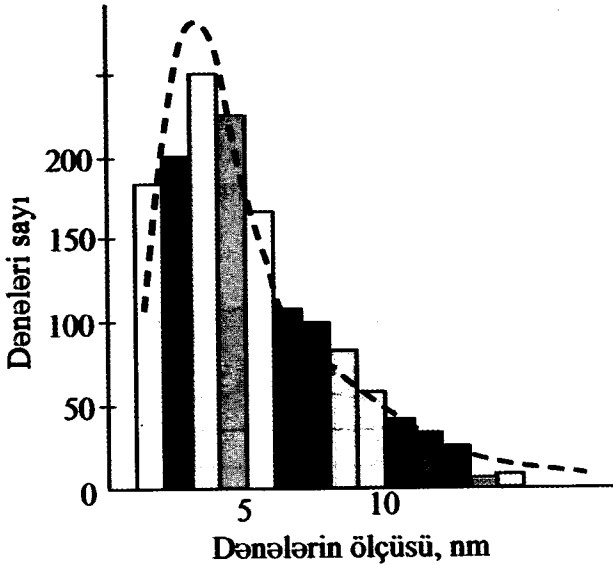
Kristallik quruluş haqqında tam məlumat əldə etmək üçün rentgenoqrammanı yazmaq və nümunəni 3 perpendikulyar oxla nəzərən fırlatmaq lazımdır. Bu, qəfəsin müxtəlif kristallik müstəvilərə görə tam informasiyasını əldə etməyə imkan verir. Sonrakı addımda isə alınan nəticələri oxumaq, yəni atomların elementar özəkdə yerini təyin etmək lazımdır. Bunun üçün riyazi əməliyyatlar aparılır, daha dəqiq desək, Furye çevirmələrindən istifadə edilir. Bu çevrilmələr verilən nümunənin 230 fəza qrupundan hansına daxil olduğunu söyləməyə, qəfəsin a, b, c parametrlərini onlar arasındakı bucaqları tapmağa və həmçinin, atomların elementar özəkdə yerlərini də hesablamağa imkan verir.

Deyilənləri misal üzərində nəzərdən keçirək. Bundan ötrü qaz fazasından kimyəvi çökdürmə yolu ilə alınmış titan nitrid na-

nokristalının rentqenoqrammasından istifadə etməklə rentgen şüalarının difraksiyasına görə quruluşu təyin etməyə cəhd göstərək (şəkil 17-də dənələrin paylanma ölçüləri verilmişdir).

Rentgen difraksiya skanlaşmasının nəticələri şəkil 18-də verilib (xəttlər, onlara uyğun olan kristallik müstəvilərin indeksləri ilə qeyd olunub). Bütün xəttlərin cüt və ya tək indeksli olması faktı qəfəsin tipini müəyyən etməyə kömək edir. Bundan başqa, əgər dənələrin sferik formalı olduğunu qəbul etsək, onda onların (həcmdən asılı) diametrini aşağıdakı düstura görə təyin etmək olar:

$$D = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.4)$$

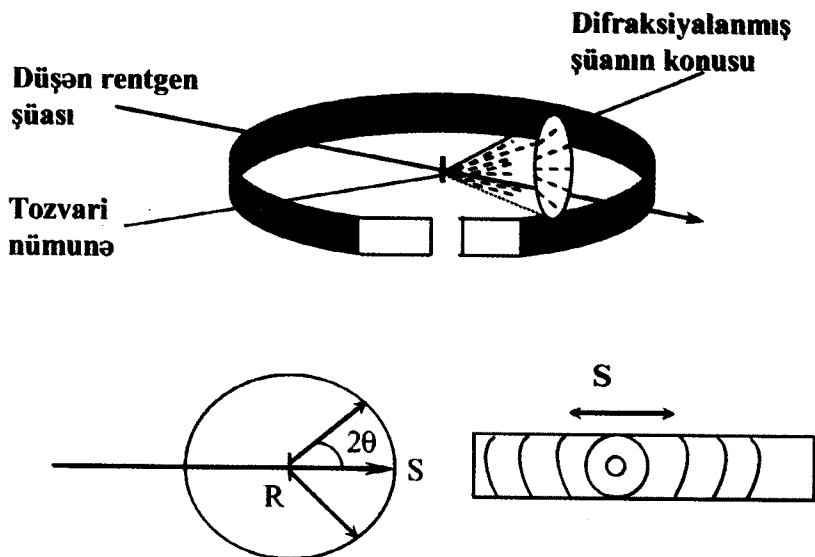


Şəkil 17. Işıqburaxan elektron mikroskopu ilə TiN nanokristalı dənələrinin ölçülərinin paylanma histoqramması

Xəttlərin enini müxtəlif üsullarla korreksiya etməklə dənəciyin ölçüləri üçün 10 ilə 12 nm orta qiymət almaq olar. Bu isə şəkil 17-dəki nəticədən əldə etdiyimiz qiymətdən bir qədər böyükdür.

Düzdür, rentgen difraksiyası dənənin orta ölçüsünü qiymətləndirməyə imkan verir, lakin dənəciklərin paylanma ölçülərini də-

qiq təyin etmək üçün elektron mikroskoplarından istifadə etmək lazımdır. Difraksiya bucaqlarını müəyyən etmək üçün istifadə edilən digər yanaşma (Breq-Vulf şərtini qane edən) Debay üsulu adlanır. Üsulun sxemi şəkil 18-də təsvir olunub. Burada əsasən tozdan istifadə edilir. Monoxromatik rentgen şüası nazikdivarlı şüşə kolbada yerləşən toz nümunəsinin üzərinə düşür. Difraksiya şəkillərini daha yaxşı görmək üçün kolbanı bəzən fırladırlar. Konik ayrılan şüalar arasındakı bucaq 2θ olur (θ bucağının qiyməti mütləq Breq-Vulf şərtinə uyğun olmalıdır). Bu şüalar çevrənin qövsü üzərində olan müstəvi fototəbəqənin üzərinə düşür. Şəkildən görürük ki, breq bucağı $\theta = S/4R$, burada, S - təbəqə üzərində iki refleks arasındakı məsafə, R isə təbəqənin əmələ gətirdiyi çevrənin radiusudur. Beləliklə, rentgen şüasını bir dəfə şüalandırmaqla bütün breq bucaqlarını almaq olar. Debay üsulundan çox vaxt nümunələri identifikasiya etmək üçün və tozda alınan nanoquruluşları öyrənmək üçün istifadə edirlər. Debayeqramların təhlilini (oxunuşunu) asanlaşdırmaq məqsədi ilə 20.000-dən çox nümunələrin nəticələri verilənlər bazasında yerləşdirilmişdir.



Şəkil 18. Debay-Şerrer difraksiya üsulu. Yuxarıda qurğunun sxemi, aşağıda solda breq bucaqlı rentgen şüasının trayektoriyası, aşağıda sağda isə kanonik ayrılan fototəbəqədə difraksiya halqalarının görünüşü verilmişdir.

Rentgen kristalloqrafiyası bir sıra izomer kristalları, yəni eyni quruluşlu, lakin müxtəlif qəfəs sabitli kristalları öyrənməyə imkan verir.

Bu deyilənlərdən görürük ki, bu üsullarla yalnız mikron tərtibində olan və polikristalda möhkəm bağlı olan nanohissəciklərin - dənələrin ölçülərini təyin etmək olur. Lakin dənələr - nanohissəciklər arasındakı məsafə onların ölçülərindən böyük olduğu halda bu üsullardan istifadə etmək olmaz.

Bunun üçün ən sadə üsul onları mikroskop altında müşahidə etməkdir. Nanohissəciklər üçün bu funksiyani işıqburaxan elektron mikroskopları yerinə yetirir. Bu haqda biz sonrakı fəsildə söhbət açacağıq.

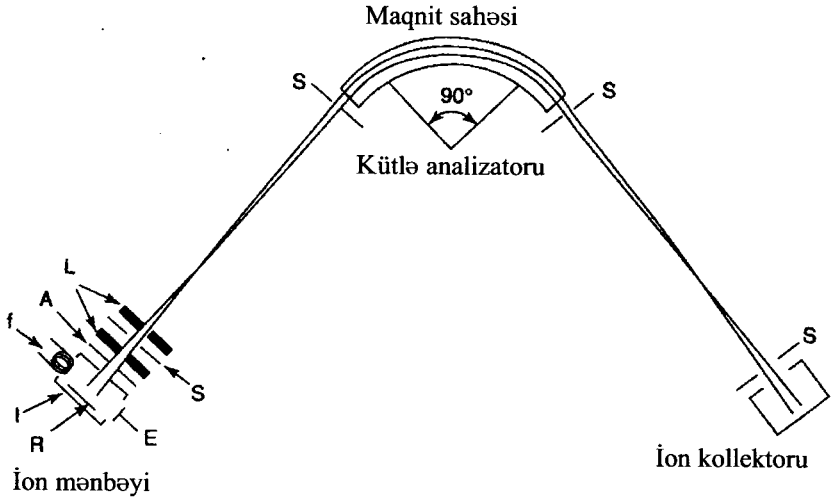
Nanohissəciklərin ölçülərini təyin etmək üçün istifadə olunan digər üsul onlardan işığın səpilməsidir. Səpilmə hissəciklərin ölçülərindən, düşən dalğanın uzunluğundan və onun polyarlaşmasından asılıdır. Məsələn, ölçüləri 0,11 və 0,12 nm olan azot və oksigen molekullarından dalğa uzunluğu 400 nm-dən (göy işıq) 750 nm-ə (qırmızı işıq) kimi qiymətlər alan ağ işığın səpilməsi göy üzünün mavi, günəş çıxanda və batanda isə qırmızı olduğunu başa düşməyə imkan verir.

Hissəciklərin ölçülərini təyin edən zaman paralel və perpendikulyar polyarlaşma zamanı müəyyən bucaq altında səpilən (əsasən 90°-lik) monoxromatik lazer şüasından istifadə olunur. Səpilmənin intensivliyinin ölçülməsi ilə hissəciyin ölçülərini, onun qatılığını və sınıma əmsalını tapmaq olur.

Ölçüləri 2 nm-dən kiçik olan nanohissəcikləri kütlə-spektroskopiya üsulu ilə ölçmək daha məqsədəuyğundur. Tipik qaz kütlə-spektrometrinin sxemi şəkil 19-da verilmişdir.

Nanohissəciklər f qızmış katodu və (I) ionlaşdırıcı kameradan buraxılan elektronların bombardman edilməsi nəticəsində ionlaşır. Bu müsbət ionlar itələyici (R) və gücləndirici (A) təbəqələri arasındakı V potensiallar fərqi ilə sürətlənərək kütlə-analizatora düşürlər. Şəkil müstəvisinə perpendikulyar oriyentasiya olunmuş analizatorun B maqnit sahəsi hissəciklərə $F=qvB$ qüvvəsi ilə təsir edərək, şüanı r radiusu ilə 90° döndərir və yalnız bundan sonra ion kollektoru üzərinə düşür. Bu zaman hissəciyin m kütləsi ilə onun q yükü arasında aşağıdakı asılılıq mövcud olur:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (3.5)$$



Şəkil 19. Kütlə-spektrometrin sxemi. Burada 90°-lik maqnit kütlə-analizatorundan istifadə edilmişdir. İon mənbəyinin detalları təsvir olunub: A - sürətləndirici təbəqə və ya ekstraktor, E - elektron tələsi, f - qızdırılan məftil, İ - ionlaşmış kamera, L - fokuslayıcı linzalar, R - hissəcikləri əks etdirən lövhə, S - yarıqlar. Kütlə-analizatorundakı maqnit sahəsi şəkil müstəvisinə perpendikulyardır.

Hər konkret işdə əyrilik radiusu r , əsasən, fiksə edilmiş olur. Ona görə də detektorda ionları fokuslamaq üçün ya maqnit sahəsini, ya da V gərginliyini dəyişdirirlər. Nanoölçülü ionların yükləri çox vaxt məlum olduğu üçün, bu üsulla ancaq onların kütlələri təyin edilir. Nanohissəciyin hansı materialdan hazırlandığı da məlum olduğu üçün, onun sıxlığı $\rho = m/V$ də məlumdur. Onda nanohissəciyin xətti ölçüsünü $d = V^{1/3} = (m/\rho)^{1/3}$ kimi qiymətləndirmək olar.

Sxemini verdiyimiz kütlə-spektrometrdə maqnit sahəsinin standart konfigurasiyasından istifadə edilir. Müasir kütlə-spektrometrlər isə sahənin digər konfigurasiyalarından, məsələn, kvad-

rupoldan istifadə etmək qabiliyyətinə malikdirlər.

Yüksək səthlərin kristallik konfigurasiyası haqqında məlumat əldə etmək lazım gəldikdə kiçik enerjili elektronların difraksiyası üsulundan istifadə edilir. Kiçik enerjili (10-100eV) elektronlar nümunənin çox da dərinliyinə girə bilmədikləri üçün, atomların yalnız üst səthlərinin difraksiyasını almaq olur. Elektron şüası özünü dalğa kimi aparır və rentgen şüasına uyğun şəkildə kristallik müstəvidən əks olunur. Onun de Broyl dalğa uzunluğu adlanan λ dalğa uzunluğu eV ilə ifadə olunan E enerjindən aşağıdakı şəkildə asılıdır:

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{E}} \quad (3.6)$$

Gördüyümüz kimi, bu düstur rentgen şüaları üçün aldığımız (3.1) düsturundan fərqlidir. Belə ki, 25,2 eV enerjili elektron Ga-As rabitəsinin uzunluğu ($3^{1/2}a/4=0,2442 \text{ nm}$, burada a qəfəs sabiti olub 0,565 nm-dir) tərtibində de Broyl λ dalğa uzunluğuna bərabər olacaq. Aydın görürük ki, difraksiya üsulu ilə hesablama aparmaq üçün kiçik enerjili elektronlardan istifadə edilməsi ən yaxşı variantdır. Lakin buna baxmayaraq, üst təbəqənin qəfəs sabitini təyin etmək üçün sürüşən bucaqlar altında yüksək enerjili elektronların difraksiyasından da çox geniş istifadə olunur. Bu zaman elektronların səthin altına keçmə ehtimalı çox az olur. Breq-Vulf şərtinə görə θ bucağı kiçik olduqda λ kiçik, (3.6) düsturuna görə isə enerji böyük olacaq. Buradan kiçik bucaqlarda yüksək enerjili elektronlardan istifadə etmənin vacibliyi aydın hiss edilir.

3.2. Mikroskoplar

İşıqburaxan elektron mikroskopları. Elektron şüasından təkcə nanohissəciklərin səthi haqqında məlumat verən kristalloqrafik informasiya üçün deyil, həm də səthin şəklini almaq üçün də istifadə etmək olar. Elektron mikroskopu məhz bu rol

həyata keçirir.

İşıqburaxan elektron mikroskopunda mənbədən gələn elektronlar nümunənin üzərinə düşür, onun səthindən keçir, səpilir, obyektiv linza ilə fokuslanır, böyüdücü linzadan keçir və nəhayət, səthin şəklini təsvir edir. Düşən şüada elektronların dalğa uzunluğu

$$\lambda = \frac{0,0388}{\sqrt{V}} nm \quad (3.7)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada elektronlar tərəfindən alınan enerji $E=eV$ -a bərabərdir, V - kilovatlarla ifadə olunan sürətləndirici potensialdır. Əgər tədqiq edilən nümunədə bir-birindən çox aralıda yerləşən ağır atomlar varsa, onda səpilməyə əsas payı θ orta bucağı verir ($\theta \sim \lambda/d$, d – belə atomların orta diametridir). 100 kV gərginlikdə sürətlənən atomların orta diametri 0,5 nm olduqda $\theta \sim 0,026$ rad və ya $1,5^\circ$ olacaq. İşıqburaxan elektron mikroskopu ilə nümunənin səthinin şəkli ayrı-ayrı atomların səpilməsi və müxtəlif effektivli sürətli elektronların udulması nəticəsində alınır. Ağır elementlərin ayrı-ayrı atomları qəfəsin parametri qiymətindən bir neçə dəfə böyük məsafədə yerləşdikdə, bəzi hallarda onları bu üsulla tapmaq olur.

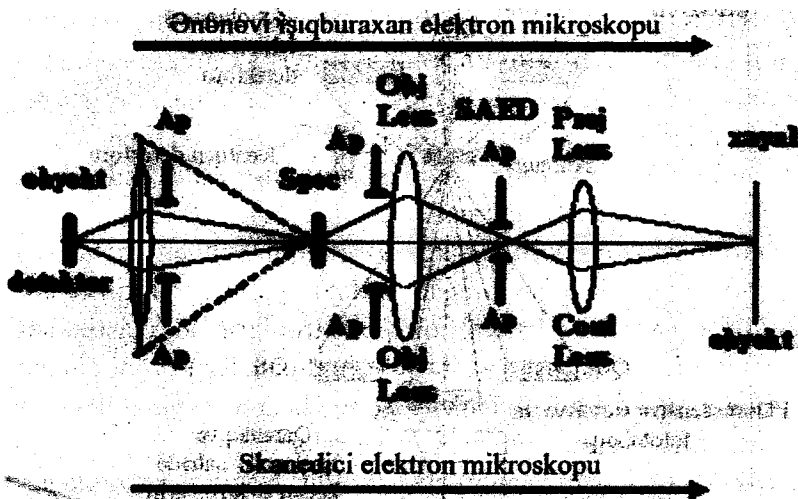
Elektronlar eyni enerjili, dalğa uzunluqlu rentgen şüaları və ya neytronlarla müqayisədə cisimlə daha güclü qarşılıqlı təsirə girə bilirlər. Enerjisi ~ 100 keV olan elektronların adi elastiki səpilməsinin orta məsafəsi – sərbəst yolun uzunluğu (yəni cismin iki ardıcıl toqquşma arasından elektronun keçməsi) yüngül atomlar üçün bir neçə on nanometr, ağır atomlar üçün bir neçə on nanometrdən bir neçə yüz nanometrə kimidir. Nazik təbəqədən səpilmə çox az olduğu üçün şəkil o qədər də aydın olmur. Qalın təbəqədən isə çoxsaylı səpilmə baş verdiyi üçün şəklın mənzərəsi qarışıq alınır və onun oxunuşu aydın təsəvvür yaratmır. Şəklın aydın alınması üçün orta qalınlıqlı təbəqədən istifadə etmək məqsədəuyğun sayılır.

İşıqburaxan mikroskopda az bir hissədən elektronların difrak-

siyası ilə də nümunənin üst səthinin şəklini almaq mümkündür. Bunun üçün şüaburaxan qurğunu böyüdücü linza ilə obyektiv linza arasında yerləşdirirlər (şəkil 20).

Nümunədən keçən şüanın əsas hissəsi səpilməyə məruz qalmayan elektronlardır. Digər hissəsi isə uçuş zamanı elastiki səpilmə nəticəsində öz enerjisini itirməyən, lakin istiqamətini itirən və həmçinin, müxtəlif kristalloqrafik müstəvilərdən (h, k, l) əks olunan elektronlardır. Şəklın alınması üçün qurğu elə hərəkət etdirilir ki, yalnız əsas elektronlar keçmək imkanına malik olsun (şəkil 21).

İşıqburaxan elektron mikroskopu ilə dəmir ərintisi üçün alınan təsvirlər şəkil 22-də verilmişdir. Şəkildə filtirsiz alınmış ərintinin böyük parlaq refleksləri və γ -nanohissəciyinin kiçik tutqun refleksləri aydın hiss olunur. Şəkildə γ -hissəciklər güclə seçilir, lakin onların 25 nm tərtibli yaratdıqları elastiki sahələr çox yaxşı hiss olunur.

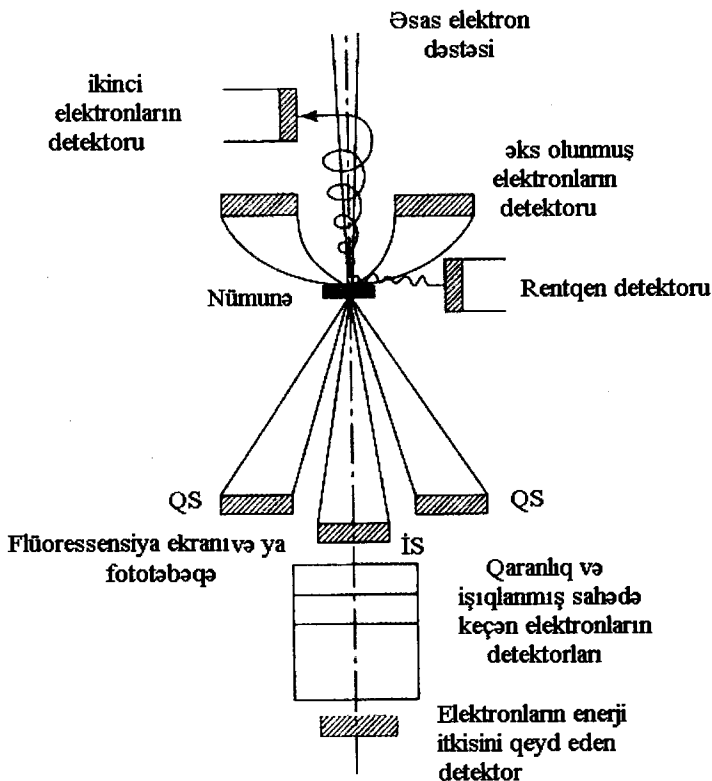


Şəkil 20. İşıqburaxan elektron mikroskopunda (yuxarıdakı yol) və skaneedici işıqburaxan mikroskopda (aşağıdakı yol) şüaların keçmə sxemi.

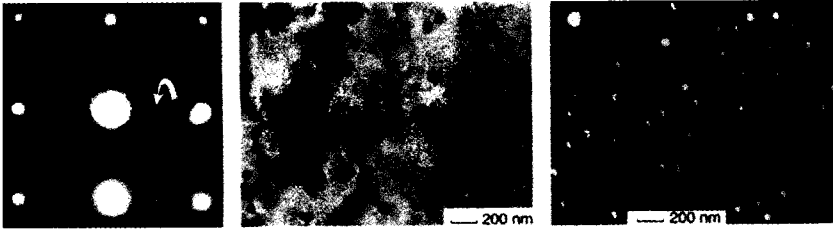
İon-sahə mikroskopu. Atomlararası məsafənin öyrənilməsinə imkan verən digər üsul atom-qüvvət mikroskopu ilə yerinə yetirilir. İlk atom-qüvvət mikroskopu 1986-cı ildə Gend Bünni-

qorm, Kelvin Kueyt və Kristofer Qerber tərəfindən yaradılmışdır. Bu mikroskopun iş prinsipinin əsasını zond və səth arasında qarşılıqlı təsir təşkil edir (şəkil 23).

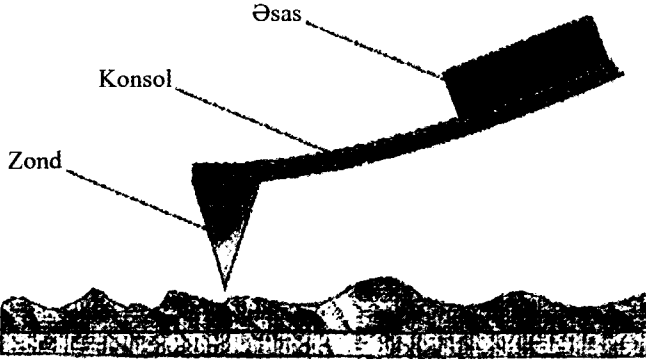
Bu mikroskopda yüksək vakuumda yerləşən metallik nazik iynənin ucuna müsbət potensial verilir. İynənin ucuna yaxın hissədə həm elektrik sahəsi, həm də onun qradiyenti çox böyük qiymətə malik olduğu üçün qaz molekulları həmin iynəyə yaxınlaşan zaman ionlaşır, elektronları iynəyə ötürür, özləri isə müsbət yüklənirlər. Bu qazaoxşar kationlar iynə tərəfindən itələnərək elektrostatik sahənin isiqaməti ilə yaxınlıqda yerləşən fotolövhəyə dəyir və bunun nəticəsində də həmin fotolövhədə işıqlanan nöqtələr yaradırlar. Lövhə üzərindəki hər bir atom zondun ucundakı atoma uyğun olduğu üçün, fotolövhədə nöqtə-



Şəkil 21. Elektron mikroskopunda siqnal detektorlarının yerləşməsi



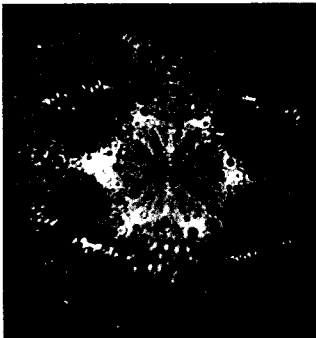
Şəkil 22. Elektron mikroskopları ilə alınan şəkillər.



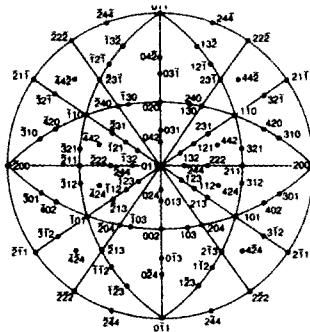
Şəkil 23. Atom-qüvvət mikroskopunun iş prinsipi

lərin paylanması iynənin ucunda olan atomların paylanma şəklini verəcək.

Şəkil 24-də volfram iynəli ion-sahə mikroskopunun mikro-görünüşü təsvir edilmişdir. Şəkil 25-də isə 23 mikrosəkilli orientasiyaya uyğun gələn kubik kristalın stereoqrafik proyeksiyası verilmişdir.



Şəkil 24. Volfram iynəsinin ion-sahə mikrosəkilli

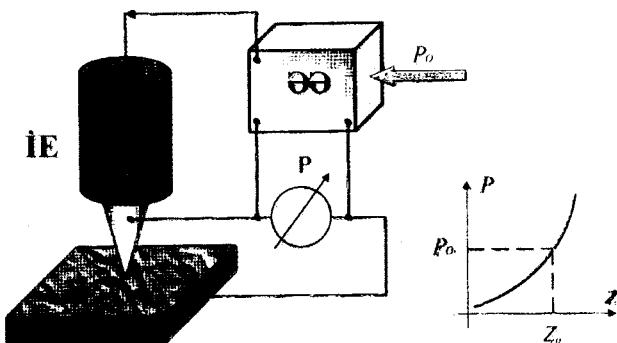


Şəkil 25. 011 istiqamətində kubik kristalın stereoqrafik proyeksiyası (23-dəki volfram mikrosəklinə uyğundur).

Skanedici mikroskop. Nümunə səthinin şəklinin almağın ən effektiv yollarından biri elektron şüası ilə səthin skanlaşdırılmasıdır. Şəkil 20-də işıqburaxan elektron mikroskopu ilə yanaşı skanedici elektron mikroskopunun da sxemi verilmişdir. Birinci halda (ışıqburaxan vəziyyətdə) elektronlar soldan sağa, ikinci halda isə sağdan sola uçurlar.

Skanedici mikroskoplarda, xüsusilə də skanedici zond mikroskoplarında mikrorelyefin səthinin və onun lokal xassələrinin tədqiqi xüsusi formada hazırlanmış iynə şəklində olan zondlar ilə həyata keçirilir. Belə zondların ucu ~ 10 nm tərtibində olur. Zond mikroskoplarında zond ilə nümunə səthi arasındakı xarakterik məsafə $0,1-10$ nm diapazonunda yerləşir. Bu mikroskopların iş prinsipinin əsasında səthlə zond arasında müxtəlif qarşılıqlı təsirlər durur. Belə ki, tunnel mikroskopları metallik iynə ilə keçirici nümunə arasında tunnel cərəyanı yaranması prinsipi ilə, atom-qüvvət, maqnit-qüvvət və elektro-qüvvət mikroskopları isə müxtəlif güc tipli qarşılıqlı təsirlərin yaranması prinsipi ilə işləyirlər. Müxtəlif skanedici zond mikroskoplarına məxsus bəzi ümumi cəhətləri nəzərdən keçirək. Qəbul edək ki, zondun səthlə qarşılıqlı təsiri hər hansı bir P parametri ilə xarakterizə olunur. Əgər P -nin zond-nümunə məsafəsindən asılılığı hiss ediləcək dərəcədədirsə ($P=P(z)$), onda bu parametrdən zondla nümunə arasındakı məsafənin tənzimlənməsi üçün sistemin əks əlaqəsini ($\Theta\Theta$) yaratmaq işində istifadə etmək olar. Şəkil 26-da skanedici zond mikroskoplarının əks əlaqəsinin ümumi prinsipi sxematik təsvir olunmuşdur.

Əks əlaqə sisteminin P parametrinin sabitliyi operator ilə verilən P_0 qiyməti ilə saxlanılır. Əgər zond-səth məsafəsi dəyişirsə (məsələn, artırsa), onda P parametri də dəyişir (artır). Onda $\Theta\Theta$ sistemində $\Delta P = P - P_0$ -a uyğun siqnallar fərqi formalaşır və o, lazım olan həddə qədər artaraq İE (icraedici element) elementinə ötürülür. İE elementi bu siqnallar fərqi üçün "0"-a bərabər olan qiymətinə qədər zond ilə səth arasındakı məsafəni tənzimləyir. Beləliklə, zond-nümunə məsafəsini yüksək dərəcədə dəqiqliklə saxlamaq mümkündür. Hal-hazırda mövcud olan mikroskoplarda zond-nümunə məsafəsi $0,01 \text{ \AA}$ dəqiqliyinə çatdırılmışdır.



Şəkil 26. Skanedici zond mikroskoplarında əks əlaqənin prinsipi sxemi.

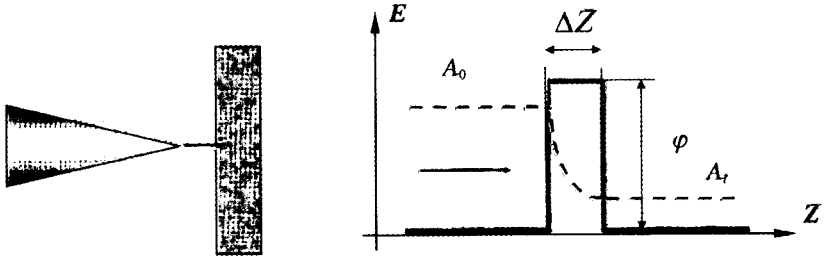
Zond nümunə səthi üzərində hərəkət etdirilən zaman səthin relyefi (kələ-kötürlüyü) ilə əlaqədar olaraq P qarşılıqlı təsir parametrisinin dəyişməsi baş verir. ƏƏ sistemi bu dəyişməni o saat analiz edir. Bu analiz nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, zond X , Y müstəvisində yerini dəyişdikdə He elementi tərəfindən qəbul olunan siqnal səthin relyefi ilə mütənasibdir.

Skanedici zond mikroskopları ilə səthin şəklini almaq üçün, ilk növbədə, zond nümunə üzərində xüsusi xətlə hərəkət etdirilir və səthin relyefinə uyğun qiymət alan siqnal kompüterin yaddaşına verilir. Sonra zond ilkin vəziyyətinə qaydır və digər xətt üzərində skanetmə eyni cür təkrar gedir. Bu yolla baş verən skanetmə prosesi nəticəsini əks əlaqə siqnalları kompüter tərəfindən analiz edilərək səthin $z=f(x, y)$ relyefinin kompüter qrafiki qurulur.

Skanedici zond mikroskoplarında ən vacib texniki problemlərdən biri zond və nümunənin bir-birindən asılı olmayan yer-dəyişməsinin həyata keçirilməsi ilə bağlıdır. Səthin relyefinin tədqiqindən başqa, zond mikroskopları ilə səthin digər parametrlərini (mexaniki, elektrik, maqnit və optiki) də öyrənmək olar.

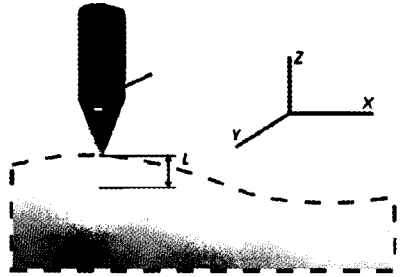
Skanedici mikroskoplar içərisində skanedici tunnel mikroskopları ən önəmli yerlərdən birini tutur. İlk skanedici tunnel mikroskopu Sürixdə İBM firması laboratoriyasının əməkdaşları Q.Binin və Q.Rorer tərəfindən yaradılmışdır. Onun iş prinsipi tunnel effektinə əsaslanmışdır. Bu mikroskoplar ayrı-ayrı atom-

ların vəziyyətini bilmək, bir neçə Å dəqiqliyi ilə onlarla işləmək imkanı yaradır. Tunnel mikroskoplarında elektronların potensial çəpərdən tunnələşmə sxemi şəkil 27-də verilib.



Şəkil 27. Tunnel mikroskoplarında elektronların potensial çəpərdən tunnələşmə sxemi

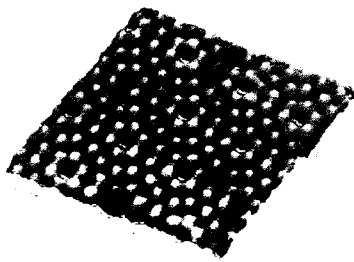
Skanedici tunnel mikroskopunun əsas elementi səth üzərində hərəkət edən nazik metallik zondur (bəzi hallarda onu iynə də adlandırırlar). Zond və səth arasında elektrik gərginliyi olur ki, bu da nəticədə tunnel cərəyanına gətirir. Bu zaman zond nümunədən 1 mkm (10^{-6} m) məsafədə yerləşməlidir. Yalnız bu məsafədə tunnel effekti yaranır. Əks təqdirdə, yəni bu məsafədən kiçik məsafələrdə adi elektrik cərəyanı mövcud olur. Zondun vəziyyəti tunnel cərəyanının fiksə edilmiş bəzi qiymətləri ilə təyin edilir. Televizorun elektron borusunda olduğu kimi, səthi skanetdikdə səthin tam dəqiq şəklini almaq olur. Zondun ideal "itiliyində", yəni onun ucunda 1 atom olduqda, qeydetmə dəqiqliyi ayrı-ayrı atomlar dəqiqliyində olacaq. Tunnel cərəyanının cüzi dəyişiklikləri səth üzərində atomun oriyentasiyasının dəyişməsi və s. səbəb ola bilər.



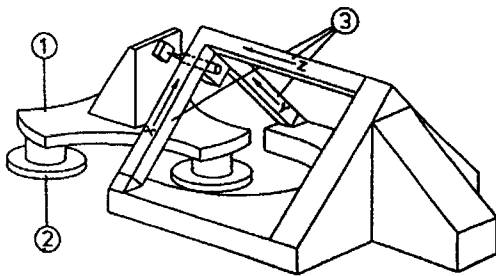
Real şəraitdə bu tip nazik zondlardan istifadə etmək olmur. Tədqiqatlarda əsasən, xüsusi keramikadan olan pyzeoelementlərdən istifadə olunur ki, onlarda elektrik gərginliyinin dəyişmə-

si mexaniki sıxılmaya səbəb olur. Bu tip pyezoelementlərdən məişət texnikasında geniş istifadə olunur. Məsələn, elektron saatlarında və buna oxşar digər qurğularda elektrik siqnalları mexaniki rəqsə çevrilir.

Skanedici tunnel mikroskopunda texniki çətinlik yaradan əsas məsələ odur ki, iş prosesində səth üzərində zondun hərəkəti atom dəqiqliyi ilə qeyd edilməli və nəzərdən keçirilməlidir. Şəkildə bu mikroskopla əldə edilən STM-şəkil göstərilmişdir. Şəkil silisium kristalı üzərinə səth boyu bir qat qallium atomlarının çəkilmiş səthinə uyğundur.



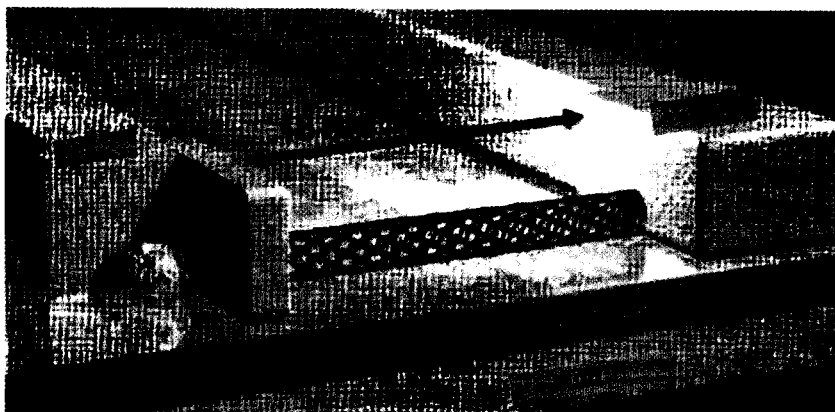
Şəkil 28-də tunnel mikroskopunun skanedici mexanizmi təsvir olunmuşdur.



Şəkil 28. Tunnel mikroskopunun skanedici mexanizmi.

Skanedici tunnel mikroskopu ilə ion-sahə mikroskopu arasında fundamental fərq ondadır ki, birinci zond ilə səth arasında tunnel cərəyanı, ikinci isə onlar arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsini ölçür. Hər iki mikroskop 2 iş rejimi ilə, həm kontaktlı, həm də kontaktsız rejimdə işləyir. Kontaktlı rejimdə əsas rol səthlə zond atomları elektronlarının örtüklərinin itələmə qüvvələri oynayır. Kontaktsız rejimdə isə zond böyük məsafədə yerləşir ki, burada Van-der-Vaals qüvvələri üstünlük təşkil edir.

Şəkil 29-da sahə nanotranzistoru təsvir edilib.



Şəkil 29. Sahə nanotranzistorunun görünüşü.

3.3. Spektroskopiya

İnfraqırmızı və ramanov spektroskopiyası. Rəqsi spektroskopiya, əsasən, infraqırmızı diapazonun 2 ilə $12 \cdot 10^{13}$ Hz tezlikli intervalında yerləşən molekulyar və bərk hissəciklərin rəqsi səviyyələrindəki enerji keçidləri ilə bağlı fotonlardan istifadə olunur. Bir çox yarımkeçiricilərin enerji yarıqları da bu tezlik diapazonunda yerləşir və onları infraqırmızı üsullarla tədqiq etmək mümkündür.

İQ spektroskopiya $h\nu$ fotonunun udulması E_n və E_n' rəqsi səviyyələri arasında keçidin yaranmasına gətirir və burada

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (3.8)$$

$n=0, 1, 2, \dots$ - rəqsi kvant ədədi, ν_0 - konkret modun xarakterik tezliyidir. Seçmə qaydasına görə ($\Delta n = \pm 1$) infraqırmızı keçidlər ancaq qonşu rəqsi səviyyələrdə müşahidə olunur və buna görə də ν_0 həmin keçidin tezliyi olacaq. Ramanov spektroskopiyasında rəqsi səviyyələr ν_{inc} tezlikli fotonlar udan zaman həyəcanlanır və $h\nu_{emir}$ tezlikli digər fotonun yenidən şüalanması zamanı

$$E_n = |h\nu_{inc} - h\nu_{emir}| \quad (3.9)$$

enerjiyə malik olurlar.

(3.8) və (3,9) düsturlarından istifadə etsək tezliklər fərqi

$$|h\nu_{inc} - h\nu_{emir}| = |n' - n''|v_o = v_o \quad (3.10)$$

olacaq, çünki burada da qeyd etdiyimiz $\Delta n = \pm 1$ seçmə qaydası özünü biruzə verəcək. 2 hal müşahidə edilir:

- 1) $v_{inc} > v_{emir}$ Stoks xəttlərinə uyğun,
- 2) $v_{inc} < \gamma v_{emir}$ qeyri-stoks xəttlərinə uyğun.

İQ diapazonda aktiv rəqsi modlar molekulun μ elektrik dipol momentlərinin dəyişməsi hesabına yaranır. Lakin ramanov rəqsi fəal modların $P = \mu_{inc} / E$ polyarlaşmasının dəyişməsi ilə bağlıdır və düşən işığın E elektrik sahəsinin gərginlik vektoru nümunənin μ_{inc} dipol momentində dəyişikliklərə səbəb olur. Bəzi İQ rəqsi modlar fəaldirlər (yəni adi İQ spektrlərdə görünürlər), bəzi hallarda isə ramanov.

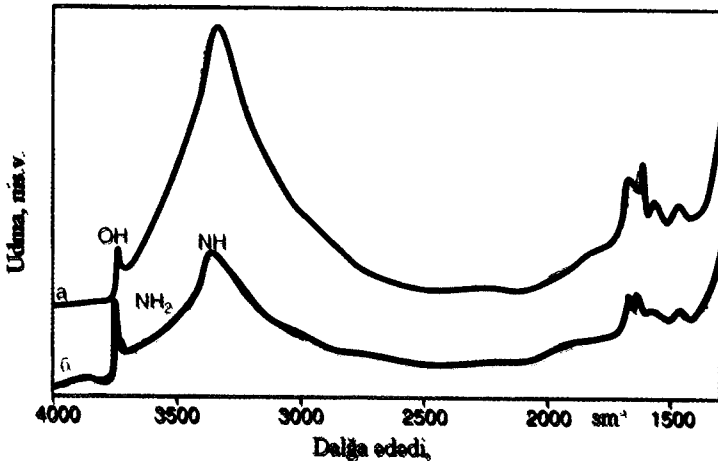
Optik və İQ-spektroskopiya əks olunan işıqda yaranır və nano-quruluşlarda ölçülərkən əks olunan işığı xarakterizə edən R əks-olma qabiliyyətini qazanırlar. Normal düşmə zamanı:

$$R = \frac{I_r}{I_o} = \frac{|\sqrt{\varepsilon} - 1|}{|\sqrt{\varepsilon} + 1|} \quad (3.11)$$

ε - dielektrik nüfuzludur.

İQ-spektrlərin klassik qeyd edilməsi düşən işığın skanlaşması deməkdir. Bu detektora, nümunənin enerjini udan tezliyin intensivliyinin dəyişməsini ölçməyə imkan verir. Belə yanaşmanın əsas çatışmayan cəhəti odur ki, detektor tərəfindən informasiya yalnız tezlik udulma xəttləri ilə üst-üstə düşdüyü anda verilir. Bu isə çox gec-gec baş verir. Çünki, əsasən, iş prosesinin əksər vaxtı skanlaşma tezliyi udulma xəttindən çox aralı olduğu üçün detektor dayanır. Bu çatışmamazlığı aradan qaldırmaq üçün müasir İQ-spektrometrləri nümunənin eyni zamanda geniş diapazonunda

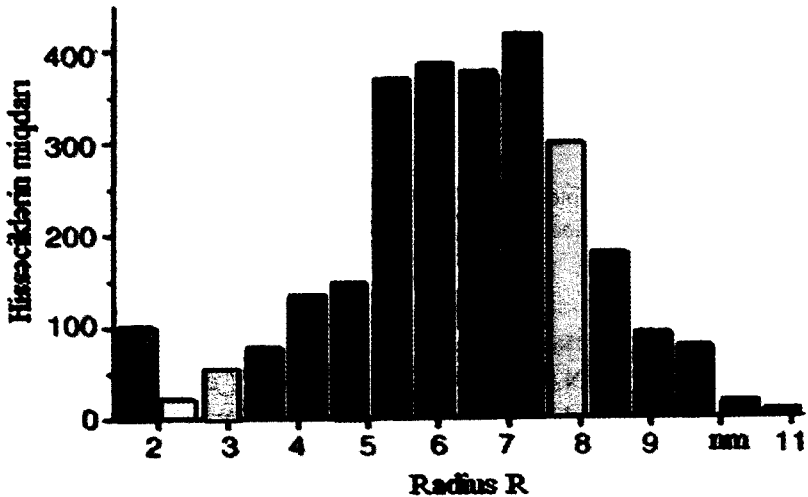
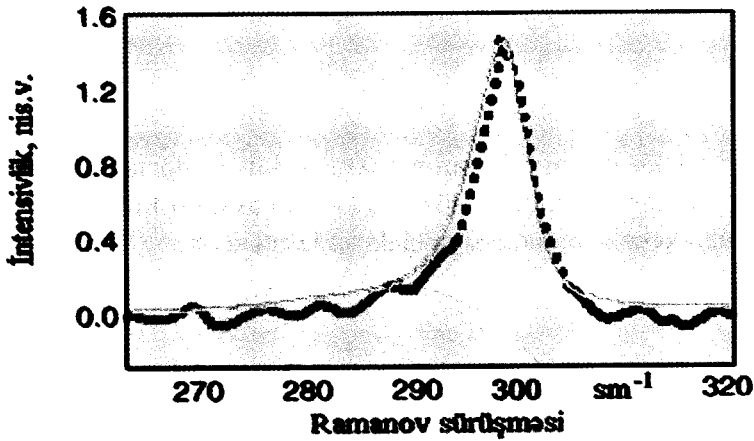
şüalandırılırlar. Şəkil 30-da Si_3N_4 silisium nitrid nanotozunun bu yolla əldə edilmiş spektri təsvir olunmuşdur. Si-OH hidrosil, Si-NH₂ amin və Si-NH-Si amid qrupları səthdə yerləşmişlər.



Şəkil 30. Otaq temperaturunda vakuum şəraitində (a əyrisi) və 773 K -də (b əyrisi) silisium nitrid nanotozunun İQ-spektri verilmişdir.

Şəkil 31-də germanium nanokristallarında orta ölçüləri 6,5 nm olan hissəciklərin paylanması nəticəsində əldə edilmiş ramanov spektri və şüaburaxan elektron mikroskopu ilə alınmış ölçülərin paylanma histoqramı verilmişdir. Bu nanokristallar kimyəvi reduksiya və $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{O}_z$ fazasının çökdürülməsi ilə yaranmışlar. Ramanov spektroskopiyası ilə sonrakı tədqiqatlar göstərir ki, nano-hissəciklərin ölçülərinin artması çökmə vaxtının və temperaturunun artması ilə sıx bağlıdır.

Ramanov spektroskopiyasında qəfəsin fonon rəqsləri (3.8) optik fononların enerji fərqiə uyğun gəlir (3.9). Burada xüsusilə İQ spektrdə yerləşən tezlikli fononlar nəzərdə tutulur ($\sim 400 \text{ sm}^{-1}$ və ya $1,2 \cdot 10^{13} \text{ hs}$). (3,9) düsturu ilə təsir edilən səpilmədə kiçik tezlikli akustik fononlardan istifadə olunduqda, proses Brillüen səpilməsi adlandırılır. Akustik fononlar optik fononlarla müqayisədə 1000 dəfə az enerjiyə və ya rəqs tezliyinə malik olur. Onun ti-pik qiymətləri $1,5 \cdot 10^{10} \text{ hs}$ və ya $0,5 \text{ sm}^{-1}$ tərtibindədir.



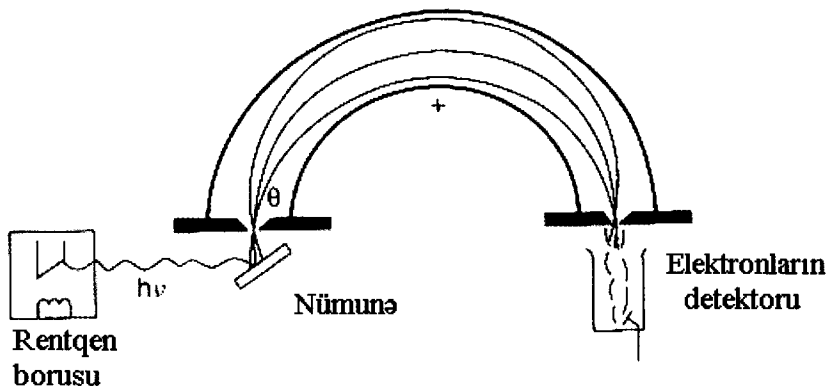
Şəkil 31. Germanium nanohissəciklərinin paylanma histoqramı.

Fotoemissiya və rentgen spektroskopiyası. Fotoemissiya spektroskopiyası müxtəlif yüklü və müxtəlif enerji hallarına malik atom və molekullardan çıxan elektronların enerji paylanması ölçür. Ultrabənövşəyi və ya rentgen fotonları şüaları ilə şüalanan maddə fotoemissiya adlanan elektronlar buraxa bilər. Onlar atomların müxtəlif enerji səviyyələrində olmaqla yanaşı E kinetik enerjisinə malik ola bilərlər. Bu kinetik enerji düşən fotonun

$h\nu_{ph}$ enerjisi ilə E_{ion} ionlaşma enerjisi fərqi bərabərdir:

$$E = h\nu_{ph} - E_{ion} \quad (3.12)$$

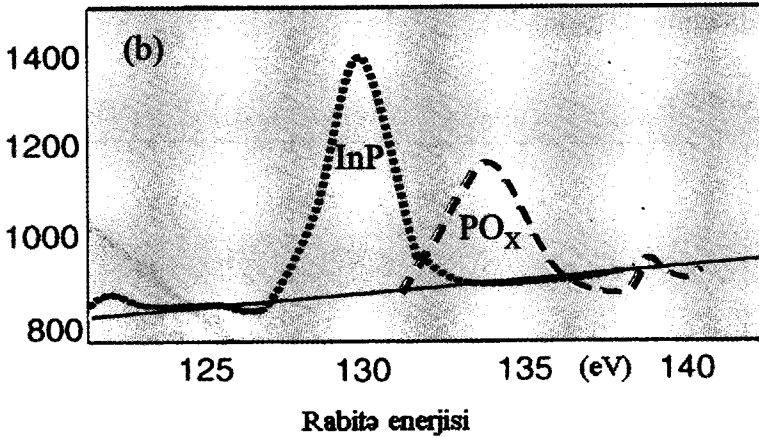
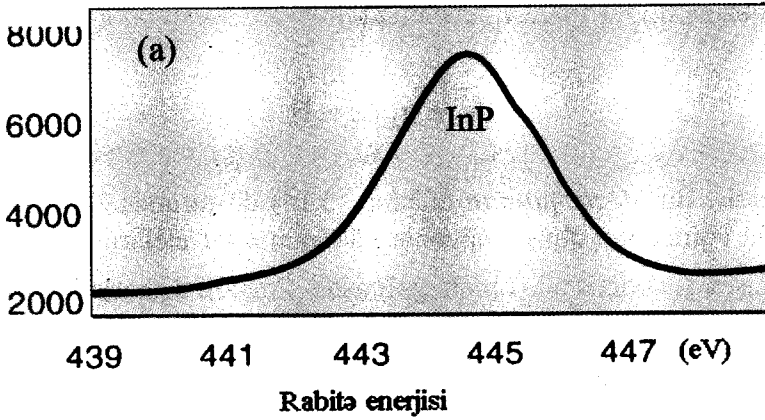
Fotoelektron emissiyasının sxemi şəkil 32-də təsvir olunub. Rentgen şüası nümunəyə düşərək (şəkil aşağı sol hissəsi) analizatordan keçən fotoemissiya elektronlarını seçir.



Şəkil 32. Rentgen fotoelektron spektrometri. $h\nu$ fotonları nümunəyə düşərək ondan e-fotoelektronlarını seçirlər və bu elektronlar detektorda fokuslanırlar.

Rentgen fotoemissiya spektroskopiyasından istifadə edilməsinə misal olaraq GaN nümunəsində 1,1185 keV enerjili Ga-da 3d, 0,3975 keV enerjili N-da 1s intensivlik piklərinə görə qallium və azotun miqdarının ölçülməsini göstərə bilərik.

10 nanometrli InP hissəciyində rentgen fotoemissiyasının tədqiqi şəkil 33 a-da təsvir olunan asimmetrik $3d_{5/2}$ xəttinin 2 xəttin superpozisiyası olduğunu görməyə imkan verdi: 444,6 eV-da indiuma məxsus əsas xətt, 442,7 eV-da isə indium oksidinə (In_2O_3) məxsus zəif xətt. Şəkil 33 b-də təsvir edilən 2p fosforuna məxsus xəttin birinin InP -yə, digərinin fosforun müxtəlif oksidlərinin piklərinə uyğun olduğunu aydın görürük.



Şəkil 33. InP nanokristalının rentgen fotoelektron spektri:
 a) indiumun $3d_{5/2}$ xətti, b) fosforun $2p$ xətti

Elektronların n_1 səviyyəsindən n_2 səviyyəsinə keçidləri Ridberq düsturu ilə hesablanması mümkün olan tezliklər verir (2.16 düsturuna bax):

$$h\nu = \frac{me^4 Z^2}{32\pi\epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.13)$$

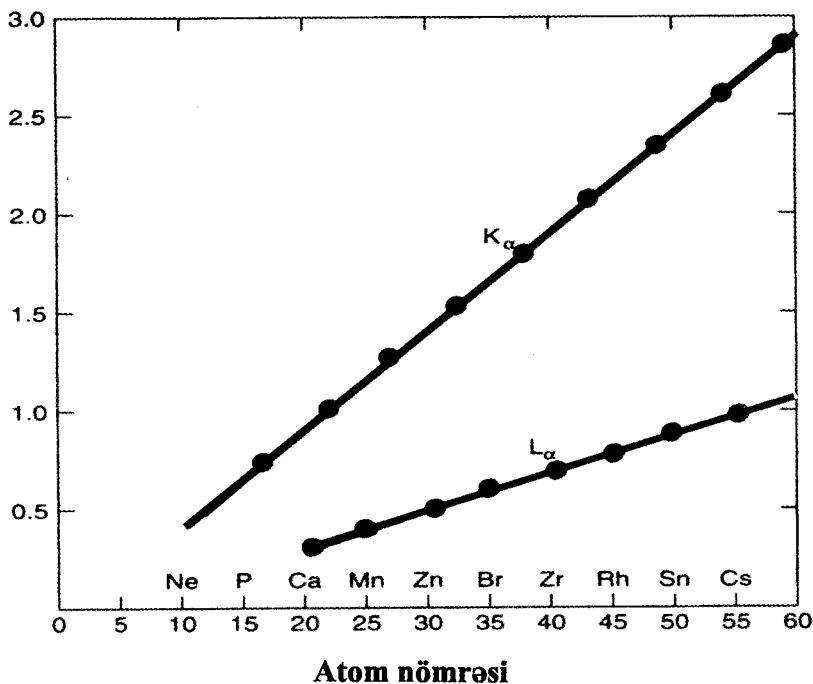
Burada Z - atomun sıra nömrəsidir. Digər simvollar isə ümumi fizika kursundan bizə bəllidir. γ tezliyinin K_α xətti üçün atom ədə-

dindən asılılığı ($n_1=1$, $n_2=2$ olduqda)

$$\sqrt{\nu} = a_K(Z-1) \quad (3.14)$$

kimidir. Bu **Mozli qanunu** adlanır. (3.14) düsturunda Z əvəzinə $(Z-1)$ vuruğunun olması nüvənin yükünün $n_1=1$ elektronu ilə ekrənlaşması nəticəsində əmələ gəlmişdir. Analoji düsturları L_α xəttinin $n_1=2$ və $n_2=3$ qiymətləri üçün də almaq olar. K_α və L_α xətləri üçün $\sqrt{\nu}$ tezliyinin Z atom ədədindən asılılığı təcrübi yolla dövrü sistemin müxtəlif elementləri üçün ($Z \cong 15$ -dən $Z=60$ kimi) hesablanmışdır (şəkil 34).

$\sqrt{\nu}$, nis.v.



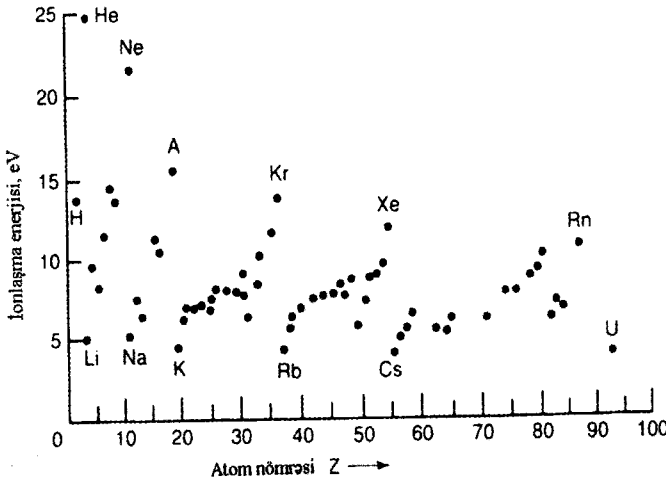
Şəkil 34. K_α və L_α rentgen xəttləri tezliyinin Mozli qanununa görə atom nömrəsindən asılılıq qrafiki.

Mozli qanunu ilə aparılan hesablamalar bütün nanomaterialların atom tərkibləri haqqında ətraflı informasiya əldə etməyə imkan yaradır (yüngül elementlər istisna olmaqla). Atomların xarici elektron örtüklərinin ionlaşma enerjiləri atom nömrəsindən deyil, dolmayan örtüklərin elektronlarından asılıdır (şəkil 35). Bu enerjilər görünən və ya yaxın ultrabənövşəyi diapazonda yerləşir və yüksək enerjili fotonlar ionlaşma enerjisi düşən fotonun enerjisindən kiçik olan atomun ixtiyari səviyyəsindən elektronu götürə bilər. Fotonun enerjisi (K örtüyünə uyğun gələn) ionlaşma potensialının maksimumundan kiçik olduqda, $n=1$ elektronları qopara bilmir və rentgen şüalarının udulma əmsalı kəskin aşağı düşür.

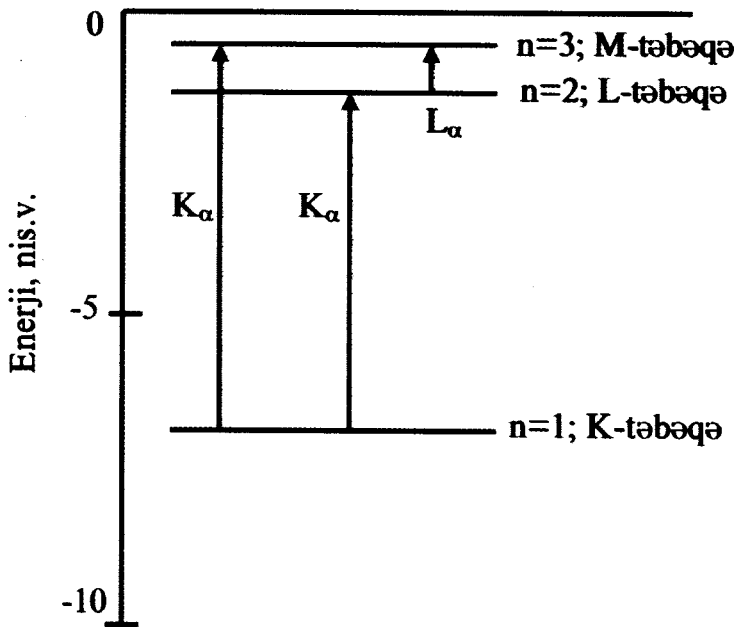
Bu qiymət nə qədər az olsa da o, "0" qiyməti almır, çünki fotonların enerjisi $n=1$ elektronlarını dolmayan 3d və ya 4p səviyyələrinə həyəcanlandırmağa qadirdir.

Udulma əmsalının kəskin düşməsi *udulma sərhəddi* adlanır. Bizim halda bu K-udulmasının sərhəddidir. Enerji səviyyələrinin nisbi məsafələrinin şəkil 36-da təsvirinin təhlili göstərdi ki, enerjiyə görə bu tip keçidlər ionlaşma enerjisinə yaxın olmaqla yanaşı, onlar "udma sərhəddinin nazik quruluşu"nu təyin edirlər.

Nazik quruluşu öyrənmək üçün rentgen şüalarının udulması spektroskopiyaya üsulu qohum olan digər üsullardan da istifadə olunur. Bunların geniş şərhinə lüzum yoxdur.



Şəkil 35. Müxtəlif kimyəvi elementlərin xarici elektronunun təcrübi təyin edilmiş ionlaşma potensialı



Şəkil 36. Molibden atomunun enerji səviyyələri sxemi.
Burada K və L rentgen keçidləridir.

Maqnit rezonansı. Nanoquruluş haqqında məlumat verən spektroskopiyanın digər qolu maqnit rezonansı üsuludur. Maqnit rezonansı ilə bir çox ölçmələr güclü maqnit sahəsində aparılır. Əsasən, elektron paramaqnit rezonansında (EPR) bu göstərici $B \approx 0,33$ Tl, nüvə maqnit rezonansında (NMR) isə $B \approx 1 \div 10$ Tl-dır. NMR-də nüvənin sıfırdan fərqli I spini və Bapp maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsiri nüvənin hər bir səviyyəsinin $2I+1$ alt səviyyəyə parçalanmasına səbəb olur və bu halda həmin alt səviyyələrin enerjisi

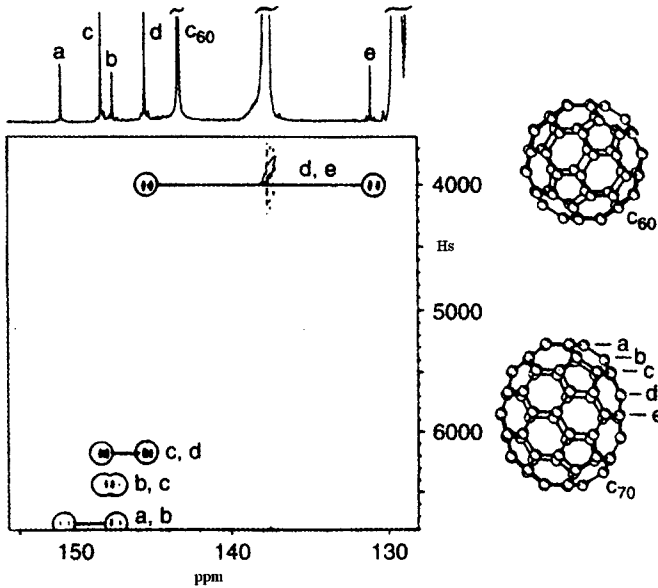
$$E_m = \hbar \nu B_{app} m \quad (3.15)$$

olacaq. Bu düsturda $-1 \leq m \leq +1$ diapazonunda spinin tam və ya tam yarım olmasından asılı olaraq m tam və tam yarım qiymətlər ala bilər, γ isə nüvəni xarakterizə edən hiromaqnit sabit olub, nüvənin kimyəvi mühitinə qarşı çox həssasdır. Sonrakı fəsildə nəzərdən keçirəcəyimiz C_{60} və C_{70} fulleren molekullarının NMR ilə

quruluşları tam dəqiqliklə müəyyən edilmişdir. Belə ki, C_{60} molekulu öz quruluşuna görə 12-beşbucaqlıdan və 20-altıbucaqlıdan ibarət futbol topunu xatırladır. Onun bütün molekullarının ekvivalent olması ^{13}C NMR-spektri ilə qeydə alınmışdır. C_{70} füllereni isə 12-beşbucaqlıdan (bunlardan ikisi düzgündür) və 25-altıbucaqlıdan ibarət rəqbi topu formasında olub, özündə 5 tip karbon atomlarını saxlayır. Bu da ^{13}C NMR-spektri ilə tam təsdiq edilmişdir (şəkil 37).

Keçid elementləri ionlarında cütləşməmiş elektronları (əsasən Cu^{2+} ($3d^9$) və Gd^{3+} ($4f^7$)-də, yəni cüt olmayan elektronlu elementlərdə), defektlərlə və radiasiya təsirləri ilə bağlı sərbəst radikal-ları isə EPR üsulu ilə müəyyən etmək mümkündür. EPR-də NMR-dən fərqli olaraq eyni maqnit sahəsində enerji və rezonans tezliyinin qiyməti həmişə 3 tərtib böyük olur. Enerji

$$E_m = g\mu_B B_{app} M \quad (3.16)$$



Şəkil 37. C_{70} füllereninin NMR-spektri. 5 NMR xətləri (yuxarıdakı spektr) karbon atomlarına mənsubdur (şəkildə o, a, b, c, d və e hərfləri ilə işarə edilib). Molekulda bu atomlar şəklin sağ aşağı hissəsində təsvir olunub və onların intensivlikləri 10:10:20:20:10 kimidir.

düsturu ilə hesablanır. Burada μ_B - Bor maqnetonu, g - sərbəst elektron üçün qiyməti 2,0023-ə bərabər olan ölçüsüz vuruqdur. Spini $s=1/2$ olan cütləşməmiş elektron üçün, EPR üsulu $m=\pm 1/2$ səviyyələri arasında $\Delta E=E_{1/2}-E_{-1/2}$ enerjilər fərqi ölçmək imkanına malikdir.

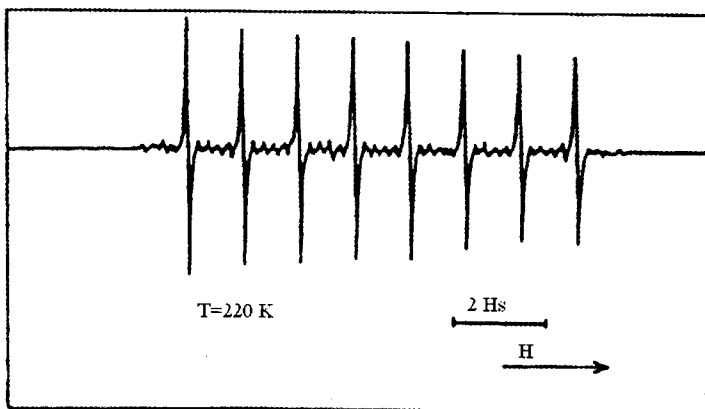
(3.15) və (3.16) düsturlarının müqayisəsindən $g\mu_B = \hbar\nu$ olduğunu görürük. Cütləşməmiş elektron I nüvə spini ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda

$$\Delta E(m_I) = g\mu_B B_{app} + Am_I \quad (3.17)$$

enerjili $2I+1$ xəttlərinə parçalanma baş verir. Burada A - parçalanma sabiti, m_I - isə $-1 \leq m_I \leq +1$ diapazonunda $2I+1$ qiymətini alır. Şəkil 38-də LaC_{82} füllereninin EPR-spektri təsvir edilmişdir.

EPR-spektroskopiyasından metallik nanohissəciklərdə, nanoborularda elektron keçiriciliyinin varlığının müəyyən edilməsində, borunun çox nazik yarıqlı metallik və ya yarımkeçirici olmasının təyin edilməsində istifadə olunur.

Yeni nanoquruluşlu biomateriallərin yaradılması üçün supra-molekulyar ansambların quruluşları tədqiq edilir. Bunun üçün isə

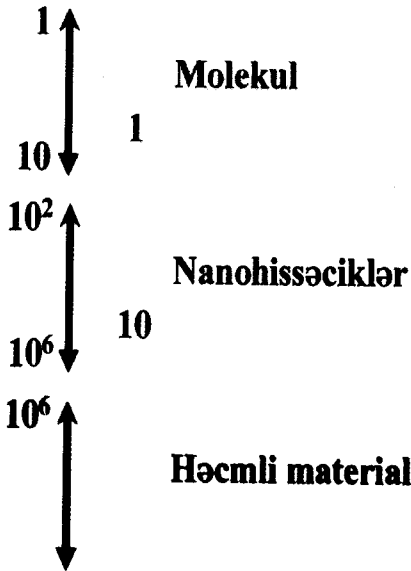


Şəkil 38. LaC_{82} füllereninin 220K temperaturunda toluolda həll edilmiş EPR-spektri. Karbon hüceyrəsində delokallaşmış cütləşməmiş elektron hüceyrənin daxilində yerləşən lantanın $I=7/2$ nüvə spini ilə qarşılıqlı təsirdə olduğu üçün 8 xəttədən ibarət çox nazik mültipleletin varlığını müşahidə etmək olar.

zülalların iki laylı fosfolipidlərlə qarşılıqlı təsiri öyrənilir. Məsələn, paramaqnit nitroksid qrupu lipidə birləşdirilir və EPR-dən istifadə etməklə membranda yaradılmış zülal hissələri ilə bağlı fosfolipidlər nəticəsində meydana gələn) nitroksid qruplarının məhdudlaşmış hərəkətləri öyrənilir.

FƏRDİ NANOHISSƏCİKLƏRİN XASSƏLƏRİ

Bu fəsildə fərdi nanohissəciklərin qeyri-adi xassələrindən söhbət gedəcək. Nanohissəciklər 10^6 və ya daha az atomlardan ibarət olduqları üçün, onların xassələri də böyük maddələrdən kəskin fərqlənəcək. Birinci növbədə qeyd etmək lazımdır ki, nanohissəcik dedikdə biz nə başa düşməliyik? Baxmayaraq ki, nanohissəcik və nanotexnologiya terminləri dilimizə son illər daxil olmuşdur, onlardan istifadə edilməsinə çoxdan başlanılmışdır. Məsələn, rəngli şüşələrin meydana gəlməsi onlarda kiçik metal oksidləri klasterlərinin olması ilə bağlıdır. Belə ki, müxtəlif ölçülü bu klasterlər müxtəlif dalğa uzunluqlu işığı səpərək şüşəyə rəngarənglik verirlər.



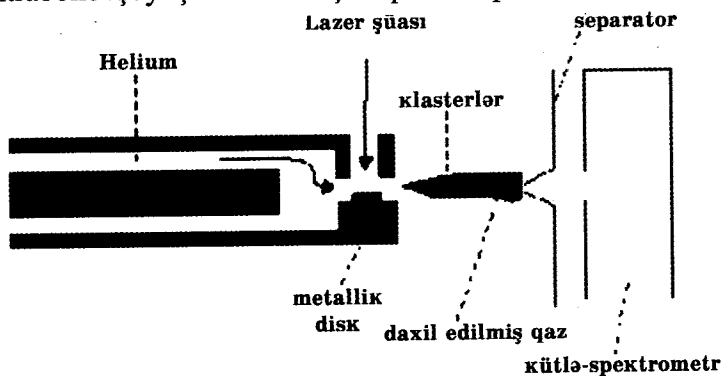
Şəkil 39. Klasterdəki atomların sayına görə qeyri-üzvi molekul, nanohissəcik və həcmli materialın fərqi.

Gümüşün kiçik kolloid hissəcikləri fotosəkli işlədikdə yaranır. Otaq temperaturunda su hidrogen rabitələri vasitəsilə bir-bi-

ri ilə bağlı olan su molekulları klasterlərindən ibarətdirlər. Bu deyilənlərdən başa düşülür ki, *nanohissəciklər 100 nanometr-dən kiçik tərtibdə bağlı atom və molekulardan ibarət törəmələrdir* (bax I fəsil). Şəkil 39-da molekul, nanohissəcik və adi maddənin fərqi şərti olaraq göstərilmişdir.

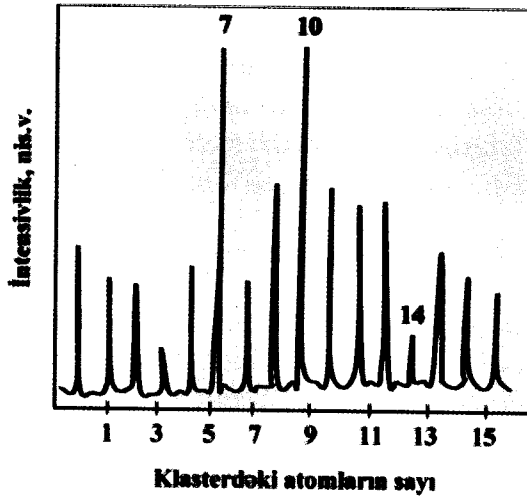
4.1. Metal nanoklasterlər

Şəkil 40-da metal atomları klasterlərinin alınmasında istifadə edilən qurğu təsvir olunmuşdur. Yüksək intensivlikli lazer şüası metal mil üzərinə düşərək metal səthindən atomların buxarlanmasına səbəb olur. Sonra buxarlanmış bu atomlar ucluqdan helium axını vasitəsilə keçir. Axının vakuumda genişlənməsi onun soyumasına və metal klasterlərinin yaranmasına gətirir. Bu klasterlər ultrabənövşəyi şüa ilə ionlaşaraq kütlə-spektrometrə düşürlər.

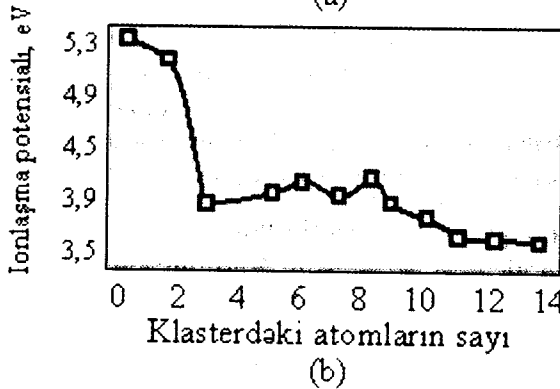
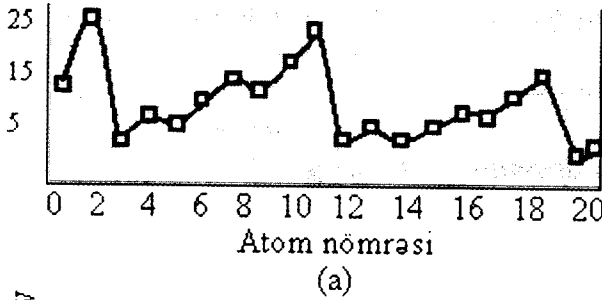


Şəkil 40. Səth üzərindən atomların lazer buxarlanması vasitəsilə nanohissəciklərin alınma qurğusu.

Şəkil 41-də qurğunun klasterlərinin bu yolla alınmış kütlə-spektroskopiya nəticələri verilmişdir. Verilmiş kütlədə ionların miqdarı klasterdə atomların miqdarı funksiyası şəklində təsvir olunub (əsasən kütlə-spektrlərinə hissəciklərin miqdarının kütlənin yükə görə nisbətindən asılılığı göstərilir). Bu nəticələrdən görürük ki, 7 və 10 atomdan ibarət klasterlər digərlərindən daha ehtimallıdır. Bu o deməkdir ki, bu klasterlər digər ölçülü klasterlərdən daha stabildirlər.



Şəkil 41. Qurğuşun klasterlərinin kütlə-spektri.



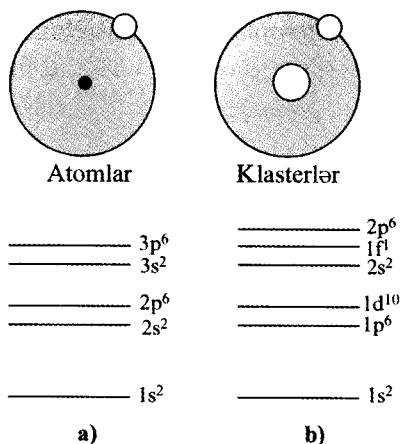
Şəkil 42. a) izolə edilmiş atomların ionlaşma enerjisinin atom nömrəsindən asılılıq qrafiki. Natrium atomunun ionlaşma enerjisi (atom nömrəsi - 11) 5,14 eV-a bərabərdir. b) natrium nanohissəciyinin ionlaşma enerjisinin klasterdəki atomların sayından asılılıq qrafiki.

Şəkil 42 *a*-da atomların ionlaşma potensialının Z atom nömrəsindən (atomda olan protonların sayından) asılılıq funksiyasının qrafiki verilmişdir. İonlaşma potensialı atomun xarici elektronunu qoparan enerjidir. Maksimum ionlaşma potensialına təsirsiz qazlar malkidirlər (${}^2\text{He}$, ${}^{10}\text{Ne}$ və ${}^{18}\text{Ar}$). Çünki onların xarici s və p orbitalları elektronlarla tam doludur. Şəkil 42 *b*-də natrium klasterinin ionlaşma potensialının onda olan atomlardan asılılığı təsvir edilmişdir.

Şəkildən aydın görürük ki, 2 və 8 atomdan ibarət klasterlərdə piklər hiss olunur. Bu rəqəmlər *sehrli elektron ədədləri* adlanır. Onların varlığı klasterləri superatomlar kimi təsəvvür etməyə imkan verir. Məhz bunlar klasterlər üçün "jele modeli"nin yaradılmasına səbəb oldular. Böyük klasterlərdə stabillik atom quruluşuna görə təyin edilir, sehrli ədədlər isə quruluş sehrli ədədləri adlanır (bax II fəsil).

Nanohissəciklərin nəzəri modelləşdirilməsi. Jele modelində atomlar klasterini böyük atom kimi təsəvvür edirlər. Burada hər bir atomun klasterinin nüvəsinin müsbət yükünün klasterin həcminə bərabər həcm boyu bərabər paylandığı qəbul olunur. Belə simmetrik potensial quyu elektronların nüvə ilə qarşılıqlı təsir potensialını modelləşdirir. Beləliklə, klasterin enerji səviyyələrini sistem üçün verilmiş (hidrogen atomu üçün analoji olan) Şredinger tənliyinin həlli ilə hesablamaq olar. Şəkil 43-də hidrogen atomunun enerji səviyyələrinin sxemi verilmişdir. Yuxarıdakı indekslər həmin səviyyəni dolduran elektronların sayını göstərir. Sehrli elektron ədədləri superatomun elektronlarının sayına uyğundur və bu halda yuxarı enerji səviyyəsi tam dolmuşdur. Qeyd edək ki, jele modelində səviyyələrin ardıcılığı hidrogen atomundakından fərqlənir. Bu modeldə sehrli ədədlər elə ölçülü klasterlərlərə uyğundur ki, onlarda elektronlar olan bütün səviyyələr elektronlarla tam dolmuş olsun.

Klasterlərin xassələrini hesablayan alternativ modeldə onları molekullar kimi təsvir edirlər. Kvant nəzəriyyəsinə hidrogen atomunun nüvəsi ətrafında hərəkət edən elektrona dalğa kimi baxılır və bu dalğanın riyazi funksiyası (hansı ki dalğa funksiyası adlanır) Şredinger tənliyinin elektron və müsbət yüklü nüvə ilə qarşılıqlı təsirini nəzərə alan həlli olacaq. Dalğa funksiyası amplitudunun kvadratı nüvəyə görə verilmiş nöqtədə elektronu tapmaq ehtimalı-



Şəkil 43. Jele modelində azatomlu klasterlərlə hidrogen atomunun enerji səviyyələrinin müqayisəsi. He, Ne, Ar, Kr atomlarının sehri elektron ədədləri uyğun olaraq 10, 18, 36-dır (Kr səviyyələri şəkildə göstərilməyib), klasterlər üçün isə 2, 18, 40-dır.

na malikdir. $1s$ ilə işarə olunan hidrogen atomunun aşağı səviyyəsinin dalğa funksiyası aşağıdakı şəkildədir:

$$\psi(1s) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (4.1)$$

Burada r - elektron və nüvə arasındakı məsafə, ρ - ilk bor orbitalının radiusudur.

Bu funksiya Şredinger tənliyində elektrostatik potensialın nüvə ilə (e/r kimi verilən) qarşılıqlı təsir halı üçün həllindən tapılır. Hidrogen atomu üçün tənlik fizikada dəqiq həll olunan məsələlərdən biri, sistem özü isə kainatda başa düşülən sistemlərdən biridir. Molekul halında, məsələn, H_2^+ molekulyar orbitalar nəzəriyyəsinə görə sistemin dalğa funksiyası izolə edilmiş atomların dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində yazıla bilər. Beləliklə, H_2^+ ionunda elektronun əsas halının dalğa funksiyası aşağıdakı şəkildə olacaq:

$$\psi = a\psi(1)_{1s} + b\psi(2)_{1s} \quad (4.2)$$

Molekulyar ion üçün Şredinger tənliyi isə

$$\left[\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right] \psi = E\psi \quad (4.3)$$

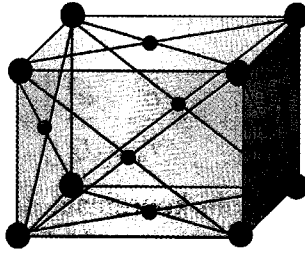
şəklini alacaq. ∇^2 simvolu koordinata ikiqat differensiallamamı göstərir. Kvadrat mütərizənin son iki üzvü bir-birindən r_a və r_b məsafələrdə olan elektronların müsbət nüvələrlə elektrostatik qarşılıqlı təsirini təsvir edir. Hidrogen molekulu üçün (2 elektronu var) bu tənliyə elektronlar arasındakı itələmə elektrostatik qarşılıqlı təsiri göstərən üzv daxil edilməlidir.

Həndəsi quruluş. Əsasən nanohissəciyin kristallik quruluşu həcmli materialın kimi olub, yalnız qəfəs parametrlərinə görə fərqlənir. 80 nm ölçülü alüminium hissəciyinin rentgen difraksiyası həcmli alüminiumunkü kimidir (şəkil 44 a). Lakin bəzi hallarda ölçüləri 5 nm-dən kiçik olan hissəciklərdə onlar başqa quruluşlu olurlar. Məsələn, həcmli qızıldan fərqli olaraq 3-5 nm ölçülü qızıl hissəcikləri ikosaedrik quruluşa malikdirlər. 13 rəqəminin səhrli ədəd olması ilə əlaqədar olaraq 13 atomdan ibarət alüminium klasterini nəzərdən keçirmək çox maraqlıdır. Şəkil 44 b-də atomların klasterdə yerləşməsinin 3 mümkün halları verilmişdir. Bunlardan hansının daha ehtimallı olması haqqında hələ ki, təcrübi nəticələr yoxdur.

Bir çox kiçik metal nanohissəciklərin həndəsi quruluşunu təyin etmək yolunda aparılan təcrübələrin nəticələri hələ ki, qənaətbəxşt sayılmır. 70-ci illərin sonu 80-ci illərin əvvəlində Şteyn Bi_N, Pb_N, İ_N və Ag_N nanohissəciyinin quruluşunu müəyyən edə bilmişdir. Hissəciklər metalın yandırılma yolu ilə buxarlanması nəticəsində yaradılırdı.

Qeyd etmək lazımdır ki, izolə edilmiş nanohissəciyin quruluşu liqand-stabil quruluşdan fərqlənir. Liqand-stabil quruluş dedikdə qeyri-metal ion qruplarının metal atomlara və ya ionlara birləşməsi başa düşülür. Quruluşun dəyişməsi bir çox xassələrdə ən əsası isə elektron quruluşda özünü biruzə verə bilər.

Elektron quruluş. Atomlar qəfəs əmələ gətirdikdə onların

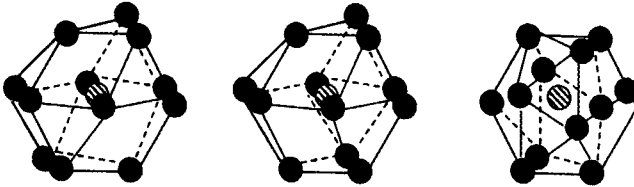


(a)

fcc

hcp

icos



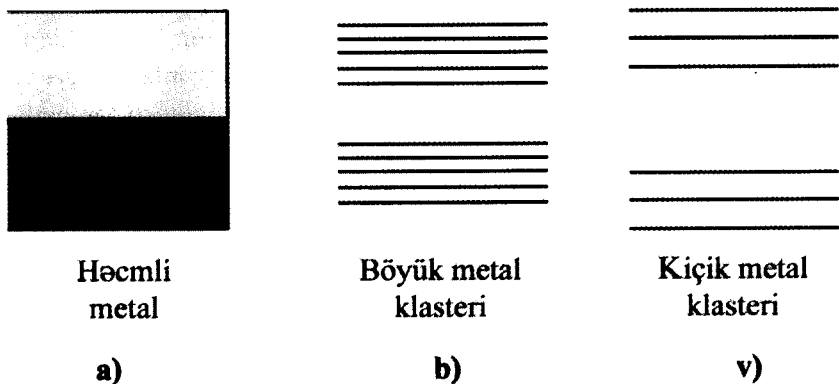
(b)

Şəkil 44. a) həcmli alüminiumun elementar özəyi, b) Al₁₃ klasterində 3 mümkün quruluş.

diskret enerji səviyyələri enerji zonalarına parçalanırlar. "Halın sıxlığı" termini verilmiş enerji intervalında enerji səviyyələrinin miqdarını xarakterizə edir. Metalda yuxarı enerji zonası tam dolmamış olur. Yarımkəçiricilərdə isə valent zonası adlanan yuxarı enerji zonası tam dolmaqla yanaşı boş zonadan yarıq adlanan boşluqla ayrılır. Metal hissəciyinin ölçüsü yüz atomlara qədər kiçildikdə, keçirici yuxarı zonada sıxlıq kəskin dəyişir. Zonada fasiləsiz halın sıxlığı diskret səviyyələrlə əvəz olunur. Bu səviyyələr arasındakı interval istilik enerjisi $k_B T$ -dən böyük olduğu üçün yarığın əmələ gəlməsinə gətirir. Həcmli kristaldan böyük klasterə, sonra isə kiçik klasterə (15 atomdan ibarət) keçdikdə elektron quruluşun dəyişməsi şəkil 45-də əyani təsvir edilib. Kiçik klaster bağlı və bağlı olmayan orbitallara malik diskret enerji səviyyələri olan molekula analogudur. Klasterin ölçülərini elə kiçiltmək olar ki, əks sərhədlər arasındakı məsafə elektronun dalğa uzunluğu tərtibində olsun. Bu halda enerji səviyyələrinə

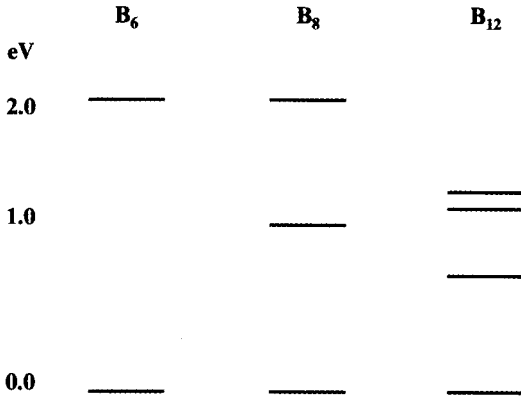
potensial qutuda zərrəciyin kvant məsələsi kimi baxıla bilər. Bu, **kvant ölçü effekti** adlanır. Yeni elektron xassələrinin əmələ gəlməsini Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipinə görə izah etməyə çalışaq. Heyzenberqə görə elektron fəzada nə qədər yaxşı lokallaşsa, onun impuls diapazonu bir o qədər böyük olacaq. Orta enerji atomların kimyəvi təbiəti ilə deyil, hissəciklərin ölçüləri ilə müəyyən ediləcək. Qeyd etmək lazımdır ki, kvant ölçü effekti metallardan fərqli olaraq, yarımqeçiricilər böyük ölçülərə malik olduqda meydana gəlir. Bu isə elektron və deşiyin böyük dalğa uzunluğu ilə əlaqədardır. Yarımqeçiricilərdə dalğa uzunluğu mikronlar, metallarda isə 0,5 nm tərtibində ola bilər.

Materialın rəngi udduğu işıq dalğasının uzunluğu ilə müəyyən edilir. Udulma dolu aşağı səviyyədən boş yuxarı səviyyəyə elektronların fotonlarla həyəcanlanması nəticəsində baş verir. Müxtəlif ölçülü klasterlər fərqli elektron quruluşuna malikdirlər



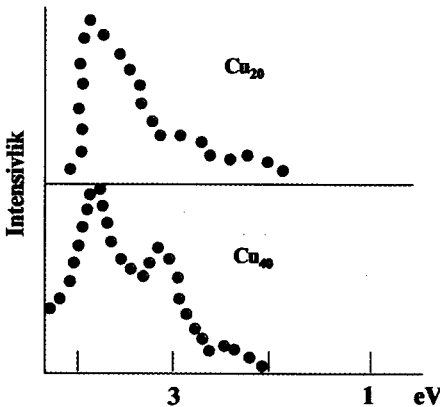
Şəkil 45. Atomların sayı azaldıqda enerji səviyələrinin dəyişməsinə əyani misal: a) həcmli metalın valent zonası; b) 100 atomdan ibarət böyük klasterdə qadağan olunmuş zona yaranır; v) 3 atomdan ibarət kiçik klaster.

və buna görə də səviyyələr arasındakı məsafələr də müxtəlif olacaq. Şəkil 46-da B_6 , B_8 və B_{12} bor klasterlərinin həyəcanlanmış hallarının enerji səviyyələri göstərilib. Burada səviyyələr arasındakı fərq aydın hiss olunur. Işıqla induksiyalanmış səviyyələrarası keçidlər materialın rəngini təyin edir. Bu o deməkdir ki, müxtəlif ölçülü klasterlər rənglərə görə fərqlənə bilərlər. Bundan isə materialın rənginin alınmasında geniş istifadə etmək olar.



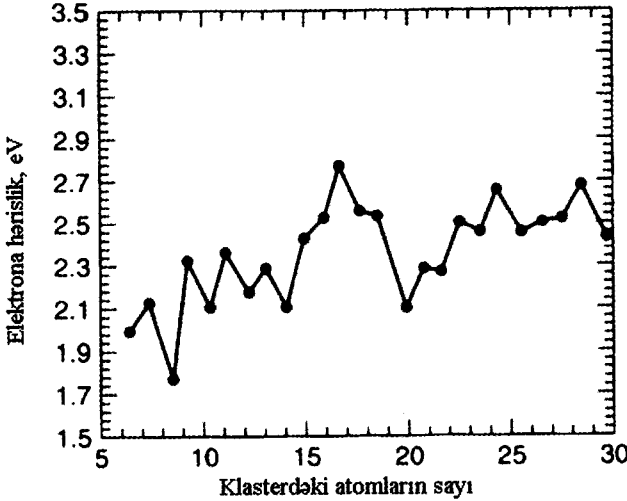
Şəkil 46. B₆, B₈, B₁₂ nanohissəciklərinin həyəcanlanmış hallarının enerjilərinin sıxlıq funksional üsulu ilə hesablanması. Aşağı və yuxarı səviyyələr arasındakı işıqla induksiyanlanmış keçidlər nanohissəciklərin rəngini təyin edir.

Nanohissəciyin elektron quruluşunun öyrənilməsində istifadə edilən üsullardan biri ultrabənövşəyi elektron spektroskopiyası üsuludur (bax III fəsil). Düşən UB fotonlar atomun xarici valent səviyyəsindən elektronları çıxarır. Sonra bu elektronların sayı və enerjisi təyin edilir və bunun əsasında da onların enerjidən asılılığı müəyyən edilir. Klasterlər diskret enerji səviyyələrinə malik olduqları üçün bu asılılıq, klasterlərin enerji səviyyələri arasına uyğun boş hissələrlə ayrılmış piklər şəklində olacaq. Şəkil 47-də 20 və 40 atomdan ibarət mis klasterlərinin xarici səviyyə-



Şəkil 47. 20 və 40 atomdan ibarət mis nanohissəciyinin valent zonasının UB fotoelektron spektri.

lərinin UB fotoelektron spektri təsvir edilmişdir. Aydın görünür ki, yuxarı zonanın elektron quruluşu klasterlərin ölçülərindən asılıdır. Ən aşağı pikin enerjisi klasterin elektron qohumluğu həddi ilə ölçülür. Elektron qohumluğu isə klasterə bir elektron əlavə edildikdə onun elektron enerjisinin azalması ilə təyin edilir. Şəkil 48-də mis klasterlərinin elektron qohumluğunun onun ölçülərindən asılılığı təsvir edilmiş və klasterlərin müəyyən ölçülərində pikləri göstərilmişdir.

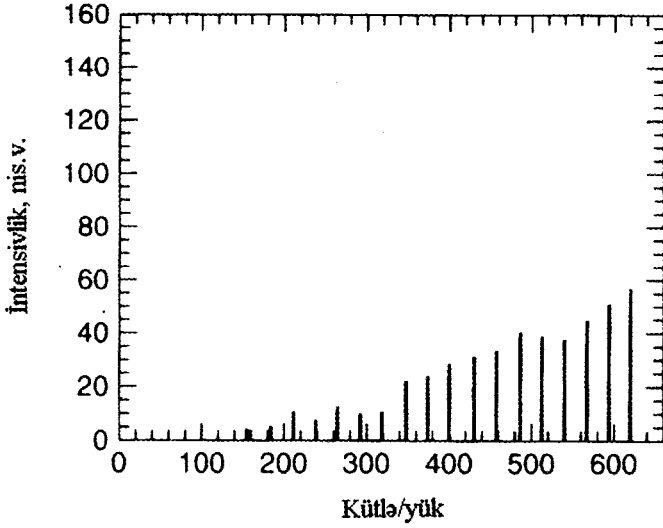


Şəkil 48. Mis nanohissəciyi ölçülərinin elektrik oxşarlığından asılılıq qrafiki.

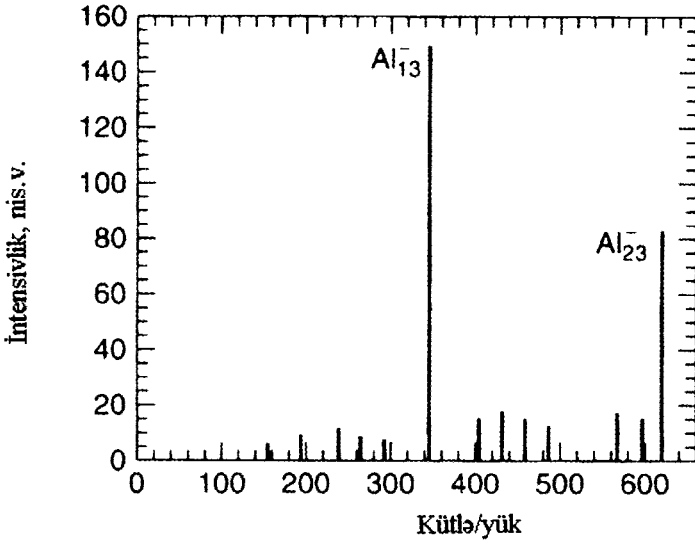
Reaksiya qabiliyyəti. Nanohissəciyin elektron quruluşunun onun ölçülərindən asılı olduğu üçün, onun digər maddələr tərəfindən hiss edilməsi də ölçülərdən asılı olacaq. Bu fakt katalizatorların proyektləşdirilməsində mühüm rol oynayır.

Bir çox təcrübə nəticələrinə görə müəyyən edilmişdir ki, həqiqətən nanohissəciklərin ölçüləri onların reaksiya qabiliyyətinə çox böyük təsir göstərir. Belə hissəciklərin müxtəlif qazlarla kimyəvi qarşılıqlı təsirlərini şəkil 40-da göstərilən qurğu ilə müəyyən etmək olur.

Şəkil 49-da alüminium nanohissəciyinin oksigenlə qarşılıqlı təsiri zamanı əldə edilən nəticələr təsvir olunmuşdur. Bu nəticələrdən görünür ki, 2 pik hiss olunacaq dərəcədə böyümüş, digər



a)



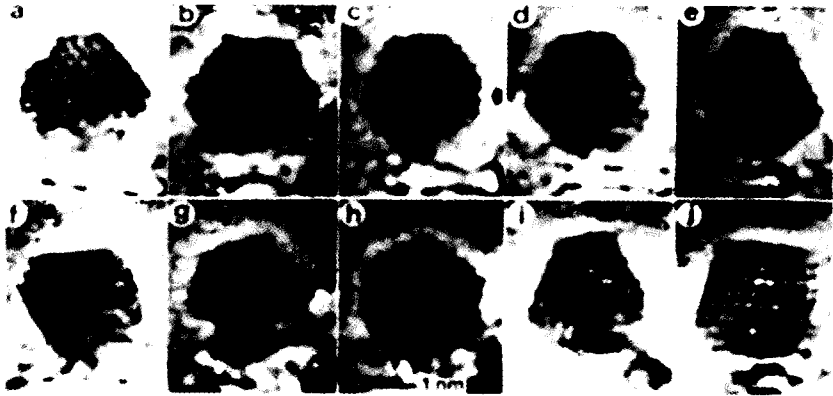
b)

Şəkil 49. Alüminium nanohissəciyinin oksigen qazı ilə qarşılıqlı təsirdən əvvəlki (a) və sonrakı (b) kütlə-spektrləri.

piklەر isə (12, 14, 19 və 20) yox olmuşlar. Al_{13} və Al_{23} pikləri güclənmiş, Al_{15} və Al_{22} pikləri isə zəifləmişlər.

Bu deyilənlər bir daha sübut edir ki, alüminium klasterlərinin reaksiya qabiliyyəti onlarda olan atomların sayından asılıdır.

Fluktuasiyalar. Şəkil 44-dən görürük ki, çox kiçik nanohissəciklərdə atomların əksəriyyəti səthdə yerləşmişlər. Yuxarıda yerləşən atomların öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında rəqsləri məhdudlaşmış, daxildə yerləşən atomların isə öz tarazlıq vəziyyətləri ətrafında rəqsləri daha geniş intervalda baş verir. Bu isə hissəciyin quruluşunun dəyişməsinə gətirib çıxarır. Elektron mikroskopu ilə qızıl klasterlərinin zamandan asılı olaraq həndəsi ölçülərinin dəyişməsi müşahidə edilmişdir. 10-100 Å radiuslu qızıl klasterləri vakuumda yaradılmış, sonra silisium üzərinə çökdürülmüş və daha sonra onların üzərinə SiO_2 təbəqəsi çəkilmişdir. Şəkil 50-də fluktuasiyadan asılı olaraq qızıl klasterinin ardıcıl quruluşu təsvir olunmuşdur. Temperatur artdıqda bu fluk-



Şəkil 50. 460 atomdan ibarət qızıl nanohissəcikləri.

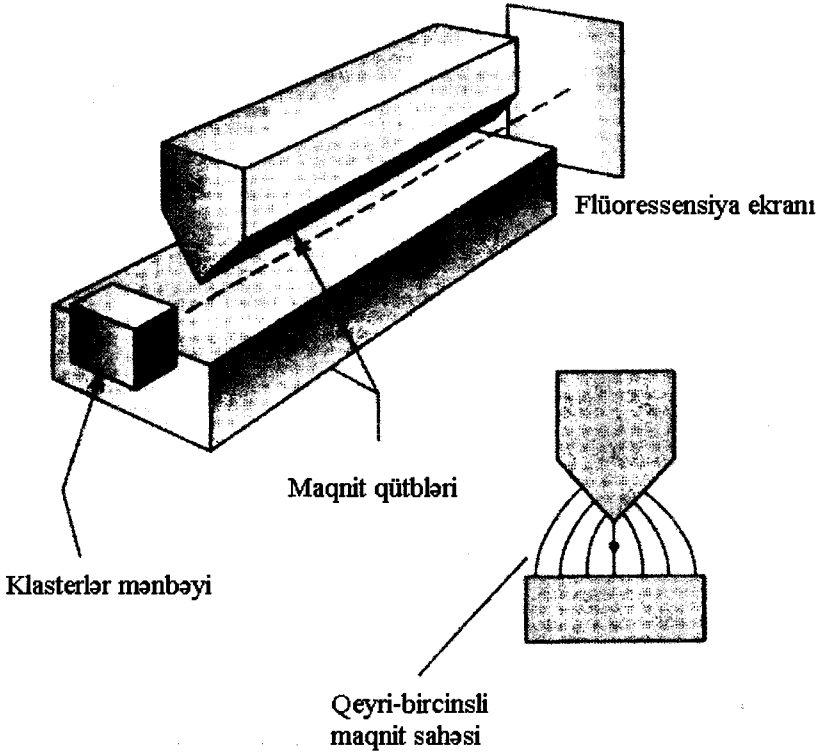
tuasiyalar atomların yerləşmə ardıcılığının itməsinə və maye damcısına oxşar atomlar yığımının formalaşmasına səbəb olur.

Maqnit klasterləri. Atomdakı elektrona nüvə ətrafında fırlanan nöqtəvi yük kimi baxmaq olar fikri düzgün deyil və bu fikri əsas tutmaqla bəzi xassələr haqqında yanlış nəticələrə gələ bilərik. Çünki belə hərəkət zamanı elektron bucaq və ya fırlanma

momentinə malik olur və 1s-halı istisna olmaqla maqnit sahəsi yaradır. Bu cür hərəkətdə maqnit sahəsi ox maqnit sahəsinə uyğun olur. Deyirlər ki, elektron bu halda orbital maqnit momentinə malikdir. Lakin elektronun spinə malik olması ilə elektron tərəfindən maqnit momentinə digər paylar da verilir. Məlumdur ki, klassik baxımdan elektrona ox ətrafında fırlanan sferik yük kimi baxmaq olar. Ona görə də elektronun tam maqnit momenti spin və orbital maqnit momentlərinin cəmindən ibarət olacaq. Buradan alırıq ki, atomun tam maqnit momenti isə bütün elektronların və nüvələrin momentlərinin vektorial cəminə bərabər olmalıdır. Birinci yaxınlaşmada nüvə maqnit momentini, kiçik qiymətə malik olduğu üçün nəzərə almamaq olar. Cüt elektronlar sayına malik enerji səviyyələrində elektronların maqnit momentləri cüt-cüt əks istiqamətli olduqları üçün, atomun tam momenti sıfır bərabər olacaq. Ona görə də bərk cisimlərdə atomların əksəriyyəti maqnit momentinə malik olmurlar. Ancaq dəmir, manqan və kobalt kimi elementlərdə ion keçidləri mövcud olduğundan (yəni onların d orbitalları dolduqları üçün), bu ionlar sıfır maqnit momentinə malik olurlar. Əgər bütün atomların maqnit momentləri eyni istiqamətə yönəldərsə, bu cür atomlardan ibarət kristallar ferromaqnit adlanacaqlar.

Bu kiçik başlıqda biz, maqnit momentinə malik atomlardan ibarət metal nanoklasterlərinin maqnit xassələrindən söhbət açacağıq. Klasterdə hər bir atomun maqnit momenti digər atomların maqnit momentləri ilə qarşılıqlı təsirdə olur və bu səbəbdən də klasterin hər hansı bir simmetriya oxuna görə bütün momentləri eyni istiqamətə yönələcəklər. Belə klaster sıfırıncı maqnit momenti cəminə malik olduğu üçün, deyirlər ki, o maqnitləşib. Bu cür klasterin maqnit momentini şəkil 51-də göstərilən Ştern-Herlax təcrübəsinə görə hesablamaq olar.

Klasterdəki hissəciklər bircins olmayan maqnit sahəsinə doğru yönəldilir. Sahənin qradiyentinə və gücünə görə hissəciklərin maqnit momenti müəyyən edilir. Lakin hissəciklərin bu təcrübə ilə hesablanmış maqnit momentləri, klasterdə elementar momentlərin yerləşmə vəziyyətinə görə nəzərdə tutulan qiymə-



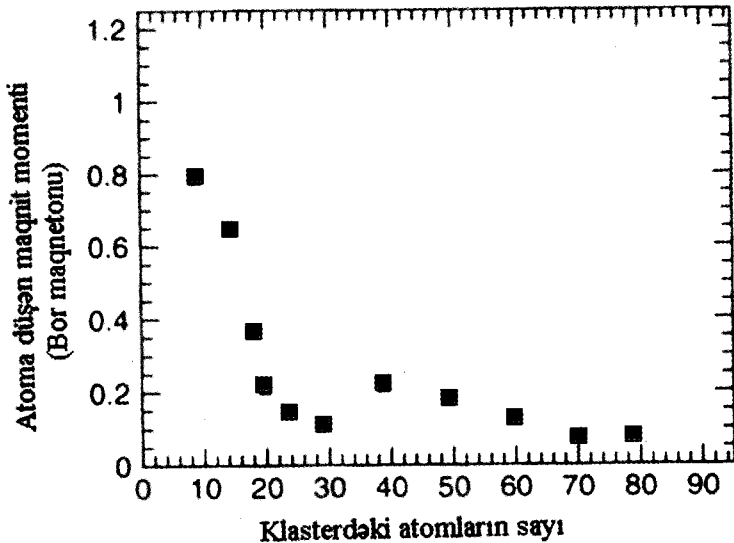
Şəkil 51. Nanohissəciyin maqnit momentini ölçmək üçün istifadə olunan Ştern-Herlax təcrübəsi. Metal klasterləri dəstəsi mənbədən sabit maqnit qütbləri arasına yönəldilir. Maqnit momenti qütbləri ilə formadadır ki, hissəciyin maqnit dipol momentinə təsir edən qüvvə dəstəni özündən itələməklə maqnit sahəsinin sabit qradiyenti əldə edilsin.

tindən həmişə kiçik olur. Bunu belə izah etmək olar: klasterdə atomlar rəqs edirlər; bu rəqslərin enerjisi temperatur artdıqca artır; onlar klasterin ayrı-ayrı atomlarının maqnit momentlərinin yerləşmə ardıcılığında bəzi dəyişikliklərə səbəb olur. Ona görə də onun tam maqnit momenti bütün atomların paralel olduğu vəziyyətdəki qiymətindən aşağı qiymətə malik olacaq.

Ayrıca götürülmüş klasterin maqnit momenti sabit sahə ilə ehtimallı təsirdə olur ki, onun sahə istiqamətində yerləşməsi onun əksinə yerləşməsindən daha ehtimallı olur. Belə olduqda tam maqnit momenti temperaturun artması ilə azalır, yəni tempe-

raturla əks mütənasibdir. Klasterin maqnit momentinin maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsiri rəqsi enerjiden böyük olduqda, ossilyasiyaya görə ortalanma baş verir (lakin klasterin bir tam kimi fir lanmasına görə ortalanma baş verir). Belə vəziyyət **dondurulmuş momentlər maqnetizmi** adlanır.

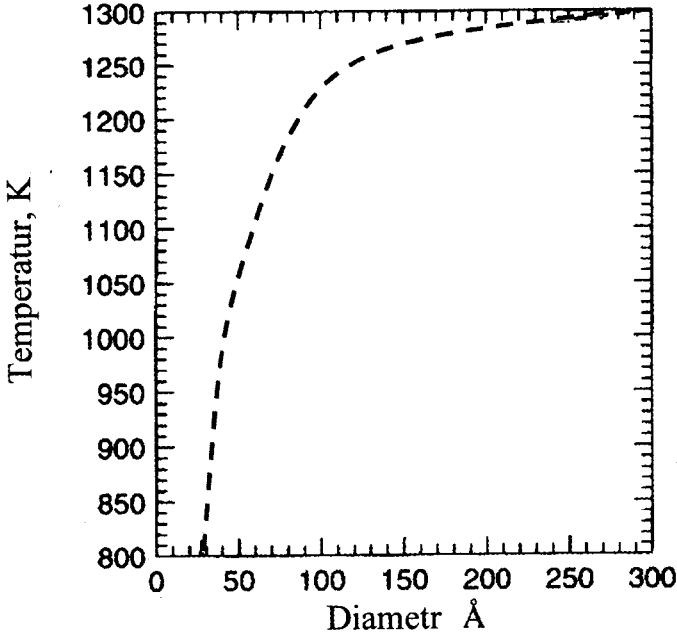
Nanohissəciklərdə müşahidə olunan ən maraqlı xüsusiyyətlərdən biri qeyri-maqnit atomlarından ibarət klasterin tam maqnit momentinə malik olmasıdır. Məsələn, atomlarının sayı 20-dən az olan renium klasterlərində maqnit momentlərinin olduğu aydın hiss olunur. Şəkil 52-də maqnit momentinin klasterin ölçülərindən asılılığı təsvir olunub. $n < 1$ olduqda maqnit momenti ən böyük qiymət alır.



Şəkil 52. Renium nanohissəciklərin atomlarının sayından asılı olaraq, atomlarının maqnit momentlərinin asılılığı.

Makro-dan nano-ya keçid. Hansı sayda atomlarda klaster özünü həcmli cisim kimi aparır? 100 atomdan az klasterin ionlaşma enerjisi, yəni klasterdən bir elektronun qopması üçün lazım olan enerji çıxış işinə görə fərqlənir. **Həcmli cisimdən elektronun çıxarılmasına sərf olunan enerjiyə çıxış işi deyildir.** 1000 atomdan çox ölçülü qızıl klasterlərinin erimə temperaturu həcmli

qızılınkı tərtibində olur. Şekil 53-də qızıl nanohissəciyinin ərimə temperaturunun hissəciyin diametrindən asılılıđı təsvir olunub. Mis klasterində atomlararası orta məsafə o vaxt həcmli materialdakı kimi olur ki, onun  l l ri klasterində 100 atom olan tərtib-də olsun. Ümumiyyətlə, həcmli cisimlərə xas müxtəlif fiziki xassələrə müxtəlif  l l  klasterlər malik olurlar.



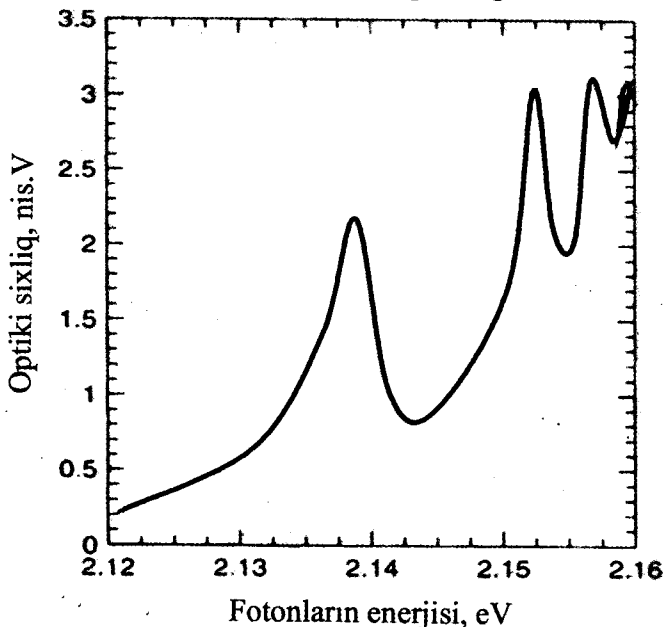
Şekil 53. Qızıl nanohissəciklərin  l l rindən asılı olaraq ərimə temperaturu

4.2. Yarımk cirici nanohissəciklər

Optik xassələr. Son illər adi  raitd   z n  yarımk cirici kimi aparən maddələrin nanohissəcikləri daha intensiv sürətdə öyrənilir. Təcrübələrin çoxu onların elektron x susiy tl rinin tədqiqi istiqamətdə aparılır ki, sonda bu hissəciklərdən kvant nöqtələri kimi istifadə edilə bilinsin. Ona görə də bu bölməyə yayırk cirici nanohissəciklər adının verilməsi bir o qədər də düzgün deyildir.  unki germanium və ya silisium nanohissəcikləri özləri ayrılıqda yarımk cirici deyillər. Si_n nanohissəciyi isə helium dəstəsində silisiumun lazer buxarlanması zamanı əmələ gəlir. Neytral klasterlərin ultrab n v şyi lazerlə fo-

tolizi zamanı ionlaşan klasterlərin kütləsinin yükədən asılılığı kütləspektrometrlə ölçülür. Yarımkəçirici materialların nanohissəciklərinin ən maraqlı xüsusiyyəti onun optik xassələrinin həcmli materialdakından fərqli olmasıdır. Udmanın optik spektrləri hissəciklərin ölçülərinin kiçilməsi ilə mavi tərəfə hiss olunacaq dərəcədə sürüşməsi müşahidə edilir (yəni dalğa uzunluğunun azalması istiqamətə).

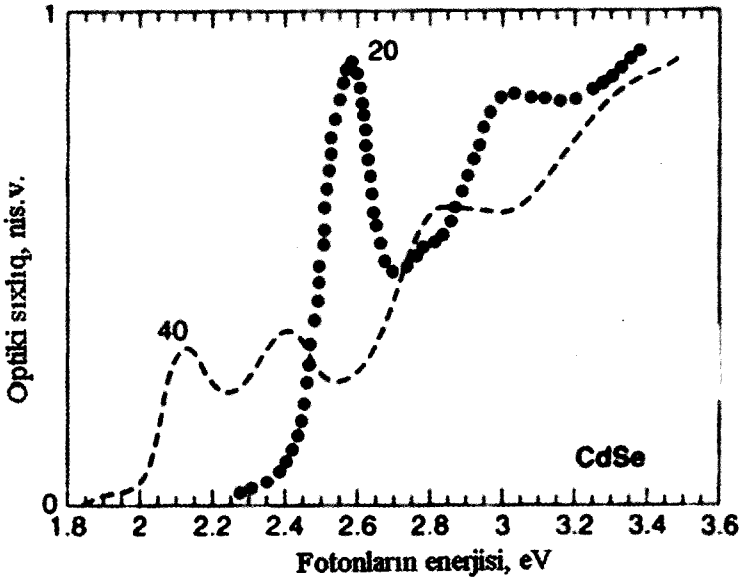
Eksiton adlanan bağlı elektron-deşik cütü həcmli yarımkəçiricidə yarığın enindən böyük enerjiyə malik fotonun təsiri ilə yarana bilər. **Yarıq – valent zonasının dolu yuxarı enerji səviyyəsi ilə keçirici zonanın ona yaxın yerləşən dolmamış alt səviyyəsi arasındakı enerji intervalına deyilir.** Foton dolu zonadan dolmamış zonaya elektronu həyəcanlandırır. Nəticədə dolu valent zonada müsbət effektiv yüklü elektrona uyğun deşik əmələ gəlir. Müsbət deşikle mənfi elektron arasında kulon qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan bağlı cütlük (bunu biz eksiton adlandırırıq), kristal boyu hərəkət edə bilər. Elektron və deşik qəfəsin bir çox parametrləri tərtibində yerləşir. Eksitonların varlığı yarımkəçiricilərin elektron xassələrinə və optik udulmaya öz təsirini göstərir. Eksitona enerji səviyyələri quruluşu analogi olaraq hidrogen atomu kimi, lakin



Şəkil 54. Cu₂O-də eksitonların hidrogenəbənzər keçidlərində optik udulmanın spektri.

kiçik enerji miqyaslı hidrogenəbənzər atom kimi də baxmaq olar. Bu hidrogenəbənzər səviyyələr arasında işığın təsiri ilə yaranan keçidlər udma spektr xətlərinin yaranmasına səbəb olur ki, bu xətləri hidrogen atomu səviyyələrinin baş kvant ədədlərinə görə nömrələmək olar. Şəkil 54-də mis oksidinin (Cu_2O) udma optik spektrləri təsvir olunmuşdur.

Burada eksitonların udma spektrləri aydın hiss edilir. Nano-hissəciklərin ölçülərini elektron-deşik radiusuna yaxın qiymətə qədər azaltdıqda maraqlı dəyişikliklər müşahidə olunur. Burada 2 vəziyyət yarana bilər: zəif və qüvvətli lokallaşma rejimi. Zəif lokallaşma rejimində hissəciyin radiusu eksitonun radiusundan böyük, lakin eksitonun öz yerdəyişmə oblastı isə məhdudlaşmış olur. Bu isə spektrin mavi tərəfə sürüşməsinə gətirir. Hissəciyin radiusu elektron-deşik orbitalı radiusundan kiçik olduqda, elektron və deşiyin hərəkəti bir-birindən asılı olmur. Bu səbəbdən də eksiton məhv olur. Elektron və deşik özünəməxsus enerji səviyyələrinə malik olur ki, bu da mavi tərəfə sürüşməyə və yeni udma xətlərinin yaranmasına səbəb olur. Şəkil 55-də 10K temperaturunda müxtəlif ölçülü CdSe nanohissəciyinin udma spektrləri təsvir olunub.

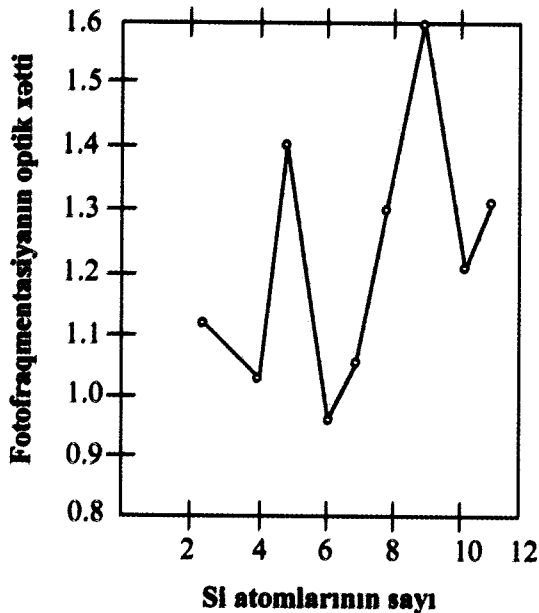


Şəkil 55. 20Å və 40Å ölçülü CdSe nanohissəciklərinin optik udulma spektrləri.

Görürük ki, udma sərħəddi adlanan ən kiçik udulma enerjisi nanohissəciyin ölçülərinin azalması ilə böyük enerji tərəfə sürüşür. Udma sərħəddinin yarığın olması nəticəsində əmələ gəlməsi faktı göstərir ki, hissəciyin kiçilməsi yarığın kiçilməsinə gətirir. Bundan başqa nanohissəciklərin ölçülərinin azalması ilə udma intensivliyinin artması da müşahidə olunur. Böyük enerjilərdə piklər eksitonlarla bağlı olub, hissəciyin ölçülərinin kiçilməsi ilə mavi tərəfə sürüşürlər. Hissəciyin ölçülərinin kiçilməsi ilə elektron və deşik bir-birinə yaxınlaşır. Bu isə enerji səviyyələri arasındakı məsafənin dəyişməsinə səbəb olur.

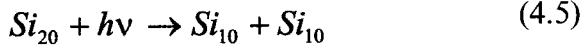
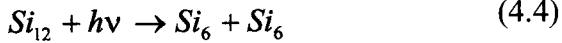
Fotofraqmentasiya. *Fotofraqmentasiya dedikdə klasterin dağılma ehtimalı ölçüsü başa düşülür.* Nanohissəciklərin fraqmentasiyası (fraqmentlərə, hissələrə ayrılması) klasterlərin ölçülərindən, işıq şüası intensivliyindən və dalğa uzunluğundan asılıdır. Şəkil 56-da 532 nm lazer şüasının təsiri altında fotofraqmentasiyanın silisium fraqmentinin ölçülərindən asılılığı təsvir edilib.

Bu şəkildən görürük ki, birölçülü hissəciklərin dissosiasiyası digər ölçülü hissəciklərinkindən daha ehtimallıdır.



Şəkil 56. Silisium nanohissəciyinin hissəcikdəki atomların sayından asılılığının fotodissosiasiya xətti.

Müşahidə etdiyimiz bəzi reaksiyalarda fraqmentasiya



kimi getmişdir. Burada hv - işıq enerjisi fotonudur. Analoji nəticələr germanium nanohissəcikləri üçün də alınmışdır. 30 atomdan böyük ölçülü hissəciklərdə müşahidə olunan fraqmentasiya isə partlayış formasında baş verir.

Kulon partlayışı. Klasterin bir neçə dəfə ionlaşması qeyri-stabilliyə gətirir ki, bu da öz növbəsində sürətli yüksək enerjili dissosiasiyaya və ya parçalanmaya səbəb olur. Fraqmentlərin bu prosesdə uçma sürəti çox böyük olur. Bu hadisə **Kulon partlayışı** adlanır. Klasterin çox saylı ionlaşması atomlarda yüklərin yenidən paylanmasına səbəb olur. Bu isə hər bir atomun daha müsbət yüklənməsinə gətirir. Atomlararası elektrostatik itələnmə enerjisi rabitə enerjisindən böyük olduqda, atomlar bir-birindən böyük sürətlə aralanırlar. Q yüklü klasterin stabil olması üçün atomların N minimal sayı atomun növündən və klasterin atomları arasındakı rabitənin təbiətindən asılıdır. Cədvəl 4.2-də müxtəlif növ atom və molekulardan ibarət iki dəfə ionlaşmış klasterlərin ən kiçik ölçüləri verilib.

Cədvəldən görürük ki, böyük klasterlər yüksək ionlaşma pilləsində asanlıqla stabilləşirlər. Təsirsiz qazların klasterləri orta hesabla böyükdürlər, çünki onların atomlarını təşkil edən hissəciklər qapalı örtüyə malikdirlər və Van-der-Vaals adlanan daha zəif qüvvələrlə bir-birinə bağlanırlar.

Cədvəl 4.2

**Bir neçə dəfə ionlaşmış müxtəlif növ kiçik klasterlər
(bundan kiçikləri parçalanır)**

Atom	Y ü k		
	+2	+3	+4
Kr	Kr ₇₃		
He	He ₅₂	He ₁₁₄	He ₂₀₆
CO ₂	(CO ₂) ₄₄	(CO ₂) ₁₀₆	(CO ₂) ₂₁₆
Si	Si ₃		
Au	Au ₃		
Pb	Pb ₇		

4.3. Təsirsiz qazların atom klasterləri və molekulyar klasterlər

Təsirsiz qazların klasterləri. Cədvəl 4.2-də müxtəlif növ nanohissəciklər göstərilib. Yarımkəçirici və metal atomlarından başqa nanohissəciklər təsirsiz qaz (məsələn, kripton, ksenon və s.) atom və molekullarından da (məsələn, su molekulu) ibarət ola bilər. Ksenon klasterlərini yüksək səsli qaz axınının vakuumba nazik kapilyarda adiabatik genişlənməsi nəticəsində almaq olur. Sonra bu qaz kütlə-spektrometrə yığılır, burada elektron dəstəsi ilə ionlaşır və bundan sonra yükün kütləyə münasibəti hesablanır. Metallarda olduğu kimi, burada da müəyyən sayda atomlardan təşkil olunmuş klasterlərin stabilliyini göstərən sehrli ədədlər vardır. Ksenonun stabil klasterləri 13, 19, 25, 55, 71, 87 və 147 atomdan təşkil olunub. Arqon klasterləri də eyni quruluşlu sehrli ədədlər toplusuna malikdir. Təsirsiz qazların elektron örtükləri dolu olduğu üçün, onların sehrli ədədləri fəsil 2-də müzakirə etdiyimiz quruluş sehrli ədədlərindən ibarət olacaq. Təsirsiz qaz klasterlərində atomları bağlayan qüvvələr metal və yarımkəçiricilərə nisbətən zəifdir. Təsirsiz qazların atomlarının elektron örtüklərinin dolu olmasına baxmayaraq, elektronların atomlar ətrafında hərəkəti nəticəsində onlar sıfırdan fərqli P_1 dipol momentinə malik olurlar. Müsbət və mənfi yüklərin bir-birindən müəyyən məsafəyə qədər aralanması nəticəsində elektrik dipol momenti yaranır. Belə dipol bu atomdan R məsafədə yerləşən digər atomda $2P/R_3$, gərginlikli elektrik sahəsi yaradır. Bu da öz növbəsində $2aP/R_3$ -ə bərabər (burada a – elektron polyarlaşması adlanır) ikinci atomda P_2 dipol momenti induksiya edir. Beləliklə, təsirsiz qazın 2 atomu bir-birini cəzb edən

$$U(R) = \frac{2P_1P_2}{R^3} = \frac{-4aP_1^2}{R^6} \quad (4.7)$$

potensialını yaradır. Bu isə gördüyümüz kimi, bizə Van-der-Vaals potensialı kimi məlumdur. 2 atomun bir-birinə çox yaxınlaşması və elektron örtüklərinin bir-birini örtüyü üçün itələmə qüvvəsi meydana gəlir. Təcrübə ilə müəyyən olunmuşdur ki, bu potensial B/R^{12} şəklindədir. Beləliklə, təsirsiz qazlarda 2 atomun qarşılıqlı təsirinin tam potensialı aşağıdakı kimi olacaq:

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6} \quad (4.8)$$

Bu isə Lennard-Cons potensialı adı ilə məlumdur, təsirsiz qaz klasterlərinin quruluşlarının hesablanmasında istifadə edilir. Bu potensial ilə yaranan qarşılıqlı təsir qüvvəsi $R_{\min} = \left(2\frac{B}{C}\right)^{1/6}$ tarazlıq məsafəsində sıfıra bərabərdir. Böyük məsafələrdə o atomları cəzb, kiçik məsafələrdə isə dəf edir.

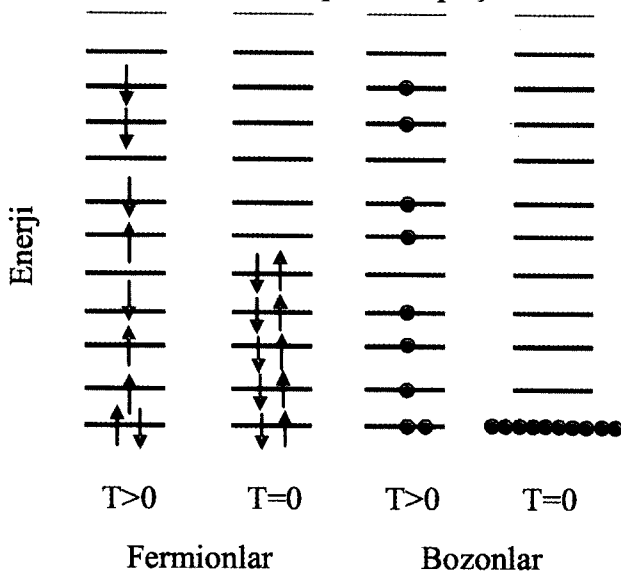
Bölmənin sonunda bir daha qeyd etmək lazımdır ki, təsirsiz qaz klasterlərində atomları bağlayan qüvvə metal və yarımkəçirici atomlarından ibarət klasterlərdəkindən zəifdir.

Yüksəkaxıcılığa malik klasterlər. Qazabənzər heliumun sərbəst yüksəksəslı genişlənməsi ilə ^4He və ^3He klasterlər atomları kütlə-spektrometriya üsulu ilə öyrənilmiş və nəticədə ^4He klasteri üçün $N=7, 10, 14, 23, 30$, ^3He klasteri üçün isə $N=7, 10, 14, 21, 30$ sehrli ədədləri müəyyən edilmişdir. Bu klasterlərin qeyri-adi xüsusiyyətlərindən biri 64 və 128 atomdan ibarət klasterlərin yüksəkaxıcılığa malik olmasıdır. Yüksəkaxıcılıqlıq atom hissəciklərinin fermion adlanan yarıtam spininin və bozon adlanan tam spininin müxtəlif davranışı nəticəsində yaranır. Bunlar arasındakı fərq sistemin enerji səviyyələrində bu hissəciklərin paylanma qanuna-uyğunluğundan asılıdır. Fermionların elektronlarının sayı bir səviyyədə ikidən artıq deyil və onların spinləri bir-birinə əks istiqamətdə yönəlmişdir. Bozonlar isə əksinə, belə məhdudiyətə malik deyillər. Bu o deməkdir ki, temperatur aşağı düşdükdə (bu vaxt hissəciklər az enerjili səviyyələrə tut-

mağa cəhd göstərilər), bütün bozonlar ən aşağı enerji səviyyəsində, fermionlar isə cüt-cüt aşağıdan yuxarıya bütün səviyyələrə zəbt edirlər. Deyilənlərin əyani görünüşü şəkil 57-də təsvir edilib. Bütün bozonlar aşağı səviyyədə olduqda, belə sistem **Bozəkondensasiya** adlanır.

Bu halda hər bir bozonun dalğa uzunluğu digərləri ilə eyni olur. 2,2K temperaturunda maye helium-4-də bozonların kondensasiyası baş verdikdə (λ -nöqtəsi), helium yüksəkaxıcı olur, yəni onun özlülüyü sıfıra qədər azalır.

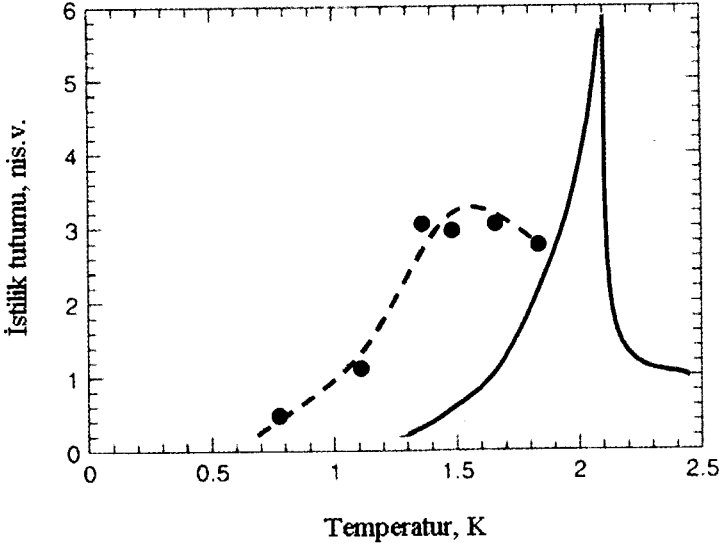
Normal mayeni uzun nazik borudan buraxdıqda, onun divarla sürtünməsi ilə əlaqədar sürəti kiçik olacaq. Lakin borunun bir ucunda təzyiqli artırmaqla maye axınının sürətini artırmaq olar. Yüksəkaxıcı halında olan maye isə, əksinə, boruda çox sürətlə hərəkət edir və borunun bir ucunda təzyiqlin artması sürətə əslə təsir etmir. 2,2K-də yüksəkaxıcı halına keçid xüsusi istilik tutumunun dəyişməsi ilə baş verir və bu keçid **lyambda-keçid** kimi məlumdur (Ümumi fizika kursundan bilirik ki, **xüsusi istilik tutumu 1 qram maddəni 1 dərəcə qızdırmaq üçün lazım olan is-**



Şəkil 57. Aşağı və yuxarı temperaturlarda fermionların və bozonların energetik səviyyələrə görə paylanmaları.

tilik miqdarına deyilir).

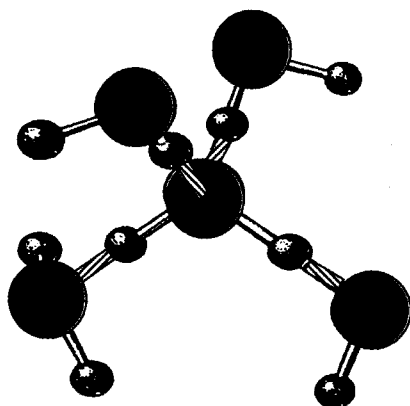
Şəkil 58-də həcmli maye heliumun və 64 helium atomundan ibarət maye klasterlərin xüsusi istilik tutumlarının temperaturdan asılılıq qrafikləri təsvir olunub. Şəkildən görürük ki, adi ${}^4\text{He}$ mayesindən fərqli olaraq, klasterləşmiş helium aşağı temperaturda yüksəkaxıcı olur.



Şəkil 58. Maye heliumun və He_{64} klasterlərinin istilik tutumlarının temperaturdan asılılığı.

Molekulyar klasterlər. Bəzi molekullar da klaster yarada bilirlər. Buna ən yaxşı misal klasterləşmiş suyu göstərmək olar. 70-ci illərin əvvəllərindən başlayaraq (nanohissəcik termininin elmə daxil edilməyindən çox-çox əvvəl) məlum idi ki, su (H_2O) izolə olunmamış molekulardan ibarətdir. Göstərilmişdir ki, $3200\text{-}3600\text{ sm}^{-1}$ tezliyində maye fazasında su molekulunun O-H uzadılmış rabitəsinin geniş ramanov spektri həm izolə olunmuş su molekulunda, həm də molekulun hidrogen rabitələri ilə bağlı klasterlərində bir-birini örtən çoxlu sayda piklərdən ibarətdir. Bilirik ki, hidrogen rabitəsində bir molekulun hidrogen atomu digər molekulun oksigen atomu ilə əlaqəyə girir, onlar arasında rabitə yaranır. Şəkil 59-da belə su klasterlərindən birinin qurulu-

şu təsvir edilib. Normal şəraitdə 80% su molekulları klasterlər şəklində bağlanırlar, lakin temperatur artdıqda bu klasterlər ayrı-ayrı molekullara dissosiasiya olunurlar (parçalanırlar). Şəkilə təsvir olunan kompleksdə hidrogen atomu 2 oksigen atomundan müxtəlif məsafələrdədir. Belə fikir söylənilir ki, zərbə dalğası 9QPa təzyiqə bərabər olduqda suyun yeni forması meydana gəlir. Bu su simmetrik hidrogen rabitəli su olacaq, yəni onun hidrogen atomu 2 oksigen atomlarından eyni məsafədə yerləşəcək. Başqa sözlə desək rabitələr hibridləşəcək. Yəqin ki, belə suyun xassələri adi suyun xassələrindən fərqli olacaq.



Şəkil 59. Suyun 5 molekullu klasteri

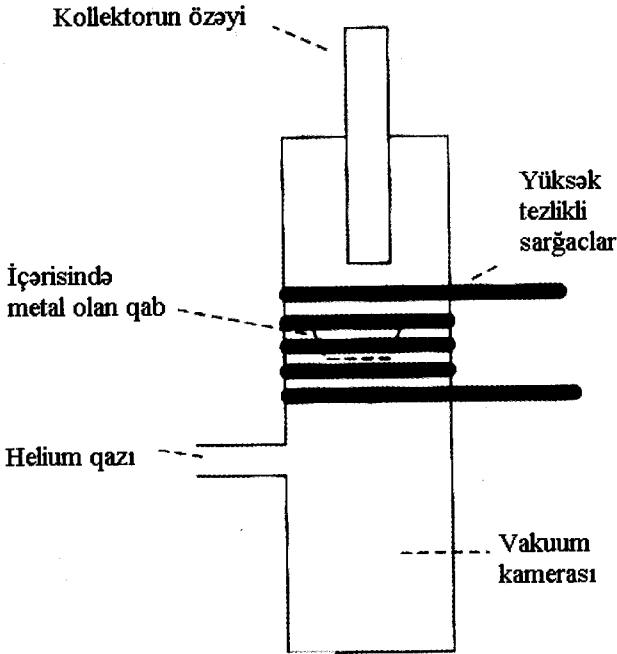
Digər molekulyar klasterlər də vardır. Bunlara misal olaraq $(\text{NH}_3)_n$, $(\text{CO}_2)_{44}$ və $(\text{C}_4\text{H}_8)_{30}$ göstərmək olar.

4.4. Sintez üsulları

Bu bölmədə artıq nanohissəciklərin lazer buxarlanması üsulu ilə alınmasından söhbət açmışdıq. Yüksək intensivlikli lazer şüası metallik oxa düşərək onun səthindən atomların buxarlanmasını yaradır. Bu atomlar soyudulduqda nanohissəcik əmələ gəlir. Nanohissəcik alınmasının digər üsulları da vardır ki, onlar haqqında biz indi danışacağıq.

Yüksək tezlikli induksiya ilə (təsirlə) qızma. Şəkil 60-da ra-

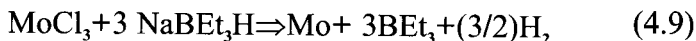
diotezlikli qızdırıcı çarx ilə yaradılan plazmadan nanohissəciyin sintezi üsulu təsvir olunub. Əvvəlcə metal boşaldılmış kamerada mil şəklində olur. Proses nəticəsində o, vakuüm kamerasının xaricində yerləşən yüksəkvoltnu radiotezlikli çarx ilə qızdırılır. Sonra sistemə helium daxil edilir. Bu, çarx ətrafında yüksəktemperaturlu plazmanın yaranmasına səbəb olur. Burada helium metal atomlarını kondensasiya edən rüşeym rolunu oynayır. Sonda bu komplekslər soyuq kollektora salınaraq nanohissəciklər əmələ gətirirlər.



Şəkil 60. Yüksək tezlikli sahə ilə qızdırılan plazma ilə nanohissəciklərin alınması qurğusu.

Kimyəvi üsullar. Yəqin ki, bütün sintez üsulları içərisində ən geniş yayılan və ən çox istifadə olunan kimyəvi üsullardır. Nanohissəciklərin alınmasında da bir neçə kimyəvi üsullardan istifadə etmək olar ki, bunlardan yalnız ikisi haqqında (termoliz və impuls lazer üsulu) biz söhbət açacağıq. Nanohissəciyin alınmasında bir neçə reduksiyaedici istifadə edilir. Bunlara misal olaraq NaBEt_3H , LiBEt_3H və NaBH_4 göstərmək olar, burada Et -

etil radikalıdır (C_2H_5). Molibden (Mo) nanohissəciyini $NaBEt_3H$ ilə toluolda həll edilmiş molibden duzundan reduksiya etməklə almaq olar. Bu reaksiya 1-5 nm ölçülü molibdenin alınması üçün gözəl nəticələr verir. Reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:



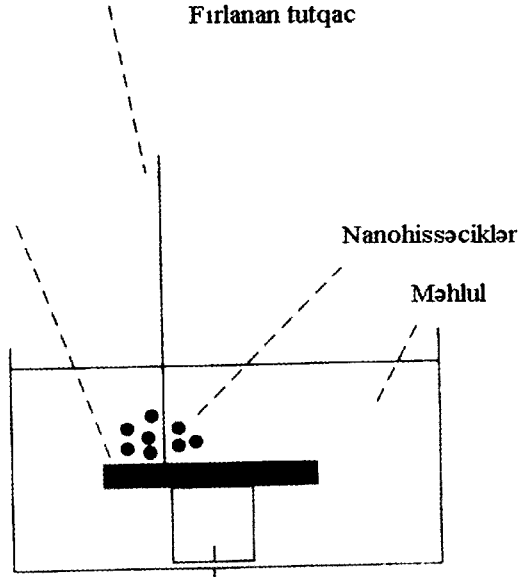
Alüminium nanohissəciyi isə toluolda $Me_2EtNAIH_3$ -ün 2 saat ərzində $105^\circ C$ -yə qədər qızması nəticəsində parçalanmasından almaq olar (Me- CH_3 metil qrupudur). Bu reaksiyada katalizator kimi titan izopropoksiddən istifadə edilir. Nanohissəciklərin ölçüləri katalizatorun seçilməsindən asılıdır. Məsələn, 80 nm hissəciyini almaq üçün titan katalizatorundan istifadə etmək məqsədəuyğundur. Nanohissəciklərin bir-birinə yapışmasının qarşısını almaq üçün məhlulda səthi-aktiv maddələr, məsələn olein turşusu əlavə etmək olar.

Termoliz. Nanohissəcikləri özündə metal kationları, molekulyar anionlar və ya metalüzvi birləşmələr olan möhkəm maddələrin yüksək temperaturda parçalanması nəticəsində yaratmaq olar. Belə proses *termoliz* adlanır. Məsələn, litiumun kiçik hissəcikləri Li_3N -ü (litium azid) ayırmaqla almaq olar. Maddə havası sovrulmuş (vakuum) kvarts borusuna salınır və $400^\circ C$ -yə qələr qızdırılır. $370^\circ C$ temperaturunda azid parçalanır və ondan N_2 qazı ayrılır. Bunu vakuum fəzasında təzyiğin artması ilə təyin etmək olar. Bir neçə dəqiqədən sonra təzyiğin ilk andakı qiymətə enməsi N_2 -nin tam ayrılmış olduğunu göstərir. Yerdə qalmış litium atomları kiçik kolloid metal hissəcikləri şəklində birləşir. Bu üsulla 5 nm-dən kiçik ölçülü hissəciklər almaq olar. Şəkil 61-də bu üsulla alınmış nanohissəciklərin EPR üsulu ilə spektrləri təsvir edilib.

İmpuls lazer üsulu. Gümüş nanohissəciyini almaq üçün impuls lazer üsulundan istifadə edilmişdir (şəkil 62). Gümüş nitrat və reduksiyaedici məhlulu hərəkət edən diskə oxşar qarışdırıcı cihazdan keçir. Gümüş nitratı reduksedici ilə isti hissələrdə gümüş nanohissəciyi yaradaraq məhluldan ayrılır və sentrifüqaya daxil olur. Hissəciyin ölçüsü lazer şüası enerjisindən və diskin fırlanma sürətindən asılıdır. Bu üsul yüksək məhsuldarlığı ilə (2-3 q/dəq) seçilir.

İmpuls lazerinin şüası

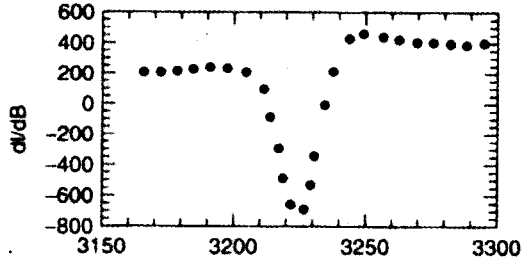
Fırlanan tutqac



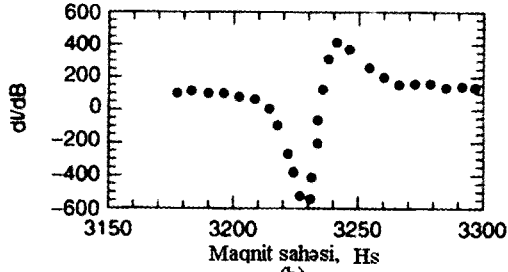
Altlığın fırlanan diski

Şəkil 61. Li_3N 300K və 77K temperaturda parçalanması üsulu ilə alınmış elektron keçiriciliyinin EPR spektrləri.

Beləliklə bu fəsildə nanohissəciyin fiziki, kimyəvi, elektrik xassələrinin tərkibindəki atomların tipindən və sayından asılılığı əyani şəkildə göstərilmişdir. Məsələn, nanohissəciyin rəngi, reaksiya qabiliyyəti, stabilliyi və maqnit xassələri klasterin ölçülərindən asılıdır. Bəzi hallarda nanohissəciklərdə həmin materialdan olan həcmli cisimdən fərqli xüsusiyyətlər də özünü biruzə verir ki, buna misal olaraq maqnitlənməmiş atomlardan ibarət klasterlərdə maqnit xassələrinin olmasını göstərə bilərik. Nanohissəciklərə məxsus bu və digər faktlar alimlər qarşısında geniş imkanlar açır.



(a)



(b)

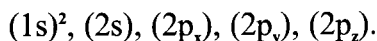
Şəkil 62. İmpuls lazeri vasitəsi ilə gümüş nanohissəciklərinin alınması qurğusu.

KARBON NANOQURULUŞLARI

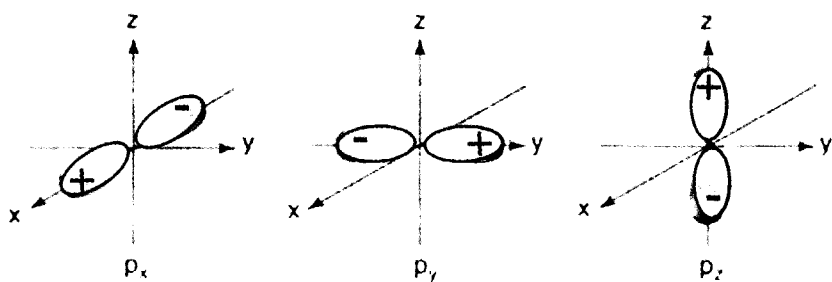
Bu fəsildə müxtəlif karbon nanoquruluşları nəzərdən keçiriləcək. Karbon nanoquruluşlarının ayrıca fəsildə verilməsi karbon rabitəsinin qeyri-adi təbiətə malik olması və bu rabitənin üzvi molekul yaratdıqda oynadığı rolun vacibliyi ilə bağlıdır.

5.1. Karbon molekulları

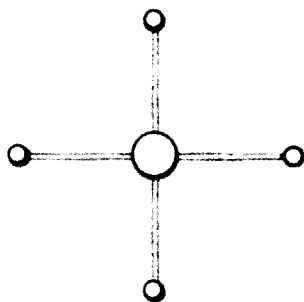
Karbon rabitəsinin təbiəti. Karbon rabitəsinin təbiətini başa düşmək üçün karbon atomunun elektron quruluşunu nəzərdən keçirmək lazımdır. Həyəcanlanmamış karbon atomunun 6 elektronu aşağı enerji səviyyələrində yerləşir. Karbon atomu molekulda digər atomlarla karbon rabitələri yaratdıqda, onun elektron quruluşunun görünüşü aşağıdakı kimi olur:



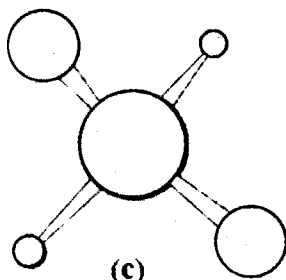
$n=1$ kvant ədədli 1s aşağı səviyyədə spinləri müxtəlif istiqamətlərə yönəlmiş iki elektron yerləşir. S halında elektronun yükünün paylanması sferik simmetrikdir. Bu 1s-elektronlar kimyəvi rabitənin yaranmasında iştirak etmirlər. Digər 4 elektronlar $n=2$ səviyyələrində - biri sferik simmetrik s orbitalında, üçü isə p_x -, p_y - və p_z -orbitallarında yerləşir. p orbitalında yükün paylanması bir tərəfə çox uzadılmış formaya malikdir və onun oxları qarşılıqlı bir-birinə perpendikulyardır (şəkil 63 a). Xarici s-orbitalı və 3 p-orbitaları karbon atomunun digər atomlarla kimyəvi rabitəsini formalaşdırır. Bu orbitallarda yüklərin paylanması elə olur ki, onlar bir-birini örtür. 2 bağlı atomun elektron buludlarını bu atomları yapışdıran yapışqan kimi təsəvvür etmək olar. Bu mülahizələrə görə CH_4 metan molekulu şəkil 63 b-də göstərilən görünüşə malik ola bilərdi, yəni H-C rabitələri qarşılıqlı perpendikulyar yerləşərdi.



(a)



(b)



(c)

Şəkil 63. a) karbonun p_x -, p_y - və p_z - karbon atomunun orbital sxemləri, b) CH_4 metan atomu molekulu quruluşu, c) metanın real quruluşu

Lakin həqiqətdə isə metan molekulu quruluşu belə deyil, şəkil 63c-də göstərilən tetraedrik quruluşa malikdir (karbon rabitələri arasındakı bucaq $109^{\circ}29'$ -dir). Bu fakt hibridləşmə konsepsiyası ilə izah edilir. Karbon atomunda $2s$ - və $2p$ -səviyyələri arasında enerjilər fərqi çox kiçik olması $2s$ -hala uyğun dalğa funksiyasının $2p$ -hala uyğun bir və ya bir neçə dalğa funksi-

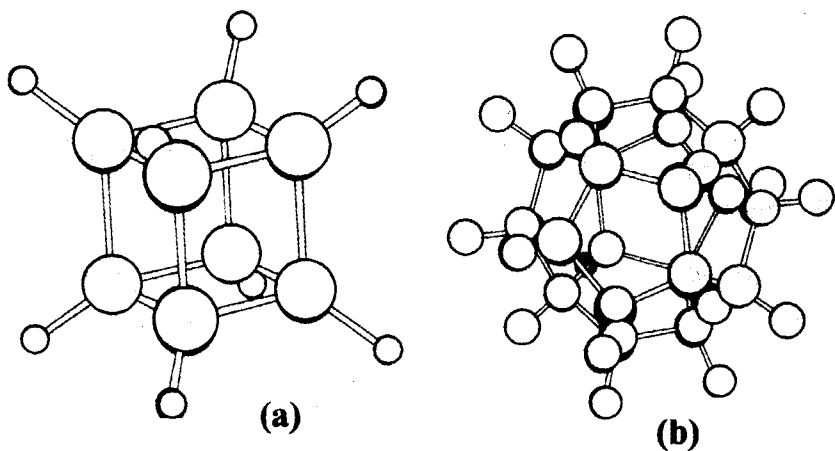
yaları ilə qarışmasına imkan yaradır. Onda valent halın normallaşmamış Ψ dalğa funksiyası aşağıdakı şəkildə yazılır:

$$\Psi = s + \lambda p \quad (5.1)$$

Burada $p - p_i$ orbitallarının qarışığını göstərir. Belə hibridləşmədə p -orbitallarının yarpaqlarının istiqaməti və onlar arasındakı bucaq dəyişir. Bucaqların qiyməti p -halı ilə s -halı arasındakı nisbi λ qarışma əmsalından asılıdır. 5.1 cədvəlində müəyyən edilmiş 3 növ hibridləşmə və müxtəlif hallar üçün rabitələr arasındakı bucaqlar verilmişdir ($H-C \equiv C-H$ asetilenin xətti quruluşu, $H_2C \equiv CH_2$ etilenin planar quruluşu və CH_4 metanın tetraedrik quruluşu üçün, uyğun olaraq, 180° , 120° və $109^\circ 28'$ götürülür). Əsasən üzvi molekullarda karbon rabitələri arasında bir çox bucaqlar məhz bu qiymətlərə malik olurlar (məsələn, almazda 109° , qrafit və benzolda 120°).

Bərk karbon allotrop modifikasiyalar adlanan 2 əsas formada - almaz və qrafit formasında olur. Otaq temperaturunda onlar stabildirlər. Almaz bir-biri ilə sp^3 -hibridləşmə rabitələri ilə tetraedrik birləşmiş karbon atomlarından ibarətdir. Onun hər bir karbon atomunun 4 qonşusu var. Qrafit isə laylı quruluşa malikdir və hər lay altıbucaq şəklində aralarındakı bucaq 120° olan sp^2 -hibridləşmə rabitələri ilə birləşmiş karbon atomlarından ibarətdir. Onun hər bir karbon atomunun müstəvidə 3 qonşusu var. Bu heksaqonal laylar bir-biri ilə zəif Van-der-Vaals quvvələri ilə bağlıdırlar (bax əvvəlki fəslə).

Yeni karbon quruluşları. 1964-cü ilə qədər belə hesab edilirdi ki, karbohidrogenlərdə, yəni karbon və hidrogendən ibarət birləşmələrdə yuxarıda göstərilənlərdən fərqli rabitələr yarana bilməz. Lakin 1964-cü ildə Çikaqo Universitetin əməkdaşı Fil İton şəkil 64 a-da təsvir olunmuş C_8H_8 kvadrat molekulunu sintez etdi və onun adını kuban qoydu. 1983-cü ildə isə Ohayo Universitetindən L.Palett dodekaedrik formalı C-C rabitələri arasındakı bucaqlar 108° və 110° olan 5-bucaqlı karbon atomlarından ibarət $C_{20}H_{20}$ molekulunu sintez etdi (şəkil 64 b).



Cədvəl 5.1-də verilmiş standart hibridləşmə bucaqlarından fərqli bucaqlı karbohidrogen molekullarının sintezi karbon nanoquruluşların yaradılması yolunda atılan addımlar idi.

5.2. Karbon klasterləri

Kiçik karbon klasterləri. Karbon klasterlərini almaq üçün şəkil 36-da təsviri verilmiş qurğudan istifadə etmək olar. Elektroneutral klasterlər dəstəsi ultrabənövşəyi lazerlə fotoionlaşdırılır və kütlə-spektrometrdə təhlil edilir. Şəkil 65-də bu cür aparılmış təcrübə ilə əldə edilmiş tipik kütlə-spektrlər əks olunub. Kiçik klasterlərin molekulyar orbitallar üsulu ilə hesablanmasından alırıq ki, bu klasterlər xətti və ya müstəvi olmayan qapalı monotsiklik həndəsi quruluşa malikdirlər (şəkil 66). sp-hibridləşmiş xətti quruluşları N-in tək qiymətlərində, tsiklik quruluşları isə -cüt qiymətlərində müşahidə etmək olur. 3, 11, 15, 19 və 23 atomdan ibarət standart bucaqlı açıq quruluşlar spektrdə daha çox hiss edilir, yəni onlar daha stabildirlər.

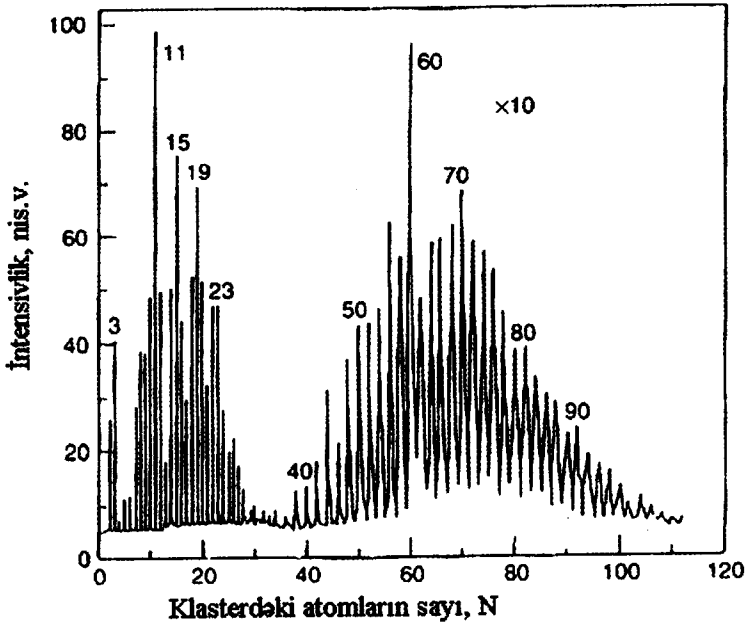
Cədvəl 5.1

Rabitələrarası bucaq əmələ gətirən *spn*-hibridləşmə tipləri və uyğun molekularda misallar

Hibridləşmə tipi	diaqonal <i>sp</i>	triqonal <i>sp</i> ²	tetraedrik <i>sp</i> ³
Rabitəyə qoşulmuş orbitlər	<i>s, p_x</i>	<i>s, p_x p_y</i>	<i>s, p_x p_y p_z</i>
Misal	C ₂ H ₂ -asetilen	C ₂ H ₄ -etilen	CH ₄ -metan
λ -in qiyməti	1	2 ^{1/2}	3 ^{1/2}
Rabitənin bucağı	180°	120°	109°28'

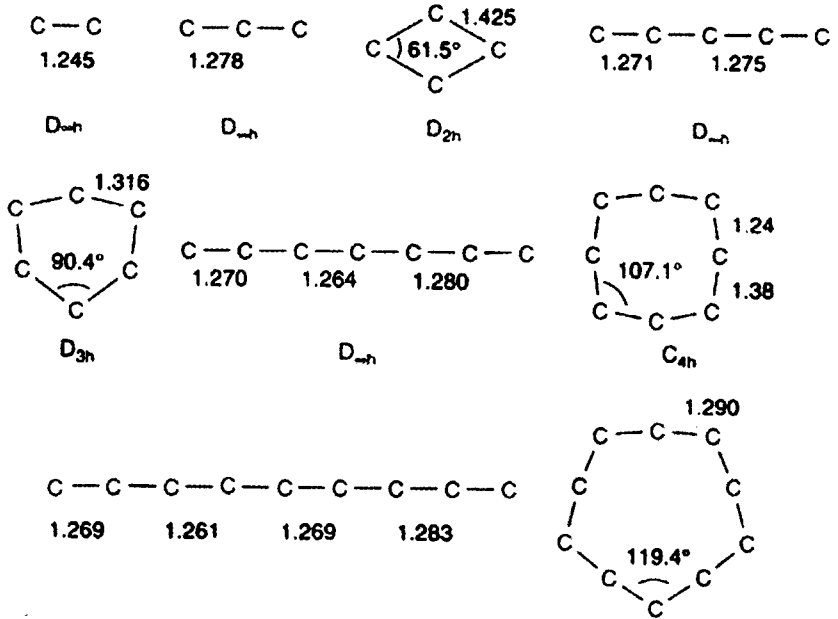
Qapalı quruluşlar isə hibridləşmənin adi nəzəriyyəsinə görə deyilmiş karbon bucaqlarından fərqli bucaqlara malikdirlər N=60 ölçülü klasterin (şəkil 65) kütlə-spektri üçün çox yüksək piklər alınmışdır. Bu pikin və quruluşun izah edilməsi Nobel mükafatı ilə nəticələnmişdir.

C₆₀ füllereninin kəşfi. Futbol topuna bənzər 60 karbon atomundan ibarət molekulun kəşfi ulduzlararası fəzada materiyanın təbiə-



Şəkil 65. Karbon klasterlərinin kütlə-spektri. C₆₀ və C₇₀ nümunələri füllereninin piki.

tinin öyrənilməsi zaman gözlənilmədən baş vermişdir. Bu zaman ulduzlararası tozda işıqın udulması öyrənilirdi. Müəyyən edilmişdir ki, fəzanın uzaq bir nöqtəsində yerləşən ulduzun işığı kosmik

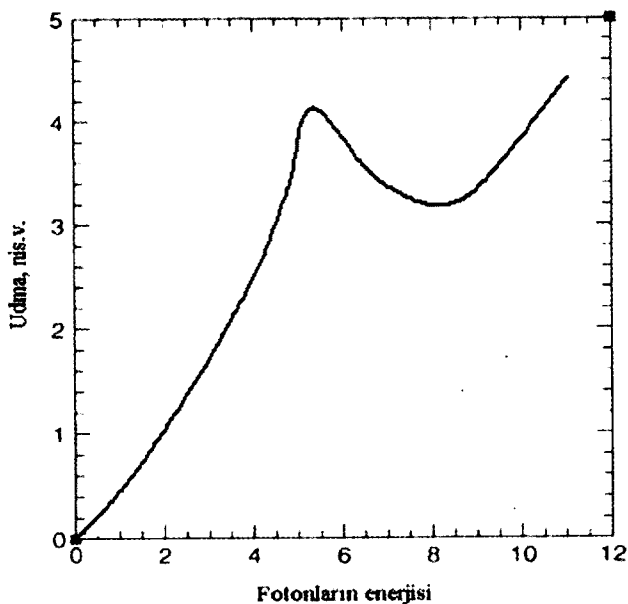


Şəkil 66. Kiçik karbon klasterlərinin quruluş

fəzadan keçdikdə onun intensivliyi zəifləyir. Bu hadisə *optik udulma* adlanır və onun meydana gəlməsi ulduzdan Yerə qədər olan məsafədə ulduzlararası tozun işığı udması və səpməsi ilə bağlıdır.

Alimlər tərəfindən bu udulma müxtəlif dalğa uzunluqlarında intensivliyin ölçülməsi ilə tədqiq edilirdi. Bu təcrübələrə görə müəyyən olunmuşdur ki, ultrabənövşəyi diapazonda udulma 220 nm dalğa uzunluğunda artır (bu 5.6 eV kvant enerjisinə uyğundur). O zaman bu udulmanı ulduzlararası mühitdə olan qrafitin hipotetik kiçik hissəciklərindən işığın səpilməsi ilə əlaqələndirirdilər. Şəkil 67-də udulma intensivliyinin fotonların enerjisindən asılılıq qrafiki təsvir olunub. 220 nm oblastında optik udulma astronomlar arasında qəbul olunmuş bir fakt idi.

Arizona Universitetindən Donald Xoffman və Heydelberqlə Maks Plank adına Nüvə Fizikası İnstitutundan Volfqanq Kratç-



Şəkil 67. Ulduzlararası mühiti keçən ulduz işığının optik spektri. 5,6 eV udulma piki ulduzlararası tozlarda C_{60} olmasını göstərir.

mer qəbul olunmuş bu faktla razılaşmayıb, onun öyrənilməsi qərarına gəlmişlər. Onlar helium atmosferində 2 qrafit elektrodları arasındakı elektrik qövsünə görə hisin kiçik hissəciklərini yaratmış və onları kvarts şüşədən ibarət lövhə üzərinə oturtmuşlar. Oturdulmuş qrafiti tədqiq etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə edilirdi ki, molekulun rəqs tezliklərini ölçə bilən bu üsullardan biri infraqırmızı, digəri isə ramanov spektroskopiyası üsulu idi. Onlar qrafit xətlərinə uyğun məlum spektrlərlə yanaşı infraqırmızı diapazonda qrafitlə heç bir əlaqəsi olmayan əlavə xətlərin varlığını aşkar etdilər. Bu isə çox qəribə idi.

Futbol topuna oxşar karbon atomlarından ibarət C_{60} kimyəvi formula malik molekulun varlığı kimyaçı-nəzəriyyəçilərə çoxdan məlum idi. Lakin onun varlığı haqqında heç bir dəlil-sübut yox idi. Bu molekulun bir çox xassələri də, infraqırmızı udma spektrləri də nəzəriyyəçilər tərəfindən hesablanmışdır. Xoffman və Kratçmer gördülər ki, C_{60} molekulu üçün əvvəlcədən söylənilmiş udma xətləri oturdulmuş "qrafit" maddəsinin udma

xətləri ilə eynilik təşkil edir. Bu onlarda böyük marağa səbəb oldu və onlarda belə bir sual doğurdu: "Görəsən, infraqırmızı diapazonda ulduzlar tərəfindən işıqın udulması C_{60} molekulları ilə bağlıdır?". Bu suala cavab almaq üçün Xoffman və Kratçmer 1% təbii karbondan ibarət olan ^{13}C izotopundan elektronlarda yaranan qövsdəki hissəciklərin infraqırmızı udma spektrlərini tədqiq etdilər və onu adi ^{12}C karbon hissəcikləri üçün alınmış ilkin spektrlərlə müqayisə etdilər. Məlumdur ki, izotopun bu cür dəyişməsi infraqırmızı spektrlərin sürüşməsinə gətirəcək və bu sürüşmə kütlənin kvadrat kökaltı qiyməti ilə bağlıdır. Bizim halda bu sürüşmə

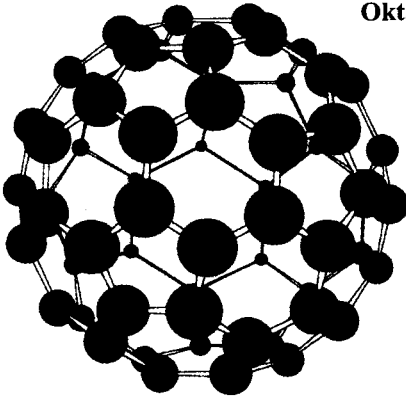
$$\left(\frac{13}{12}\right)^{1/2} = 1,041 \quad (5.2)$$

olmalıdır, yəni sürüşmə 4,1%-ə bərabərdir. Bu, təcrübənin nəticələrinə tam uyğun idi. Beləliklə, tədqiqatçılar sfera formasında olan, 60 karbon atomlarından ibarət yeni molekulun varlığına əmin oldular. Bu nəticənin yoxlanılması üçün digər üsullardan da istifadə edilmiş və alınan nəticələr 1990-cı ildə "Nature" jurnalında çap olunmuşdur.

C_{60} və onun kristallarının quruluşu. C_{60} molekulu onun quruluşunu konstruksiya edən arxitektör və ixtiraçı Bakmister Füllərinin şərafinə *fülleren* adlandırılmışdır. Onun sxemi şəkil 68-də təsvir olunub. O, şar formasına yaxın 12 pentaqonal (5-bucaqlı) və 20 heksaqonal (6-bucaqlı) simmetrik yerləşmiş hissələrdən ibarətdir.

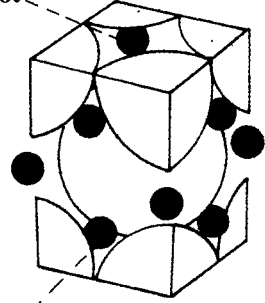
Həqiqətdə isə fülleren molekulu 5-bucaqlı və 6-bucaqlı hissələrdən ibarət futbol topuna bənzəyir. C_{60} füllereni benzolda həll olduğu üçün, onun monokristalını benzolda C_{60} məhlulunu asta buxara çevirməklə almaq olur.

Qələvi metalları ilə lehimlənmiş C_{60} molekulları. Füllerenlərin elementar özəkdə 26% həcmi boş qaldığı üçün qələvi atomlar maddənin sferik molekulları arasındakı bu boşluğu asanlıqla doldura bilər. Əgər C_{60} kristallarını və metallik kaliumu havası sorulmuş boruya yerləşdirsək və 400° temperatura qədər qızdırsaq, kalium bu-



Şəkil 68. Fülleren molekulunun quruluşu

Oktaedrik vəziyyət

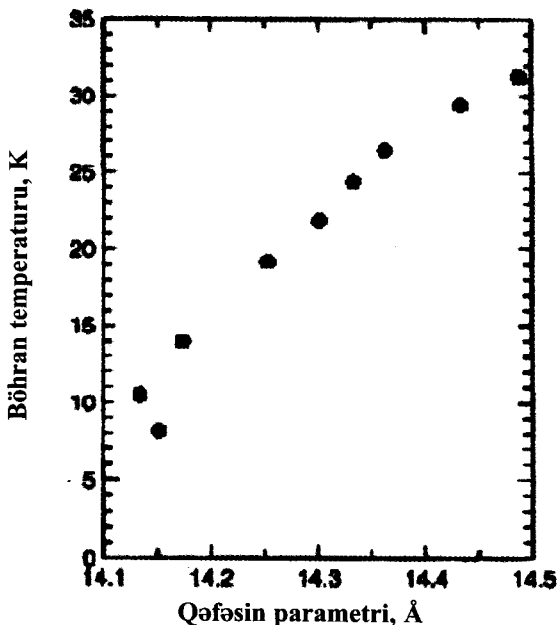


Tetraedrik vəziyyət

Şəkil 69. Füllerenin kristal qəfəsinin elementar özəyi

xarı boşluqlara daxil olaraq K_3C_{60} birləşməsinə əmələ gətirir. C_{60} kristalı dielektrikdir, lakin qələvi metal atomları ilə lehimlənəndə keçiriciyə çevrilir. Şəkil 69-da 2 tetraedrik vəziyyəti və böyük oktaedrik boşluğu zəbt edən qələvi atomların qəfəsdə yerləri göstərilib. Tetraedrik halda qələvi atomunun C_{60} molekullarından 4, oktaedrik halda isə - 6 yaxın qonşusu olur. C_{60} molekulu kaliumla lehimlənəndə (K_3C_{60} birləşməsi əmələ gələne kimi) kalium atomları K^+ -ə qəddər ionlaşır, onların elektronları isə C_{60} -la birləşərək C_{60}^- mənfi ionunu yaradır. Beləliklə, hər bir C_{60} molekululla zəif bağlı olan və kristal boyu hərəkət edən 3 əlavə elektron qəbul etdiyi üçün keçiriciyə çevrilir. Bu halda deyirlər ki, C_{60} elektronlarla doyurulmuşdur.

C_{60} -da yüksəkkeçiricilik. Yüksəkkeçiricilik maddənin elə halıdır ki, bu zaman nümunənin elektrik müqaviməti sıfıra bərabər olduğu üçün maqnit sahəsi ora daxil ola bilmir. 1991-ci ildə A.F.Xebard "Bell Telephone Laboratory" əməkdaşları ilə birgə yuxarıda qeyd etdiyimiz üsulla C_{60} kristalını kaliumla lehimlədikdən sonra alınan birləşmənin yüksəkkeçiricilik qabiliyyətini yoxladıqda, müəyyən etmişlər ki, 18K temperaturunda bu birləşmə yüksək keçiriciyə malik olur. Müəyyən olunmuşdur ki, yüksək keçiriciyə malik yeni sinif maddələr adi kubik qəfəsə malikdirlər və yalnız 2 kimyəvi elementdən ibarətdirlər. Bundan sonra aparılan digər təcrübələr nəticəsində məlum oldu ki, qəfəsi bir çox qələvi atomlarla lehimləmək



Şəkil 70. A₃C₆₀ birləşməsinin qəfəsin parametridən asılı olaraq temperaturun ifratkeçirici keçidlərindən asılılığı

və yüksəkkeçiricilik temperaturunu 33K-ə qədər qaldırmaq olar (məsələn, Cs₂RbC₆₀). Qarışıqın atom radiusunu böyütməklə C₆₀-in kubik qəfəsinin parametrləri də böyüyür. Şəkil 70-də keçid temperaturunun qəfəsin parametrlərindən asılılığı təsvir edilib.

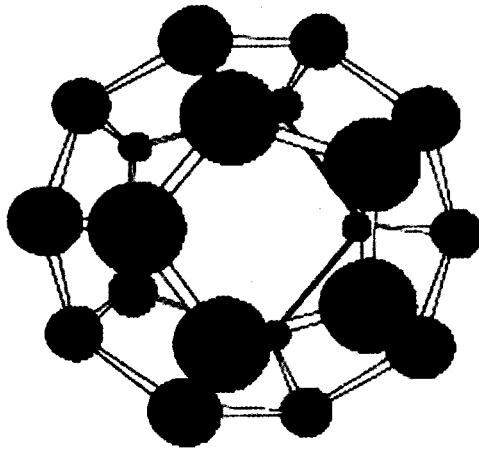
Yuxarıda biz qeyd etmişdik ki, qrafit paralel müstəvi laylarından yerləşən karbon atomlarından ibarətdir. Bu laylar arasında digər atomlar (məsələn, kalium) yerləşdirməklə çox kiçik temperaturalarda onu yüksəkkeçiricilik vəziyyətinə gətirmək olar.

Atomlarının sayı 60-dan çox və ya az olan füllerenlər. Kütlə-spektrlərdə atomlarının sayı 60-dan çox olan məsələn, C₇₀, C₇₆, C₈₀ və C₈₄ füllerenləri də qeydə alınmışdır. C₂₀ dodekaedrik karbon molekulu C₂₀HBr₁₃ birləşməsinin qaz fazasında dissosiasiya etməsi nəticəsində sintez edilmişdir. C₃₆H₄ molekulu isə qrafitin impuls lazeri təsiri altında buxarlanması ilə alınmışdır. Bundan başqa, C₂₂ möhkəm (bərk) fazası müəyyən edilmişdir ki, burada C₂₀ molekulu aralıqdakı karbon atomları ilə birlə-

şirlər. Belə kiçik fullerenlərin varlığı bizə "onlar düzgün lehimləndikdə yüksək temperaturlarda yüksəkkeçiricilərə çevrilə bilərlər" fikrini əvvəlcədən söyləməyə imkan verir.

Şarformalı qeyri-karbon molekulları. Digər molekullardan məsələn, silisium və azotdan ibarət şarformalı molekulların mövcud olması nə dərəcədə ehtimallıdır? Yaponiya tədqiqatçıları silisium atomlarından ibarət səbət formalı quruluşları yarada bilmişlər. Lakin karbondan fərqli olaraq yalnız silisium atomları ilə qapalı quruluş yaratmaq olmur. Tədqiqatçılar göstərdilər ki, silisium yalnız volfram atomu ətrafında heksaqonal damalı qapalı quruluş yaratmaq imkanına malikdir. Bu quruluşlardan kvant kompüterlərində, kimyəvi katalizator kimi və yeni yüksəkkeçiricilər kimi istifadə etmək olar.

Molekulyar orbitalların hesablanması ilə digər atomlardan da stabil qapalı quruluşların alınmasına aid bir çox işlər aparılmış və mülahizələr irəli sürülmüşdür. Məsələn, sıxlıq funksiyası üsuluna görə göstərilmişdir ki, N_{20} klasteri şəkil 71-də təsvir edilmiş stabil dodekaedrik quruluşa malik olmalıdır. Hesablamalara görə həm də bu klasterin enerji baxımından müasir materiallardan hazırlanmış partlayıcı maddələrdən 3 dəfə böyük gücə malik partlayıcı maddə olacağı söylənilmişdir. Lakin N_{20} klasterini sintez etmək hələ ki, mümkün olmamış və yəqin ki, bu çox mürəkkəb bir iş olacaq.



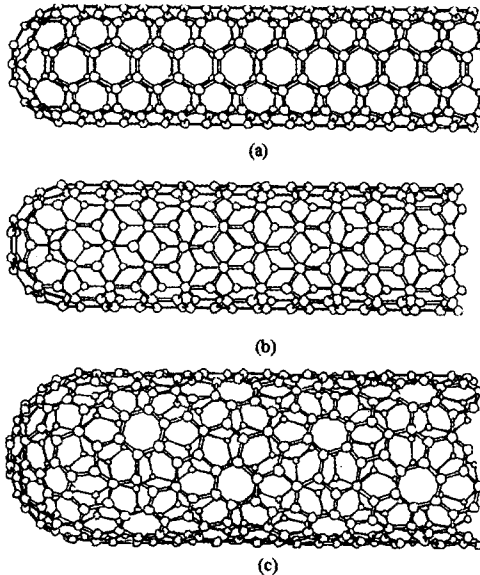
Şəkil 71. Funksional sıxlıq nəzəriyyəsinin əsasında hesablanmış N_{20} molekulu quruluşu

5.3. Karbon nanoboruları

Nanoquruluşlar arasında ən maraqlı və geniş istifadə etmək potensialına malik olan karbon nanoborularıdır. Karbon nanoborularını qrafit vərəqinin silindrik formada bükülməsi kimi təsəvvür etmək olar. Şəkil 72-də qrafit vərəqinin müxtəlif oxlar ətrafında fırlanmasından alınan bir neçə quruluşlar təsvir edilmişdir. Birlaylı nanoboru 2 nm diametrinə və 100 mikron uzunluğuna malik olduğu üçün, ondan nanomətil kimi istifadə etmək olar.

Alınma üsulları. Karbon nanoborularını lazerlə buxarlanma, karbon qövsü və buxarın kimyəvi çökdürmə üsulları ilə almaq olar. Şəkil 73-də nanoboruların lazerlə buxarlanma üsulla alınması üçün istifadə edilən qurğu təsvir edilib.

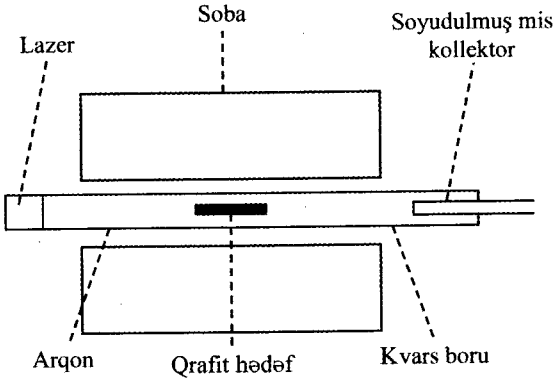
Arqon qazından ibarət kvars borusu və qrafitdən ibarət hədəf 1200° -yə qədər qızdırılır. Borunun sobadan kənarında qalan hissəsi daxilində su ilə soyudulan mis kollektor yerləşir. Qrafit hədəfinin tərkibində nanoboruların yaranması üçün katalitik rüşeym rolunu oynayan çox az miqdarda kobalt və nikel var. Lazer impulsunun yüksək intensivlikli dəstəsi qrafit hədəfinin üzərinə düşdükdə o, buxarlanır.



Şəkil 72. Karbon nanoborularının bir neçə mümkün quruluşları:
a) qoltuqlu kürsü quruluşu, b) ziqzaq şəkilli quruluş, c) xiral quruluş

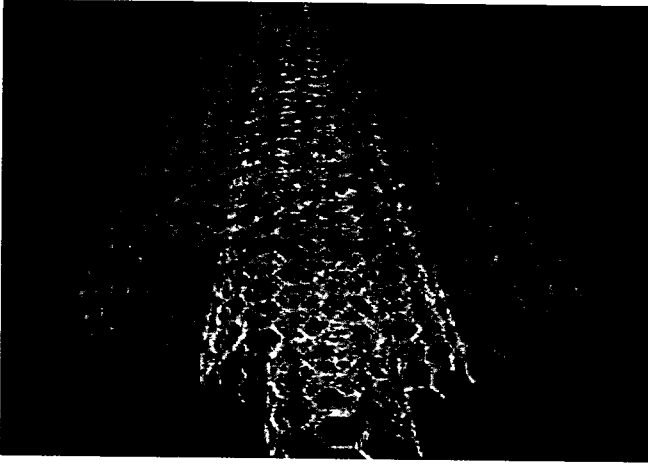
Arqon seli karbon atomlarını yüksəktemperaturlu zonadan soyudulmuş mis kollektora gətirir ki, burada da nanoborular meydana gəlir.

Bu üsulla 10-20 nm diametrli 100 mikron uzunluqlu boruları almaq olur. Nanoboruları karbon qövsündən də sintez etmək olar. 500 Torr təzyiq altında helium seli ilə 1 mm məsafəyə qədər paylaşıdırılmış 5-20 nm diametrli karbon elektrodları 20-25B-lu gərginliyə birləşdirilir. Karbon atomları müsbət elektrodan uçaraq mənfi elektrodna nanoborular əmələ gətirirlər (bu zaman "+" elektrodun uzunluğu qısalır, "-" elektrodna isə karbon materialı çökdürülür). Birlaylı nanoboru almaq üçün katalizator kimi müsbət elektrodun mərkəzinə çox az miqdarda kobalt, nikel və ya dəmir əlavə edilir. Katalizatorndan istifadə edilmədikdə bir-birinin içərisində yerləşən çoxlaylı nanoboru alınır (şəkil 74).



Şəkil 73. Lazer buxarlanması üsulu ilə karbon nanoborusunun təcrübi alınması üçün lazım olan qurğu

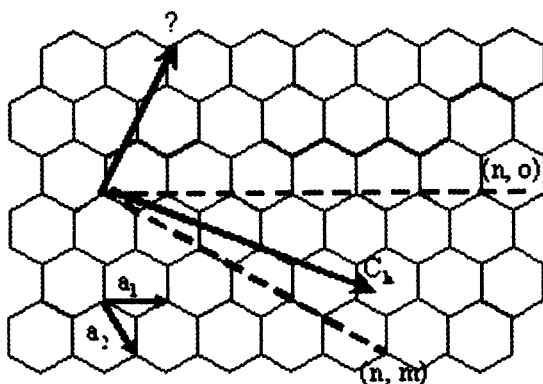
Qövs üsulu ilə 1-5 nm diametrli 1 mkm uzunluqlu nanoborular almaq mümkündür. Buxar fazasında kimyəvi çökdürmə üsulunun mahiyyəti karbohidrogen qazının, məsələn, CH_4 - metanın 1100°C -də paylanmasına əsaslanır. Qazın paylanması vaxtı sərbəst karbon atomları yaranır. Bu atomlar tərkibində müxtəlif katalizatorlar, məsələn, dəmir olan daha soyuq yerə kondensasiya edirlər. Bu proses zamanı fasiləsiz olaraq nanoboru almaq mümkün olduğu üçün, məhz ondan gələcəkdə geniş miqyasda sənayedə istifadə ediləcəyi ehtimal olunur.



Şəkil 74. Bir-biri içərisində olan nanoborular.

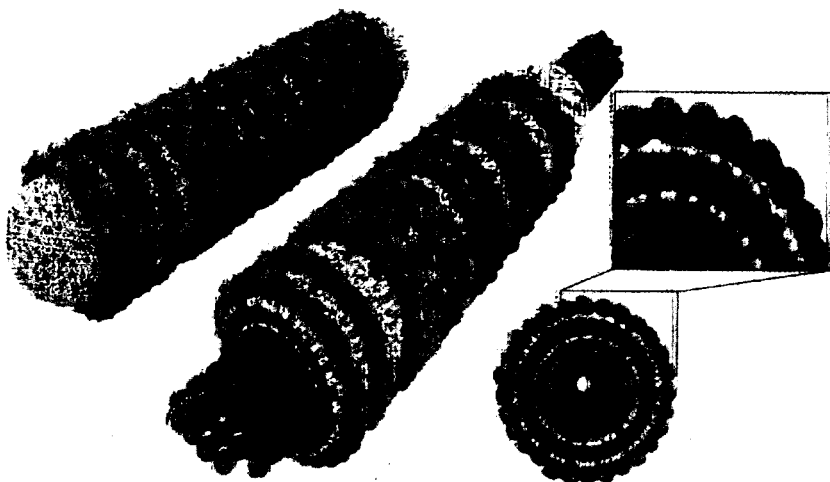
Sintez zamanı əsasən, müxtəlif tipli, xarakterli və müxtəlif elektrik keçiriciliyinə malik nanoborular qarışığı alınır. İBM firmasının bir qrup əməkdaşları yarımkeçirici nanoboruları metallik nanoborulardan ayıran üsul yaratmışlar. Qarışıq nanoborular dəstəsini bir-birindən ayırmaq üçün onları silisium lövhəsi üzərinə çökdürür, sonra bu dəstə üzərinə metal elektrodlar sovrulur. Lövhəyə çox da böyük olmayan gərginlik verildikdə o, yarımkeçirici boruları sanki "bağlayaraq", onları izolyatorlara çevirir. Sonra metallik elektrodlar arasına yüksək gərginlik verilərək metallik nanoborularda böyük cərəyan yaradılır. Buna görə də metallik nanoborular buxarlanır, lövhədə isə yarımkeçirici nanoboruları qalır.

Quruluş. Karbon nanoboruları müxtəlif atom quruluşuna malik ola bilər. Müxtəlif quruluşlu borular isə müxtəlif xassələrə malikdir. Həqiqətdə isə karbon nanoboruları qrafit müstəvilərinin burulması ilə əmələ gəlmədiyinə baxmayaraq, müxtəlif quruluşlu nanoboruların əmələ gəlməsini qrafit vərəqinin silindr şəklində burulması kimi izah edirlər (şəkil 75). Ümumiyyətlə, nanoboru hər iki tərəfdən böyük fullerenəbənzər quruluşun yarısı ilə qapanmış silindr şəklindədir.



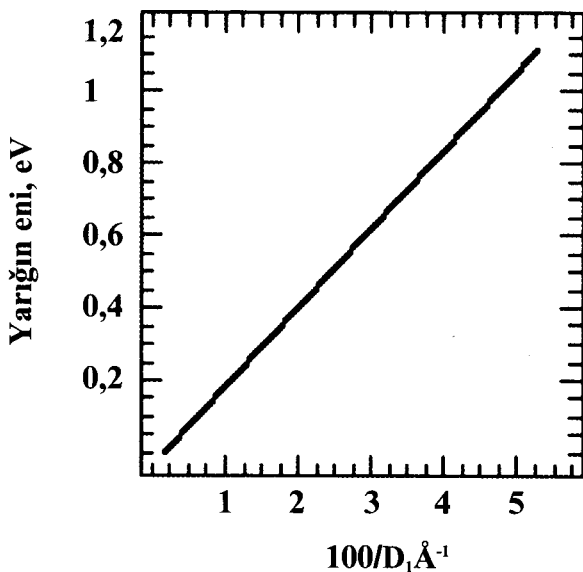
Şəkil 75. Qrafit vərəqi üzərində ikiölçülü elementar özəyin a_1 və a_2 bazis vektorları, kreslo quruluş nanoborunun əmələ gəlməsi üçün fırlanma T oxunun istiqaməti, borunun dairəsi istiqamətində yönəlmiş T vektoruna perpendikulyar C_n vektoru təsvir olunub. T vektorunun digər oriyentasiyalarında ziqzaqvari və xiral borular yaranır.

Elektrik xassələri. Karbon nanoborularının ən maraqlı xüsusiyyəti odur ki, diametrdən, xiralıqdan asılı olaraq, onlar metallik xassəli və ya yarımkəçirici ola bilərlər. Burada xiralıq termini T oxuna görə qrafit vərəqinin fırlanmasını göstərir (şəkil 75). Sintez prosesində alınan borular qarışıqından üçdə ikisi ($2/3$ -ü) yarımkəçirici, üçdə biri ($1/3$ -ü) isə metallik xassələrə malik olur. Metallik borular əsasən, "qoltuqlu kürsü" (kreslo) quruluşlu olur (şəkil 72 a).



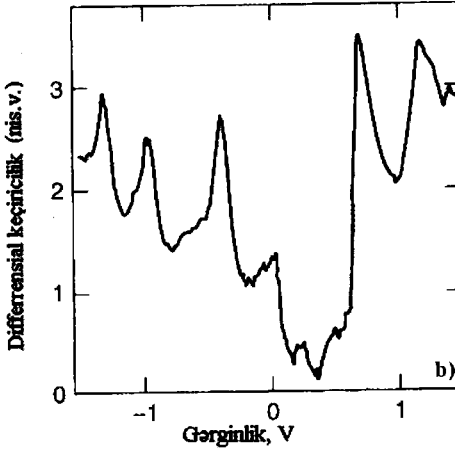
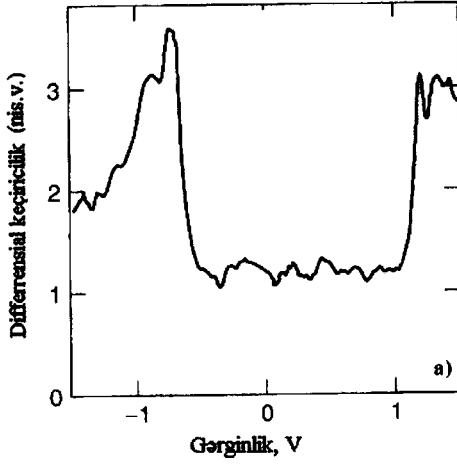
Ağıllı nanoboruların quruluşu

Şəkil 76-da yarımkəçirici nanoboru yarığı eninin diametrin tərs qiymətindən asılılıq qrafiki təsvir edilib. Şəkildən görürük ki, diametr böyüdükcə, yarıq kiçilir.



Şəkil 76. Yarımkəçirici xiral nanoborusunun qadağan edilmiş zonası eninin borunun diametrinin tərs qiymətindən asılılığı ($10\text{Å}=1\text{nm}$)

Karbon nanoborularının elektron quruluşunun öyrənilməsində lokal elektron spektroskopiya rejimində işləyən skanedici tunnel mikroskoplarından (STM) istifadə edilir. Bu ölçmələrdə zond nanoboru üzərində fiksə edilir və onlar arasında yaranan I tunnel cərəyanının V gərginliyindən asılılığı qeyd olunur. Bu cür tapılmış keçiricilik ($G=I/V$) elektron hallarının lokal sıxlığından asılıdır (bax II fəsil). Bu enerji səviyyələrinin bir-birinə nəzərən nə dərəcədə yaxın yerləşmə meyarının göstəricisidir. Şəkil 77-də STM-spektroskopiyasının nəticələri təsvir edilib.



Şəkil 77. $\left(\frac{dI/dV}{I/V}\right)$ normallaşmış differensial keçiriciliyin skanedici tunnel mikroskopları ilə metallik (a) və yarımkəçirici (b) nanoborularda tunnel cərəyanını skan edilən zaman yaranan gərginlikdən aşılılığı.

Yuxarı spektr üçün V -nin geniş oblastında $\frac{dI/dV}{I/V} = 1$ şərti Om qanununun ödənildiyini göstərir. Aşağıdakı qrafikdən materialda elektrik yarığının varlığı aydın görünür. Bu yarıq cərəyanın kiçik çevrilmələrinə məruz qalan enerji oblastındadır. Gərginliyə görə bu oblastın eni yarığın kəmiyyət meyarını göstərir. Yarımkəçirici üçün (şəkil 77-in aşağıdakı qrafikində təsvir olunub) bu göstərici 0,7 eV-dur.

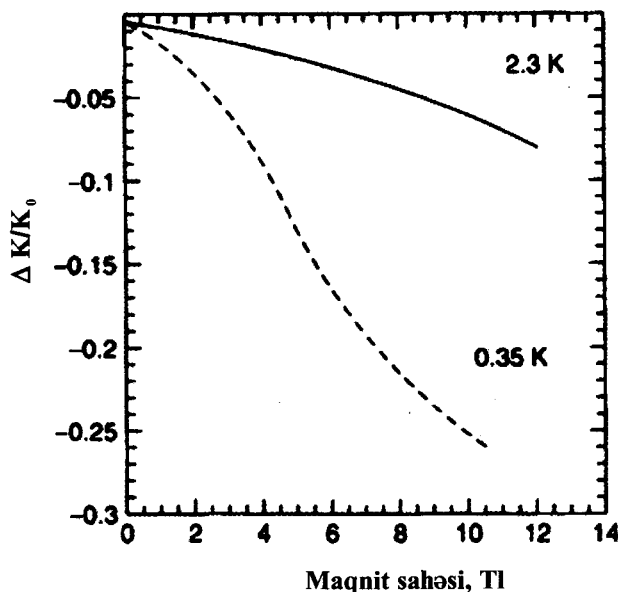
Keçiricilik boru istiqamətində olduğu üçün, karbon nanoborularından birölçülü kvant naqili kimi istifadə etmək imkanı yaradır (daha geniş məlumat IX fəsildə veriləcək). Borunun elektron halları fasiləsiz enerji zonaları əmələ gətirmirlər. Onlar şəkil 77-də müşahidə edilən birölçülü alt zonalara bölünürlər. Bu halları nanoborunun uzunluğuna bərabər dərinlikli quyuya bənzər kvant çuxuru kimi modelləşdirmək olar.

Ayrı-ayrı birlaylı nanoborularda elektronların nəqli tədqiq edildi və aşağıdakı nəticələr alındı. 2 metallik elektroddan ibarət metallik nanoboruların $T=0,001\text{K}$ -də volt-ampere xarakteristikasının pilləli görünüşə malik olduğu aydın oldu. Volt-ampere xarakteristikasındakı bu pillələr nanoboru ilə elektrostatik bağlı olan 3-cü elektrodun gərginliyindən asılı olaraq və ayrı-ayrı molekulyar orbitalarda birelektronlu rezonans tunnəlləşməsi nəticəsində meydana gəlir. Birelektronlu tunnəlləşmə borunun tutumu kiçik olduğu zaman və ora bir elektron daxil edilməklə elektrostatik enerjinin dəyişməsi $k_B T$ istilik enerjisindən böyük olduqda əmələ gəlir. Elektron keçidi kiçik gərginliklərdə blokadaya alınır (yəni elektron keçidi baş vermir). Bu *kulon blokadası* adlanır. Gərginliyi asta-asta artırıqda elektronlar bir-bir boruya daxil olmaq imkanına malik olurlar. Elektronların burada hərəkəti isə diskret elektron halları arasındakı tunnəlləşmə ilə həyata keçir. Hər pillədə cərəyanın dəyişməsi 1 molekulyar orbitalın daxil olması ilə bağlıdır. Bu o deməkdir ki, nanoboruda elektronlar bərk lokallaşmayıb (boru boyunca böyük məsafədə paylanıb). Əsasən, birölçülü sistemdə defektin olması elektronların lokallaşmasına səbəb olur. Lakin nanoboruda defekt ona görə lokallaşmaya səbəb olmur ki, onun təsiri borunun bütöv perimetri boyu ortalınır. Bu, ponçikə bənzər toroidal formalı dalğa funksiyası nəticəsində baş verir.

Metallik halda nanoborunun keçiriciliyi çox yüksək olur (hər kvadrat santimetrə milyard ampere cərəyan əmələ gəlir). Mis naqil 1 sm^2 -da milyon ampere cərəyan halında sıradan çıxır, çünki colul qızması nəticəsində naqil əriyir. Karbon nanoborularının yüksək keçiriciliyi elektronların səpilməsinə səbəb olan çox az defektlərin alınması və bunun nəticəsində də yaranan kiçik müqavimətlə bağ-

lıdır. Ona görə də karbon nanoborularında böyük cərəyan mis naqilindəki kimi borunu çox qızdırmır. Bu həm də nanoborunun yüksək istilikkeçiri- ciliyi ilə də bağlıdır. Onun qiymətinin almazın istilik keçiriciliyindən təqribən 2 dəfə çox olduğu üçün deyə bilərik ki, boru ən yaxşı istilik ötürücüsüdür.

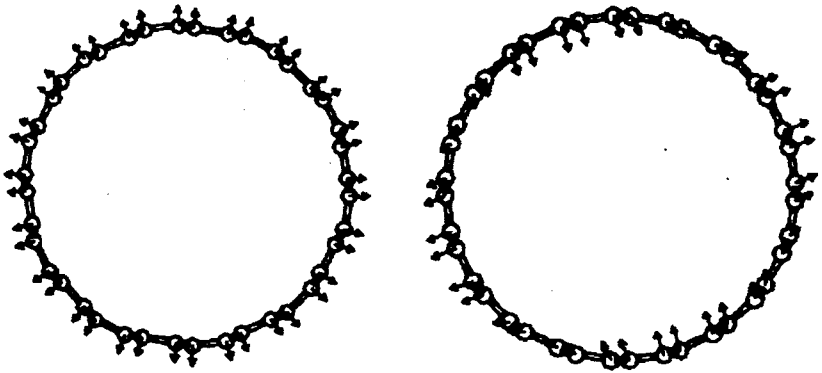
Maqnit müqaviməti dedikdə, sabit maqnit sahəsinin təsiri altında maddənin elektromüqavimətinin dəyişməsi başa düşülür. Karbon nanoboruları kiçik temperaturlarda maqnitorezostiv effekt biruzə verirlər. Şəkil 78-də nanoborunun 2.3K və 0,35K-də maqnit sahəsinin nisbi müqavimətdən asılılıq qrafikləri təsvir olunub. Bu – mənfi maqnitorezister effektidir, yəni müqavimət maqnit sahəsinin artması ilə azalır və keçiriciliyin əks qiyməti $G = \frac{1}{R}$ isə artır. Belə effekt boruya maqnit sahəsi verildikdə sahədə elektronların spiralvari hərəkəti ilə bağlı yeni enerji səviyyələrinin yaranmasından asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, nanoborular üçün bu səviyyələr (onlara Landau səviyyələri deyirlər) ən yüksəklikdə yerləşən dolu səviyyənin (Fermi səviyyəsinin) yaxınlığında yerləşir.



Şəkil 78. Sabit maqnit sahəsinin 0.35 və 2,3K temperaturlarda nanoborunun müqavimətinə təsiri

Başqa sözlə desək, elektronların enerjisini artırmaq üçün çoxlu sayda səviyyələr əmələ gəlir ki, bu da materialın keçiriciliyini artırır.

Rəqsi xassələr. Molekulda və ya nanohissəcikdə atomlar fasiləsiz istilik hərəkətində iştirak edirlər. Hər bir molekul məhz spesifik rəqsi hərəkətlər toplusundan ibarətdir. Molekulun simmetriyası ilə təyin edilən bu hərəkətlər *normal rəqsi modlar* adlanırlar. O=C=O quruluşlu CO₂ (karbon 4-oksidi) molekulunun 4 normal modu vardır. Bunlardan 2-si qarşılıqlı perpendikulyar müstəvidə molekulun büküyü ilə, simmetrik uzanma adlanan digər mod C=O rabitələrinin sinfaz uzanması ilə bağlıdır. Asimmetrik uzanma adlanan 4-cü mod isə C=O rabitələrinin əks fazada dəyişməsindən asılıdır ki, bu halda bir rabitə uzanır, digəri isə sıxılır. Karbon nanoborularının analoji olaraq öz normal modları vardır ki, bunlardan 2-si şəkil 79-də təsvir edilmişdir.



A_{1g} 165 sm^{-1}

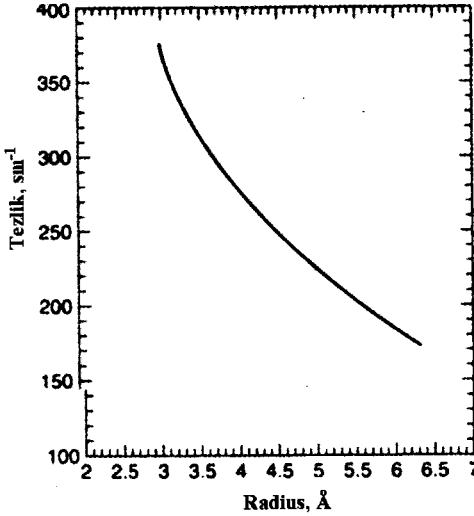
E_{2g} 17 sm^{-1}

Şəkil 79. Karbon nanoborusunun 2 rəqsi normal modlarının təsviri

A_{1g} ilə işarə edilmiş bir mod diametr boyu eyni cür rəqsi hərəkətlər etdiyi üçün borunun dairəvi formasını saxlayır, E_{2g} ilə işarə edilmiş digər mod isə borunun bir tərəfdən uzanması, digər tərəfdən isə sıxılması nəticəsində ona dairə ilə ellips arasında forma verir. Bu iki modların tezlikləri fəaldırlar və borunun radiusundan asılıdırlar. Şəkil 80-də A_{1g} modunun borunun radiusundan asılılıq qrafiki verilib.

Mexaniki xassələr. Karbon nanoboruları çox möhkəmdir. Əgər otağın tavanına bərkidilmiş nazik naqilin ucuna W kütlə birləşdirsək, naqil uzanacaq. Bu naqilin S mexaniki gərginliyi yükün və ya kütlənin naqilin A en kəsiyinə əsasən aşağıdakı

$$\sigma = \frac{W}{A} \quad (5.3)$$



Şəkil 80. A_{1g} ramanov tezlikli rəqsi modunun nanoborunun radiusundan asılılığı

düsturu ilə, naqilin ΔL uzanması və L uzunluğundan asılı ε nisbi deformasiyası isə

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (5.4)$$

düsturu ilə hesablanır. Huk qanununa görə bilirik ki, naqilin uzanması naqilin ucuna tətbiq edilmiş qüvvə ilə mütənasibdir. Daha ümumi şəkildə desək, σ gərginliyi ε deformasiyasından asılıdır:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (5.5)$$

E - mütənasiblik əmsalındır, $E=LW/A \cdot \Delta L$ *Yunq modulu* adlanır və

konkret materialın elastikliyi xarakterizə edən xassədir. Yunq modulu nə qədər böyük olsa, onun sıxılıb-uzanması bir o qədər çətin olur. Poladın Yunq modulu rezininkindən 30.000 dəfə çoxdur. Karbon nanoborularının Yunq modulu isə 1,28 ilə 1,8 Tera-paskal (TPa) arasındakı intervaldadır. 1 TPa atmosfer təzyiqindən $\sim 10^7$ dəfə çoxdur. Karbon nanoborunun Yunq modulu poladın Yunq modulundan azı 10 dəfə çoxdur (poladın Yunq modulu 0,21 TPa-dır). Buradan belə fikir yürütmək olar ki, guya karbon nanoboruları çox möhkəm və çətin əyiləndirlər. Lakin həqiqətdə isə, bu düzgün deyil. Karbon nanoboruları çox nazik olmaqla yanaşı, həm də çox elastikdirlər. L uzunluqlu r_i daxili və r_o xarici radiuslu silindrik boş oxun sonuna tətbiq edilmiş F qüvvəsinin təsiri altında onun ölçülərinin dəyişməsinə aşağıdakı düsturla vermək olar:

$$D = \frac{FL^3}{3EI}$$

Burada I - oxun en kəsiyinin inersiya momentidir (bizim halda o, $\pi \frac{(r_o^4 - r_i^4)}{4}$ -ə bərabərdir). Birlaylı nanoborunun qalınlığı ~ 0.34 nm olduğundan $r_o^4 - r_i^4$ də çox kiçik olacaq.

Karbon nanoborusu çox elastikdir, asanlıqla əyilir, sınırmır və heç bir dəyişikliyə uğramadan öz əvvəlki vəziyyətinə qayır. Bir çox materiallar əyildikdə sınırlar. Bu, həmin materiallarda olan defektlərlə bağlıdır. Nanoborularda isə quruluş defektlərinin çox az olması nəticəsində, onlar sınırlar. Bundan başqa, karbon zəncirləri düzgün altıbucaqlıdan ibarət olduqları üçün əyilməyə məruz qaldıqda yalnız öz quruluşlarını dəyişirlər. Bu fakt onu göstərir ki, sp² karbon-karbon rabitələri hibridləşmişlər və əyildikdə yenidən hibridləşə bilirlər. Dəyişmə dərəcəsi və s-p sürüşmənin əmsalı rabitənin əyilməsindən asılıdır.

Əlbəttə, möhkəmlik və sərtlik eyni anlayış deyil. Yunq modulu sərtlik (materialın elastiklikliyi) meyarıdır. Möhkəmlik isə materialı parçalamaq üçün lazım olan xarakteristikadır. Birlaylı karbon nanoborusunun möhkəmlik sərhəddi 45 QPa-dır. Müqayisə üçün qeyd etmək istərdik ki, polad ərintiləri 2 QPa-

da parçalanır. Beləliklə, görürük ki, karbon nanoboruları poladdan 20 dəfə möhkəmdir. Çoxlaylı nanoboruların poladdan yaxşı mexaniki xarakteristikalara malik olmasına baxmayaraq, bu göstərici birlaylı nanoborularla müqayisədə aşağıdır. Məsələn, 200 nm diametrlı çoxlaylı nanoborunun möhkəmliyi 0,007TPa (7QPa), Yunq modulu isə 0,6 TPa-a bərabərdir.

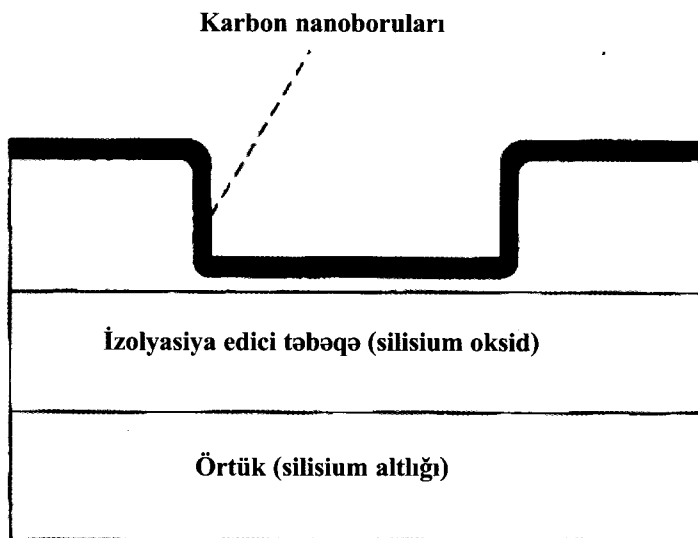
5.4. Karbon nanoborularının tətbiqləri

Karbon nanoborularının qeyri-adi xassələrə malik olması, onlardan müxtəlif məqsədlər üçün istifadə etməyə imkan verir (batareya elektrodlarından tutmuş elektron qurğularına kimi). Bunlardan bir neçəsi haqqında bu bölmədə söhbət açacağıq.

Sahə emissiyası və ekranlaşdırma. Nanoborunun oxu istiqaməti boyunca böyük olmayan elektrik sahəsi buraxdıqda, onun uclarından intensiv surətdə elektronlar emissiyası baş verir. Bu hadisə *sahə emissiyası* adlanır. Bu effekti iki paralel metallik elektrod arasına (bu elektrodlardan biri üzərinə nanoborular kompozitindən ibarət pasta çəkilir) böyük olmayan gərginlik verdikdə də müşahidə etmək olar. Lazımı sayda borular elektrodada perpendikulyar olduğu üçün sahə emissiyası baş verəcək. Bu effektdən müstəvi panel displeylərdə istifadə etmək olar. Televizor və kompüterlərin monitorlarında lüminessent ekranı şüalandırmaq məqsədi ilə elektron topundan istifadə edilir. Lakin indi artıq buna ehtiyac olmayacaq. Son illər televizor və kompüterlərin monitorlarında lüminessent ekranı şüalandırmaqdan ötrü karbon nanoboruları elektron emissiyasından istifadə edilə bilməsi üçün müstəvi displeylərin yaradılması üzərində gərgin işlər gedir. Nanoborulardan ibarət nazik lay idarəedici elektronlar üzərinə qoyulur və üzərinə lüminofor qatla örtülüşə löhvə qoyulur. Bu effektdən ilk dəfə Koreyanın "Samsung" korporasiyası istifadə etməyə cəhd göstərmişdir. Yapon kompaniyalarından biri isə elektron emissiyası effektdən vakuum işıq lampalarında istifadə etməyə başlamışlar. Digər tədqiqatçılar isə bu effektdən mikrodalğalı şüalanmanın generasiya edilməsi istiqamətində artıq yüksək nəticələr əldə etmişlər.

Karbon nanoborularının yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olması o deməkdir ki, onlar elektromaqnit dalğalarını pis buraxacaqlar. Nanoborulardan ibarət kompozit lövhə isə elektromaqnit şüalanmasını ekranlaşdıran yüngül material ola bilər. Bu isə hərbi texnika üçün böyük əhəmiyyətə malik bir problemdir.

Kompüterlər. Yuxarıda kompüterlərin dəyişdirici elementləri kimi istifadə edilə bilən yarımkeçirici nanoborularından ibarət iki qızıl elektrodu birləşdirən sahə tranzistorlarının imkanlarından söhbət açdıq. Belə qurğunun sxemi şəkil 81-də təsvir edilib. Sürgüyə bir balaca gərginlik verdikdə mənbə və axar arasından cərəyan keçəcək. Cərəyan keçdikdə element "yandırılmış" halda olur. Müəyyən edilmişdir ki, sürgüdə çox da böyük olmayan gərginlik nanoborunun keçiriciliyini $\sim 10^6$ dəfə dəyişməyə qadirdir. Belə dəyişdirici elementin tezliyi mövcud prosessorlarınkindən min dəfə çoxdur. Qızıl mənbə və axarı nanolitoqrafiya üsulu ilə almaq olar (onların nanoborularını birləşdirən diametr 1 nanometr tərtibindədir). Belə kiçik ölçülər çip üzərində daha çox dəyişdiricilər yerləşdirmək imkanını yaradır. Xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, belə qurğular yalnız laboratoriya şəraitində yaradılır və onlardan kompüterlərdə istifadə edilməsi üçün çox da baha ol-

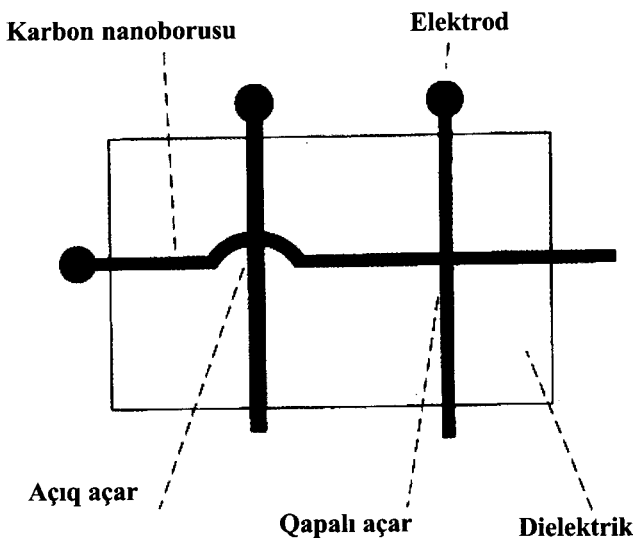


Şəkil 81. Karbon nanoborularından ibarət sahə tranzistorunun sxemi

mayan elementlər yaradılmalıdır. Kompüter texnikası yaradıcılarının əsas məqsədi çip üzərində dəyişdiricilərin sayının artmasından ibarətdir. Bu problemə yanaşma kiçik ölçülü nazik yarımkeçirici dəyişdiricilərdə istifadə etməkdir. Lakin mövcud dəyişdiricilərdən istifadə ediləndə bəzi çətinliklər üzə çıxır. Metallik məsələn, misin en kəsiyini azaltmaqla, onun müqaviməti artar və bununla bərabər, cərəyan keçən zaman ayrılan istilik də artar.

Qızdırılma əriməyə və ya buxarlanmaya səbəb olan qiymətlərə qədər arta bilər. Lakin 2 nm diametrlilik karbon nanoboruları çox kiçik müqavimətə malik olduqları üçün, onlardan böyük cərəyan buraxdıqda belə nə ərimə, nə də buxarlanma baş vermir. Ona görə də karbon nanoborularından birləşdirici məftil kimi istifadə etmək daha məqsədəuyğun sayılır.

Son illər özünə çox böyük yer tutan digər ideya nanoborulardan ibarət kompüterlərin yaradılmasıdır. Bu sxematik olaraq şəkil 82-də təsvir olunub. Nanoborulardan ibarət kompüterlərdə boru metallik elektrodla birləşəcək. Bunların kəsişmə nöqtəsi kompüterin dəyişdirici açarı olacaq. Boru kəsişmə nöqtəsinə dəymədikdə, onlar arasındakı müqavimət böyük olması ilə əlaqədar, dəyişdirici açar sönmüş vəziyyətdə olacaq.



Şəkil 82. Karbon nanoboruları əsasında işləyən hesablayıcı dəyişdirici qurğunun görünüşü

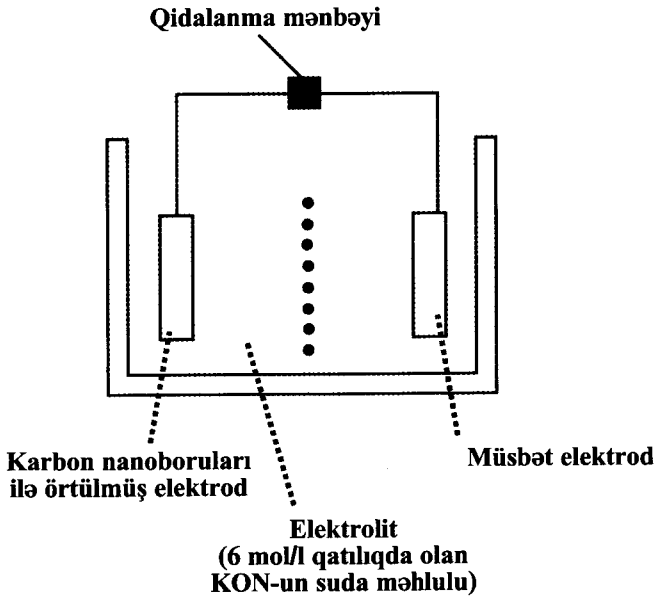
Yandırılmış vəziyyətdə borular bir-birinə toxunurlar, müqavimət isə aşağı olur. Yandırılıb-söndürməni yerinə yetirmək üçün borudan axan cərəyandan istifadə etmək olar.

Tədqiqatçıların fikrincə çipin hər kvadrat santimetrinə 10^{12} belə element yerləşdirmək mümkündür. Məlumat üçün qeyd etmək lazımdır ki, Pentium tipli müasir kompüterlərdə 10^8 dəyişdirici açar vardır. Belə qurğuların dəyişdirici sürətini də 100 dəfə artırmaq mümkündür.

Yanacaq elementləri. Batareyaların hazırlanmasında karbon nanoborularından istifadə etmək olar. Bəzi batareyalarda litium yükdaşıyıcı olduğu üçün, onları nanoborular içərisində yerləşdirmək mümkündür (boruda hər 6 karbon atomuna 1 litium atomu yerləşdirmək lazımdır). Nanoborulardan həm də gələcəkdə avtomobillərin elektrik enerji mənbəyi olan yanacaq elementlərinin konstruksiyası üçün də istifadə etmək olar. Bunun üçün nanoborulardan hidrogen qoruyucusu kimi istifadə edirlər.

Yanacaq elementləri iki elektrodan və hidrogen ionunu elektrodlar arasındakı fəzadan buraxan (lakin elektronu buraxmayan) xüsusi elektrolitdən ibarətdir. Hidrogen anoda doğru yönəldilir və orada ionlaşır. Sərbəst elektronlar katoda xarici zəncir boyu hərəkət edir, hidrogen ionları isə – elektrolit vasitəsilə diffuziya olunurlar. Sonra bu ionlar, elektronlar və oksigen birlikdə su molekulu əmələ gətirməklə ayrılırlar. Belə sistemin fəaliyyət göstərməsi üçün hidrogen mənbəyinin olması vacibdir. Bu məqsədlə daxilində hidrogeni saxlamaq qabiliyyətinə malik olan karbon nanoborularından istifadə etmək daha məqsədəuyğundur. Hesablamalar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, bunun üçün borunun daxilinə 6,5% hidrogen yeritmək lazımdır. Lakin buna hələ ki nail olunmamışdır. Bu sahədə aparılan intensiv işlər nəticəsində boru daxilinə yalnız 4% hidrogen yeritmək imkanı əldə edilmişdir.

Karbon nanoborularını hidrogenlə doldurmaq üçün şəkil 83-də təsvir edilmiş elektrokimyəvi özəkdən istifadə edilir. Yazı və rəqini xatırladan formada birqat nanoborular məhlulda mənfi

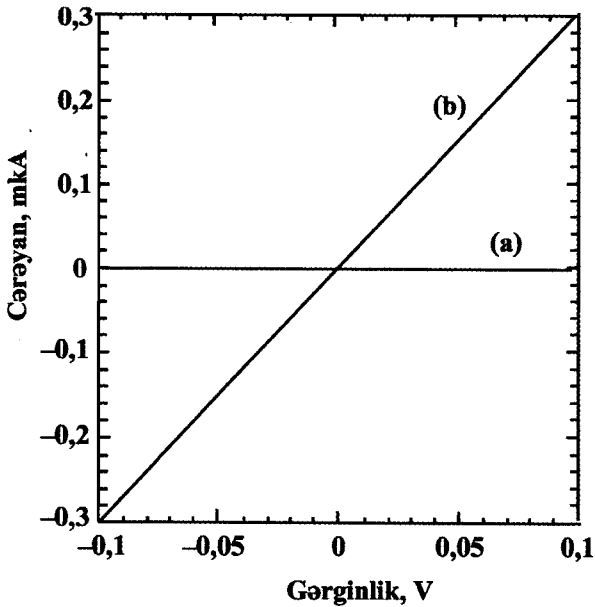


Şəkil 83. Karbon nanoborularına yeridilə bilən elektrokimyəvi özək. Özək KON əsaslı elektrolitdən, mənfə elektrod isə karbon nanoboruları vərəqindən ibarətdir. Elektroda gərginlik verildikdə H^+ ionları mənfə elektrodə doğru hərəkət edirlər.

yüklü elektrod rolunu oynayır. İkinci elektrod kimi isə $Ni(OH)_2$ -dan istifadə edilir. H^+ hidrogen ionunun yaranması nəticəsində elektrolit məhlulu olan su parçalanır və bu ionlar nanoborudan ibarət mənfə elektrodə doğru hərəkət edir.

Kimyəvi sensorlar. Şəkil 82-dəki təsvirə analoji olan və xiral yarımkeçirici nanoborudan düzələn sahə tranzistoru müxtəlif qazlar üçün həssas detektor rolunu oynayır. Bundan ötrü sahə tranzistoru 500 ml həcmli qaba yerləşdirilir. Qab özü elektrik qidalandırıcı çıxışı ilə qazı daxil edən və çıxaran 2 klapanndan ibarətdir. 700 ml/dəq sürəti ilə 10 dəqiqə ərzində $2 \div 200$ ppm NO_2 qazının axması nanoborunun keçiriciliyinin 3 tərtib artmasına gətirir. Şəkil 84-də tranzistorun NO_2 ilə kontaktından əvvəlki və sonrakı volt-ampere xarakteristikası təsvir edilmişdir. Bu nəticələr 4V gərginlikdə əldə edilmişdir.

Qeyd etdiyimiz effektin yaranması NO_2 ilə nanoboru birləşən zaman yükün nanoborudan NO_2 qrupa ötürülməsi nəticə-



Şəkil 84. Tranzistorun NO_2 ilə kontaktından əvvəlki sonrakı volt-ampere xarakteristikası

sində nanoboruda dəşiklərin qatılığının və keçiriciliyin artması ilə bağlıdır.

Kataliz. Kimyəvi reaksiyanın sürətini artıran maddə (adətən metal və ya ərinti) katalizator adlanır. Bəzi kimyəvi reaksiyalar üçün karbon nanoboruları da katalizator rolunu oynayır. Məsələn, göstərilmişdir ki, xaricdən rutenium atomları ilə bağlı çoxsaylı nanoborular maye fazasında $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$ aldehydinin hidrogenləşmə reaksiyasında güclü katalitik effektə malikdirlər.

Həmçinin, karbon nanoboruları içərisində də kimyəvi reaksiyalar (məsələn, nikel oksidin NiO metallik nikelə və AlCl_3 alüminiuma qədər reduksiya edilməsinə qədər) aparılmışdır. Hidrogen qazını seli 475°C -də çoxsaylı nanoboruların daxilində su buxarının əmələ gəlməsi ilə MoO_3 -ü MoO_2 -yə qədər reduksiya edir. Kadmium sulfid CdS kristalı nanoboru içərisində kristallik kadmium oksidinin CdO 400°C -da hidrogensulfidlə (H_2S) reaksiyası zamanı əmələ gəlir.

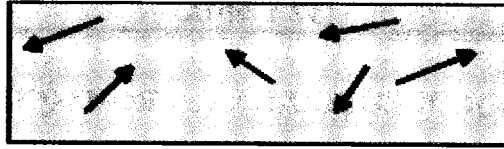
NANOQURULUŞLARDA FERROMAQNƏTİZM

6.1. Ferromaqnetizmin əsasları

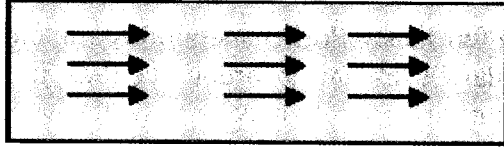
Bu fəsildə ferromaqnitlərin nanoquruluşların bir çox müxtəlif xarakteristikalarına təsirini nəzərdən keçirəcəyik. Ferromaqnetizmdə nanoquruluşların rolunu daha aydın təsəvvür etmək məqsədi ilə ferromaqnitlərin xüsusiyyətləri haqqında da qısa məlumat veriləcək. 4-cü fəsildə qeyd etmişdik ki, elektron orbitalları tam dolmamış bəzi atomlar məxsusi maqnit momentinə malikdirlər və özlərini kiçik sabit maqnitlər kimi aparırlar. Makroskopik cismin maqnitlənmə dərəcəsi maqnit momentləri cəmi ilə təyin olunur ki, bu da atomar maqnit momentlərinin vektorial cəmi deməkdir. Mendeleeyevin dövrü cədvəlindəki müxtəlif keçid alt qruplarının atomları örtüklərinin tam dolmaması və bu səbəbdən də, cütləşməmiş spinə malik elektronların varlığı nəticəsində məxsusi maqnit momentinə malik ola bilirlər.

Dəmir atomunun nüvəsi ətrafında 26 elektron hərəkət edir. Bunlardan 18-i arqon atomundakı kimi daxili təbəqələri doldurur. d səviyyəsində $n=3$ halında mümkün 10 elektrondan 6-sı yerləşib, yəni o səviyyə tam dolmayıb və 4 yer boş qalıb. Dəmir atomunda d elektron örtüyünün tam dolmaması böyük maqnit momentinin yaranmasına səbəb olur.

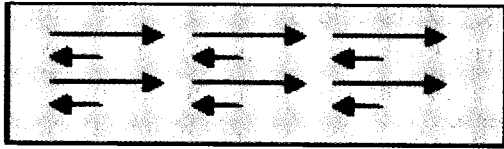
Maqnit momentinə malik atomlardan kristal əmələ gəldikdə (məsələn, dəmirdə) ayrı-ayrı atomların maqnit momentləri bir-birinə nəzərən müxtəlif cür yerləşə bilirlər. Şəkil 85-də iki ölçülü halda bunun müxtəlif mümkün halları göstərilmişdir. Oxun ucu atomla bağlı kiçik maqnitin şimal qütbünü göstərir. Əgər maqnit momentləri şəkil 85 *a*-da göstərilən tərzdədirsə, yəni müxtəlif istiqamətə yönəliblərsə, kristalın tam maqnit momenti sıfıra bərabərdir və bu hal *paramaqnit halı* adlanır. Belə kristala sabit maqnit sahəsi verdikdə, bəzi maqnit momentləri sahə istiqamətində yönələcəklər. Bu halda tam maqnit momen-



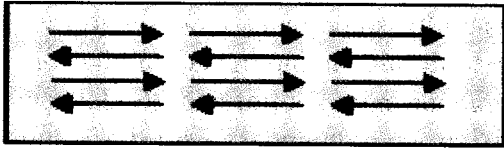
(a) paramaqrıt



(b) ferromaqrıt



(c) ferrimaqrıt



(ç) antiferromaqrıt

Şakil 85. (a) Paramaqrıtlərdə, b) ferromaqrıtlərdə, c) ferrimaqrıtlərdə, ç) antiferromaqrıtlərdə ayrı-ayrı atomların maqrıt momentlərinin nizamlılıęı

ti sıfırdan bir qədər fərqli olacaq. Ferromaqrıt kristallarda müəyyən həcmdə, hətta maqrıt sahəsi olmadıqda belə bütün atom momentləri eyni yönəlirlər (şakil 85 b). Ona görə də bu kristal maqrıt momentinə malik olur və ətrafında sabit maqrıt sahəsi yaradaraq özünü mil maqrıt kimi aparır. Kristal müxtəlif maqrıt momentlərinə malik iki tip atomdan ibarət (şakil 85 c) ferromaqrıt halı yarana bilər (burada oxun uzunluğu atomun momentinə uyğun götürülmüşdür). Belə kristallar özlərini sabit maqrıtlər kimi aparır. Antiferromaqrıtlərdə isə (şakil 85 ç) qonşu momentlər bir-birinə qarşı antiparalel yerləşdikləri üçün bu cür material maqrıt momentinə malik olmayacaq. İndi isə, nə

üçün bəzi materiallarda atomların maqnit momentləri nizamlı, digərlərində isə - qeyri-nizamlı olmasını nəzərdən keçirək. Sabit maqnit sabit maqnit sahəsinə yerləşdirdikdə, maqnit momenti sahə istiqamətində yönəlməyə cəhd edir. Kristalda maqnit momentinə malik hər bir atom öz ətrafında maqnit sahəsi yaradır. Əgər maqnit momenti böyük qiymətə malikdirsə, onda onun yaratdığı sabit maqnit sahəsi yaxın qonşuların maqnit momentlərini özü istiqamətdə yönəlməyə məcbur edəcək. Bu o zaman mümkün olacaq ki, qarşılıqlı təsir enerjisi qəfəsin atomlarının $k_B T$ rəqsi istilik enerjisindən böyük olsun.

Atomların maqnit momentləri arasındakı qarşılıqlı təsir iki cür ola bilər: mübadilə və dipol təsirlər. Mübadilə qarşılıqlı təsiri tam kvant effektidir, həmişə dipol qarşılıqlı təsirindən daha qüvvətlidir.

M həcmli nümunənin maqnitlənmə dərəcəsi həcmnin tam maqnit momenti ilə təyin olunur. Bu, nümunədə olan bütün atomların maqnit momentlərinin vektorial cəmi deməkdir. Yüksək temperaturdan soyudulduqda maqnitlənmə çoxalır, əsasən T Kuri temperaturunda bu daha güclü biruzə olunur. Çünki bu halda material ferromaqnitə çevrilir. Maqnitlənmənin Kuri nöqtəsindən aşağı temperaturlarda temperaturdan empirik asılılığı aşağıdakı kimidir:

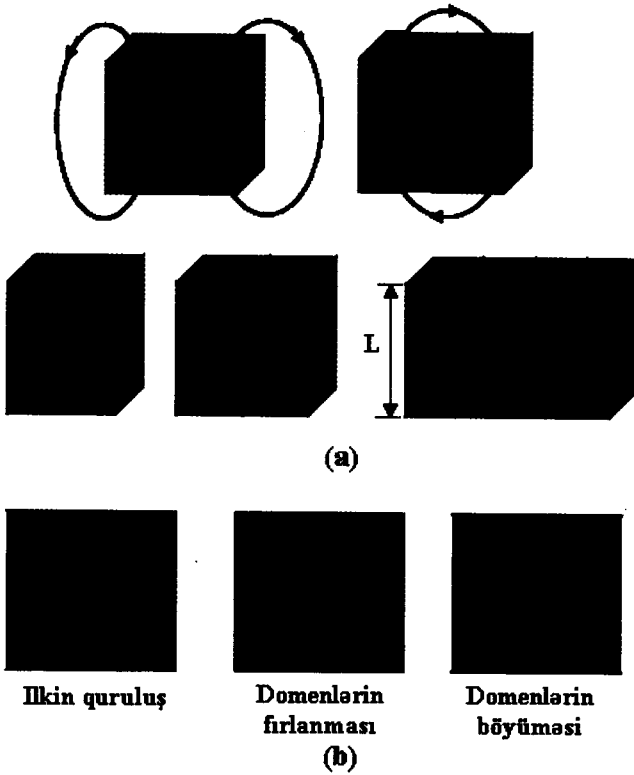
$$M(T) = M(0)(1 - cT^{3/2}) \quad (6.1)$$

Burada $M(0)$ - 0 Kelvində maqnitlənməni göstərir, c isə sabit ədəddir. Nümunənin χ maqnit qavraması maqnitlənmənin müəyyən temperaturda verilmiş maqnit sahəsinin gərginliyindən asılılığı $\chi = M / H$ kimi təyin olunur.

Həcmli ferromaqnit materialların maqnit momentləri əsasən, Kuri nöqtəsindən aşağıda bütün atom momentləri eyni yönələn hal üçün hesablanmış nəzəri sərhəddən kiçik olur. Bu isə domenlərin əmələ gəlməsi ilə izah edilir. Atomların bütün maqnit momentləri eyni yönələn oblastlar *domenlər* adlanır.

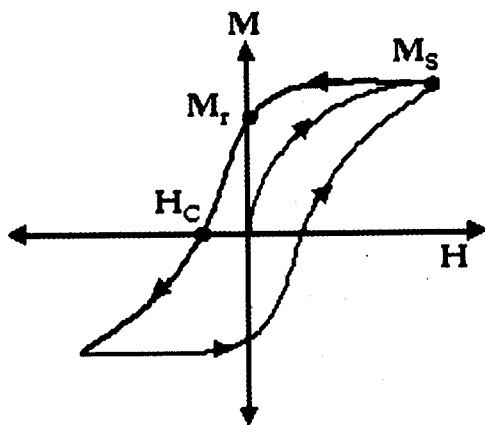
Belə ki, bir domen hüduunda maqnitlənmə doymuş olur, yəni maksimal qiymət ala bilər. Lakin nümunənin müxtəlif domenlərində maqnitlənmə vektoru bir-birinə paralel deyil, müxtəlif istiqamətlərdə yönəlir. Ona görə də bütün nümunənin tam maqnitlənməsi, bütün atomların maqnit momentləri eyni istiqamətə yönəldikdə tam nizamlı halda aldığı qiymətdən kiçik olacaq. Domen quruluşunun bəziləri şəkil 86 a-da təsvir edilib. Bu quruluş nümunədə domenlər yaranan zaman nümunənin maqnit enerjisinin azalması nəticəsində əmələ gəlir. Maqnit sahəsinin verilməsi ilə nümunənin maqnit momenti arta bilər. Bu artma iki yolla baş verir.

Kiçik xarici sahələrdə sahə istiqamətində yönəlmiş domenlərin həcmi qonşu domenlərə görə artır. Böyük sahələrdə



Şəkil 86. a) Ferromaqnitlərin domen quruluşunun nümunələri;
b) Maqnit sahəsinin təsiri altında onların quruluşunun dəyişməsi.

isə nümunənin maqnitlənmə mexanizmi başqa cür olur, yəni domenlərin maqnitlənmə vektoru xarici sahə istiqamətində dönür. Bu prosesin hər ikisi şəkil 86 b-də göstərilib. Şəkil 87-də ferromaqnit materialın maqnitlənmə əyrisi (yəni M nümunəsinin tam maqnitlənməsinin H xarici sabit maqnit sahəsinin gərginliyindən asılılıq qrafiki) verilib.



Şəkil 87. Bərk maqnit materiallarda maqnitlənmənin maqnit sahəsindən asılılığı. Histerezis əyrisində H_c koersitiv qüvvə, M_r qalıq maqnitlənmə, M_s maqnitlənmənin doymuş qiyməti

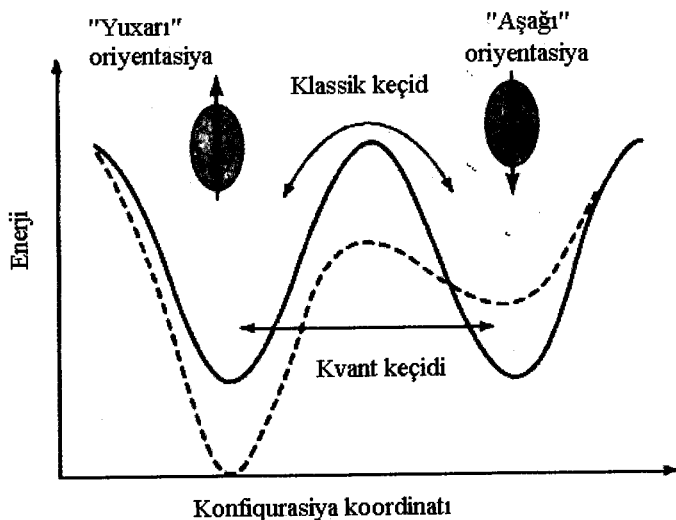
Beynəlxalq Sistemdə H və M , uyğun olaraq, amper və metrle ölçülür. H -in ilkin artması ilə M maqnitlənmə M_s doyma nöqtəsinə kimi artır. H -ı M_s doyma nöqtəsindən azaltdıqda azalma artma prosesi kimi getmir (əyri ilkin əyridən yuxarıda yerləşir). Bu, *histerezis* adlanır. Prosesin başqa cür getməsi onunla bağlıdır ki, sahə artdıqda nizamlanmış domenlər sahə azaldıqda öz əvvəlki vəziyyətlərinə birbaşa qayıtmırlar. Xarici sahə "0" qiymətini aldıqda belə, nümunə hələ də maqnitlənməni özündə saxlayır (M_r nöqtəsi). Buna *qalıq maqnitlənmə* deyilir. Bu maqnitlənmənin "0" olması üçün H_c sahəsi tətbiq olunmalıdır (bax şəkil 85). *Koersitiv* adlanan bu sahə domenləri ilkin vəziyyətə qayıtmağa məcbur edir. Ferromaqnitlərin maqnitlənmə əyrisinin xarakteri yalnız maqnit materialardan istifadə edildikdə böyük əhəmiyyət kəsb edir.

6.2. Nanomaqnitlərin dinamikası

Nanoölçülü maqnit hissəciklərindən ibarət lövhələri (onlara bəzən mezoskopik maqnetizm də deyirlər) tədqiq edərkən məlumat yazılan (burada, əsasən, kompüterlərin sərt diskləri nəzərdə tutulur) maqnitin həcmi böyütmək arzusu yaranır. Məlumatı saxlamağın əsas mexanizmi bit adlanan maqnit daşıyıcısının çox kiçik bir oblastının müəyyən istiqamətdə maqnitlənməsindən ibarətdir. Bir kvadrat düymdə 10 Qiqabit (1010 bit) sıxlıqlı məlumat həcmi yaratmaq üçün, hər bir bit 70 nm uzunluğa və 1 mkm enə malik yer tutmalıdır. Lövhənin qalınlığı isə 30 nm tərtibində olmalıdır. Hal-hazırda məlumatı saxlayan mövcud maqnit qurğuları (məsələn, sərt disklər) xrom və kobalt ərintilərindən ibarət çox kiçik kristallardan ibarətdir. 10 nm-dən kiçik ölçülü bitlərin yaranmasında qarşıya çıxan əsas çətinlik onunla bağlıdır ki, istilik flüktuasiyalarının təsiri altında maqnitlənmə vektoru öz istiqamətini dəyişə bilər və yaddaş pozular. Bu problemlə həll etmənin yollarından biri doymuş maqnitlənməyə malik aralarında güclü qarşılıqlı təsir olan nanoölçülü dənələrdən istifadə edilməsidir. IBM firmasının bir qrup əməkdaşı çox da böyük olmayan maqnitlənməyə malik FePt nanodənəsinə yarada bilmişlər. FePt hissəciklərini platinin asetilasetat məhluluna və dəmir karbomidə reduksiyaedici məhlul əlavə etməklə qızdırılma nəticəsində almışlar. Hissəciklərin üzərini örtən və onları aqreqasiyadan qoruyan səthi-aktiv maddə olan olein turşusundan istifadə edilir. Bu yolla 3 nanometrli FePt hissəciyi alınmışdır ki, onun informasiya yazmaq sıxlığı bir kvadrat düymdə ~150 Qiqabitə bərabərdir. Bu isə indi mövcud sıxlıqdan 10 dəfə çoxdur. Belə göstərici özü böyük nailiyyətdir.

Maqnit nanohissəciklərinin ölçüləri belə kiçik olduqda, atomların maqnit vektorları xarici maqnit sahəsinin təsiri altında dənə tərtibində eyni cür oriyentasiya edərək, müxtəlif maqnitlənməyə malik qonşu domen divarları oblastları nəticəsində yaranan çətinlikləri aradan götürə bilər. Gəlin Ştoun-Volf modeli əsasında uzadılmış nanoölçülü maqnit hissəciklərinin özünü

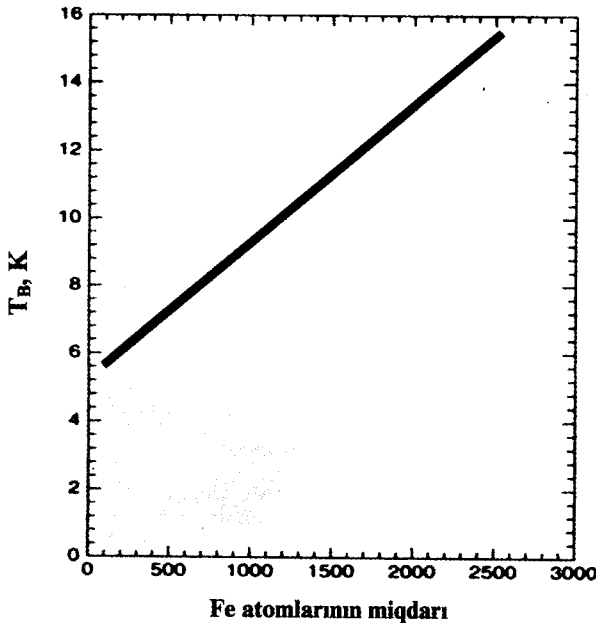
aparma dinamikasını nəzərdən keçirək. Bu modelə görə qəbul edilir ki, maqnit sahəsi olmadıqda, ellipsoid dənələr yalnız 2 - və ya aşağıya yönəlmiş maqnit hissəciyinin uzun oxuna nəzərən dayanıqlı maqnit momenti istiqamətinə malik olurlar (şəkil 88). Maqnit enerjisinin maqnit momenti vektoru istiqamətindən asılılığı potensial çəpər ilə ayrılmış 2 minimuma malik simmetrik potensial çuxurdan ibarətdir. İstilik flüktuasiyalarının təsiri altında maqnit vektoru öz istiqamətini dəyişə bilər. Hissəcik həmçinin, çox az ehtimalla kvantmexaniki tunnələşmə əsasında da öz istiqamətini dəyişə bilər. Bu, $k_B T$ -nin istilik enerji çəpərinin hündürlüyündən kiçik olduqda müşahidə edilə bilər. Tunnələşmə kvantmexaniki effektdir və sistemin dalğa tənliliyinin həlli maqnit halının "yuxarıdan" "aşağıya" doğru az ehtimalla dəyişməsi nəticəsində meydana çıxır. Xarici maqnit sahəsində potensial şəkil 88-də qırıq xətlə göstərilən kimi dəyişir.



Şəkil 88. İkiqat potensial çuxurun sxemi. Bütöv xətlə xarici maqnit sahəsi olmadıqda, qırıq xətlərlə isə xarici maqnit sahəsinin təsiri ilə enerjinin maqnit momentinin oriyentasiyasından asılılığı verilmişdir.

Bu model kiçik maqnit hissəciklərinin bir çox maqnit xassələrini sadə şəkildə izah edir (məsələn, ilgəyin histerezis formada olmasını). Ancaq bu nəzəriyyə də özünəməxsus mənfiliklərə

malikdir. Bu modelə görə hissəciklərin maqnit enerjisi onların (hissəciklərin) və xarici maqnit sahəsinin əsasını təşkil edən maqnit atomları spinlərinin kollektiv oriyentasiyasının funksiyasıdır. Təsvir etdiyimiz modeldə hissəciklərin maqnit enerjisinin öz həcmələrindən asılılığının sadə və xətti olması qəbul edilir. Lakin, hissəciyin ölçüləri 6 nm həddinə yaxınlaşdıqca, atomların əksəriyyəti səthdə yerləşmiş olur. Bu o deməkdir ki, onların maqnit xassələri böyük hissəciklərin parametrlərindən kəskin fərqlənəcək. Göstərilmişdir ki, uzunluğu 600 nm, eni 100 nm α -dəmir nanohissəciyi səthinin müxtəlif kimyəvi maddələrlə emalı 50% koersitiv qüvvənin dəyişməsinə səbəb olur. Bu da öz növbəsində dənənin maqnit xassələrinin formalaşmasında nanoölçülü maqnit hissəcikləri səthinin rolunun vacibliyini qeyd edir. Beləliklə, çox kiçik maqnit hissəciklərinin dinamik hərəkəti nəzərdən keçirdiyimiz Stoun-Volfart modelindən qat-qat mürəkkəbdir və tədqiqat obyektı olaraq qalır.



Şəkil 89. Donma temperaturunun ferritin boşluğunda olan dəmir atomlarının miqdarından asılılığı

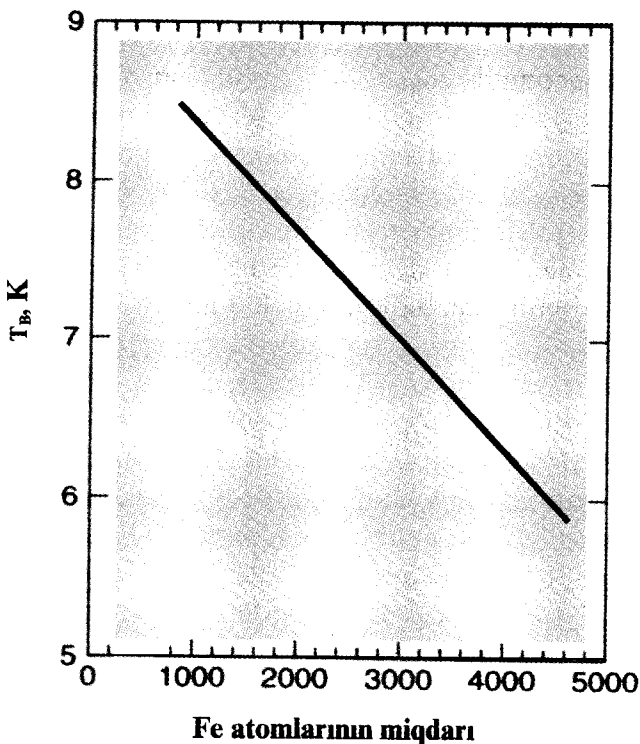
6.3. Nanoölçülü maqnit hissəcikləri

Nanomaqnetizmdə digər tədqiqat oblastı toz substansiyalarının maqnit nanohissəciklərlə doldurulma yolu ilə materialların yaradılmasıdır. Təbiətdə həqiqətən, nanoölçülü maqnit hissəcikləri ilə dolu molekulyar boşluqlu materiallar vardır. Ferritin – daxili diametri 7,5 nm, xarici diametri 12,5 olan sfera formasında simmetrik zülal örtüyündən ibarət və kütləsinin 25%-i dəmir olan bioloji molekuldur. Bu molekul bioloji sistemlərdə Fe^{3+} -ü saxlamaq rolunu oynayır. İnsanda olan dəmirin 1/4-i ferritin molekullarında, 70%-i hemoqlobində yerləşir. Ferritin boşluqları normal şəraitdə $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ dəmir oksidi kristalları ilə dolmuş olur. Ətraf mühitdən dəmir oksidi molekulda olan boşluğa yalnız o zaman daxil ola bilər ki, dəmir atomlarının sayı bir neçədən minə qədər dəyişmək imkanına malik olsun. Molekulun maqnit xassələri boşluqdakı hissəciklərin sayından və tipindən asılıdır. O, həm ferromaqnit, həm də antiferromaqnit ola bilər. T_B – bloklaşma temperaturu elə temperaturdur ki, ondan aşağı temperaturalarda müxtəlif maqnit oriyentasiyaları arasında termoaktiv keçidlər dondurulmuş olur. Şəkil 89-dan görürük ki, atomların boşluqda sayının azalması ilə bloklaşma temperaturu aşağı düşür.

Ferritinlərdə çox kiçik temperaturalarda kvant tunnəlləşməsi müşahidə olunur. Sıfırıncı maqnit sahəsində 0,2K temperaturda maqnitlənmə 2 minimum arasında koherent tunnəlləşir. Bu effekt rezonans xəttinin tezliyinin maqnit hərisliyindən asılılığında özünü biruzə verir. Şəkil 90-da bu effekt əyani təsvir olunub.

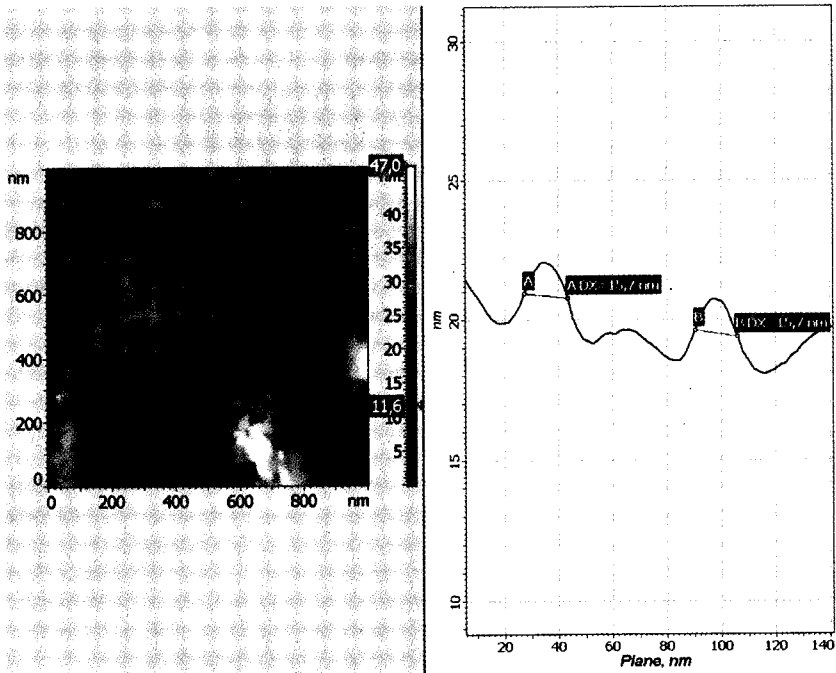
Şəkildən görürük ki, 800 atom üçün tezlik $3 \cdot 10^8$ Hs-dən 4600 atom üçün 10^6 Hs-ə qədər azalır. Xarici maqnit sahəsini verdikdə isə, rezonans itir, çünki ikili potensial çuxurun simmetriyası pozulur.

Seolitlər – ölçüləri və forması dəqiq müəyyən edilmiş daxili məsələlərə malik kristallik silikatlardır. Bu materiallardan daxilinə maqnit nanohissəciklər yerləşdirmək üçün istifadə etmək olar. Seolit daxilindəki boşluqlara yeridilmiş də-



Şəkil 90. Ferritinin rezonans tezliyinin atomların miqdarından asılılığı

mir hissəciklərinin maqnit hərisliyinin temperaturdan asılılığını ölçən zaman müəyyən edilmişdir ki, onların paramaqnit hərəkəti Kuri qanununa görə temperaturdan və χ hərislikdən aşağıdakı kimi asılıdır: $\chi=c/T$, c -sabitdir. Belə materialda ferromaqnit əlaməti müşahidə olunmur. Şəkil 91-də Bakı Dövlət Universitetində sintez olunmuş PE+Fe₃O₄ maqnit nanokompozisiyasının atom qüvvət mikroskopu ilə səth relyefi və ölçüləri verilmişdir. Alınmış nanokompozisiya özünü superparamaqnit kimi aparır, yəni onu maqnit sahəsinə daxil etdikdə ferromaqnitə çevrilir, sahəni götürdükdə isə paramaqnitlər kimi yekun maqnit momentinin qiyməti sıfıra düşür. Polimer matrisada formalaşmış Fe₃O₄ hissəciyi özünü bir domenli hissəcik kimi aparır. Belə materiallarda nəhəng maqnit müqavimətləri müşahidə olunur.



Şəkil 91. BDU-da sintez olunmuş PE+Fe₃O₄ superparamaqnit nanokompzisiyasının atom qüvvət mikroskopu vasitəsi ilə səth relyefinin və ölçülərinin təyini.

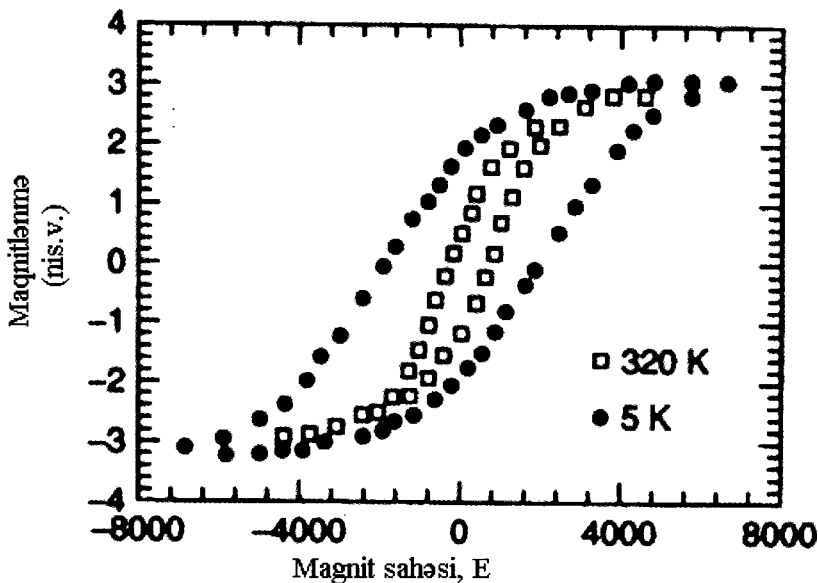
6.4. Nanokarbon ferromaqnitləri

Fəsil 5-də müzakirə etmişdik ki, karbon nanoborularının formalaşması və böyüməsi üçün piroliz prosesində mütləq dəmir və ya kobalt hissəcikləri iştirak etməlidir. Göstərilmişdir ki, burada, dəmirin kiçik hissəciyi üzərində boru əmələ gələn özək rolunu oynayır. Borunun sonundakı dəmir hissəciyi isə onun böyüməsini sürətləndirir. Şəkil 92-də 5 və 300 K-də boru istiqamətində maqnitlənmə əyrisi göstərilib. Bu şəkildən görürük ki, 5 K-də histerezis böyükdür. Şəkil 93-də uyğun olaraq, H_c koersitiv qüvvənin temperatur asılılığı və M_s doyma maqnitlənməsinə görə M_r qalıq maqnitlənməsinin qrafikləri təsvir edilib. Görürük ki, temperaturun 300 K-dən (otaq temperaturundan) 4 K-ə qədər (maye helium temperaturuna qədər) azalması ilə

koersitiv qüvvə ~ 3 dəfə böyüür.

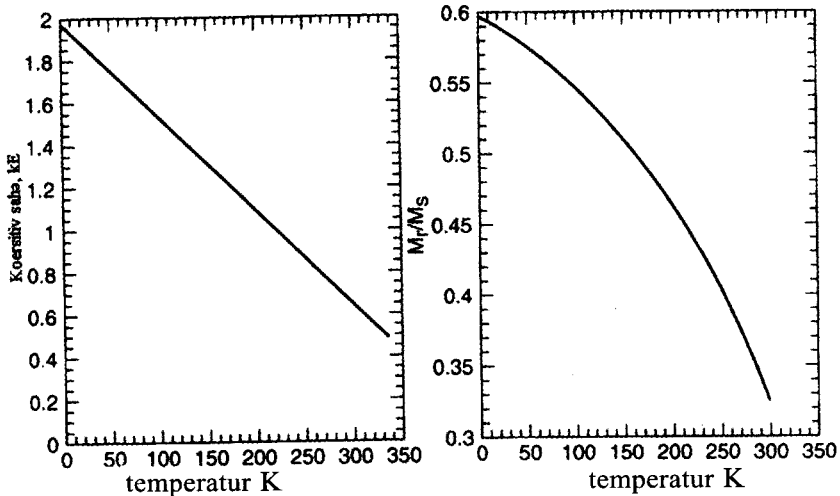
Nanoboruların ucundakı dəmir nanohissəcikləri maqnit yad-daş qurğuları üçün əsas ola bilərlər. Ferromaqnit hissəciklər arasında güclü qarşılıqlı təsir olduqda onların maqnit momentinin vəziyyətinin dəyişməsi üçün çox böyük sahənin olması vacibdir.

Qeyri-polimer üzvi ferromaqnitlərin sintezinə belə böyük maraq onunla bağlıdır ki, kimyəvi modifikasiya nəticəsində az sıxlıqlı dielektriklər əldə etmək olar. V fəsildə söhbət açdığımız C_{60} molekulunun elektrona hərisliyi həddindən çoxdur, yəni o fəal sürətdə elektron birləşdirməyə cəhd edir. Digər tərəfdən, $C_2N_2(CH_3)_8$ molekulu və ya dimetilaminoetilen fəal elektron donorudur, yəni asanlıqla elektronu digər molekula verə bilər. C_{60} molekulunun və dimetilaminoetilenin benzol və toluola həll olması zamanı yaranan C_{60} və $C_2N_2(CH_3)_8$ kompleks birləşməsi çöküntü əmələ gətirirlər. Bu kompleksdə komponentlər 1:1 münasibətində olmaqla yanaşı, monoklin qəfəsə kristallaşırlar. Bu maddə üçün 16 K temperaturunda yüksək maqnit hərisliyi aşkar edilmişdir. Bu isə ferromaqnit halının yaranma əlamətini göstərir.



Şəkil 92. 4 və 320 K temperaturda nanoborulara paralel istiqamətdə yönəlmiş maqnit nanohissəciklərinin maqnitlənmənin histerezis ilgəyi.

6 QPa təzyiqdə 1000 K temperaturda yeni C_{60} kristal quruluşu formalaşır. Bu quruluşda fülleren molekulları paralel müstəvilərdə yerləşirlər və bu müstəvilərdə bir-biri ilə ələ birləşirlər ki, heksaqonal qəfəs alınsın. Bu quruluş tərkibindəki karbon atomları C_{60} molekulu rolunu oynayan qrafitin quruluşuna çox oxşayır. Belə quruluşun yüksək təzyiq altında yaranmasına baxmayaraq, normal şəraitdə də onlar stabildirlər. Bu materialların maqnit xassələrinin öyrənilməsi nəticəsində müəyyən olundu ki, ferromaqnit halına



Şəkil 92. 4 və 320 K temperaturda nanoborulara parallel istiqamətdə yönəlmiş maqnit nanohissəciklərinin maqnitlənmənin histerezis ilgəyi.

keçid çox yüksək temperaturda (500 K) baş verir. Ancaq bu nəticə elm adamları arasında bəzi skeptisizmə səbəb olmuşdur. Çünki C_{60} molekulunun heksaqonal quruluşunda ferromaqnitin yaranması üçün cütləşməmiş elektronlar yoxdur. Bu nəticəni alan tədqiqatçılar bunu, materialda C_{60} -in qonşu molekulları arasında kimyəvi rabitənin parçalanması kimi defektlərin varlığı ilə əlaqələndirdilər. Belə parçalanmış rabitələr keçirici elektronlar mənbəyi olmaqla zona ferromaqnetizmi yarada bilərlər. Bu nəticənin əksini sübut edən dəlillər hələ ki, yoxdur.

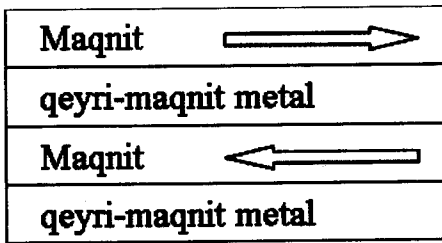
6.5. Qiçant maqnit müqaviməti

Maqnit müqaviməti dedikdə materialı maqnit sahəsinə saldıqda onun elektrik keçiriciliyinin dəyişməsinə səbəb olan effekt başa düşülür. Bu adi materiallarda çoxdan məlum olan hadisədir və onun izahı maqnit sahəsində keçirici elektronların spiral trayektoriya boyunca hərəkəti ilə bağlıdır. Effekt yalnız çox güclü sahələrdə özünü biruzə verir. Çünki məhz güclü sahələrdə elektronun trayektoriyası sərbəst yürüş uzunluğunda hiss olunacaq dərəcədə əyilir. Sərbəst yürüş uzunluğu - metalda elektrik sahəsinin təsiri altında qəfəsin atomları, defektləri və ya qarışıqın atomlarının 2 toqquşması arasında elektronun sürüşməsinin orta məsafəsinə deyilir. Materialın müqaviməti toqquşmalarla əlaqədar elektronların səpilməsi nəticəsində meydana çıxır. Çünki belə toqquşmalar nəticəsində onların hərəkət istiqaməti dəyişir. Metallarda maqnit müqaviməti ancaq kiçik temperaturalarda çox güclü sahənin təsiri altında müşahidə olunur. Məsələn, təmiz misdə 4 K-də və 10 Tl induksiya sahəsində keçiricilik 10 dəfə dəyişir.

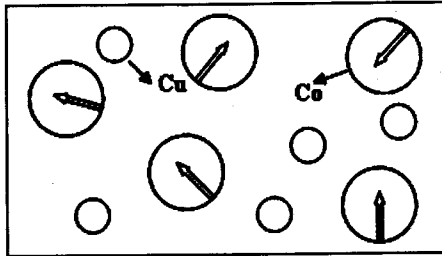
Metallarda maqnit müqavimətinin yaranması üçün yüksək sahənin və kiçik temperaturun olması, ilk vaxtlar bu effektədən praktikada istifadənin mümkünlüyünü yox dərəcəsinə salmışdı.

Ancaq 1988-ci ildə materiallara nanometrli qalınlığa malik ferromaqnit və qeyri-ferromaqnit metallar layının süni surətdə çökdürülmə yolu ilə yeridilməsi nəticəsində nəhəng maqnit müqavimətinin aşkar edilməsi vəziyyəti tam dəyişdi. Belə laylı quruluşun sxemi şəkil 94 *a*-da əyani təsvir olunub. Effekt, ilk öncə, dəmir və xrom laylarının bir-birini əvəz edən lövhələrinə müşahidə olunmuşdur. Lakin sonra layların digər kombinasiyalarının da mümkünlüyü aşkar edilmişdir. Belə ki, kobalt və misdən ibarət laylı materialda maqnit müqaviməti çox böyükdür.

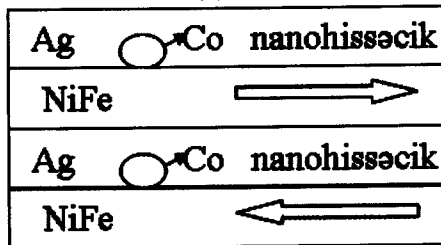
Şəkil 95-də sabit maqnit sahəsinin çoxlaylı dəmir-mis sisteminə təsiri göstərilib. Müqavimətin dəyişməsi dəmir layının qalınlığından asılı olub, 7 nm-də ən maksimum qiymətə malik olur (şəkil 96).



(a)



(b)

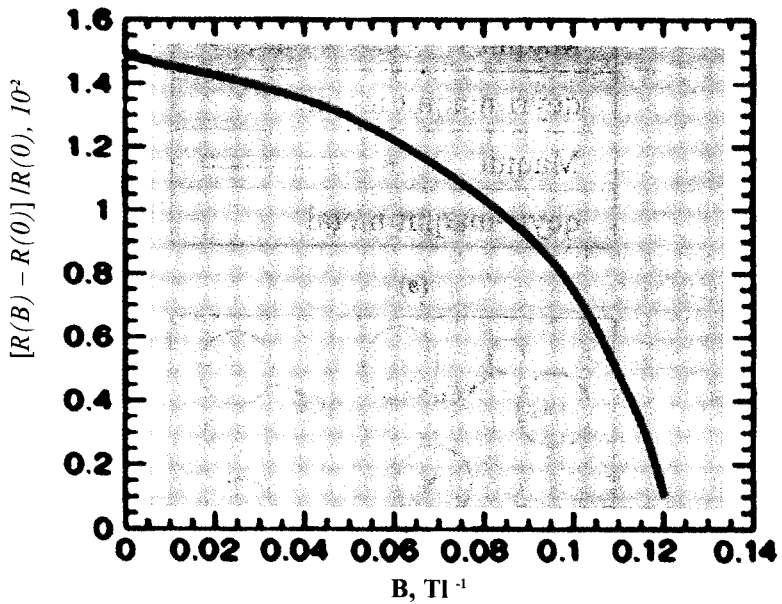


(c)

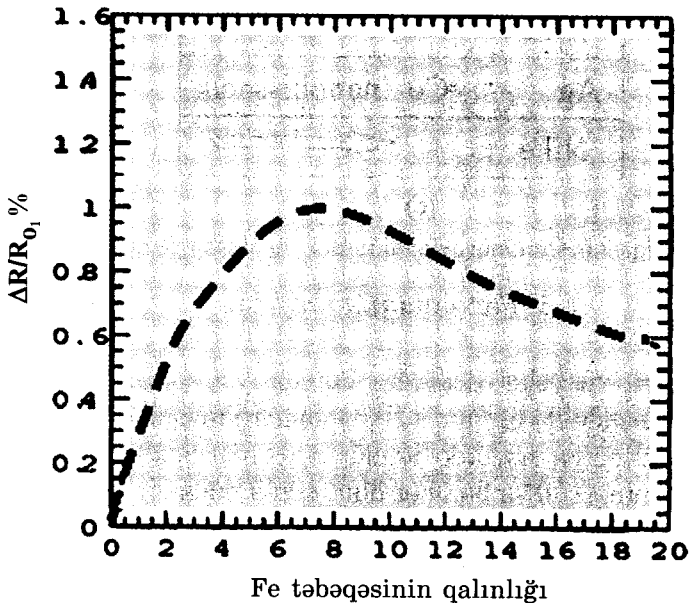
Şəkil 94. Qiçant maqnit müqaviməti müşahidə olunan üç quruluş

6.6. Ferromaqnit mayelər

Ferromaqnit mayelər dedikdə, aqreqasiyanı azaltmaq üçün səthləri fəal maddə ilə örtülmüş 10 nanometrli maqnit hissəciklərdən ibarət kolloidlər nəzərdə tutulur. Onlarda nanohissəciklərin tam maqnitlənməsi "0"-a bərabər olur, çünki maqnit sahəsi olmadıqda hər bir anda maqnit momentlərinin oriyentasiyası təsadüfi xarakter daşıyır. Maqnit sahəsi olduqda isə, ayrı-ayrı hissəciklərin momentləri sahə istiqamətində yönəldikləri üçün, maye maqnitləşir. Əsasən, belə mayelərdə Fe_3O_4 maqnit hissəciklərindən istifadə



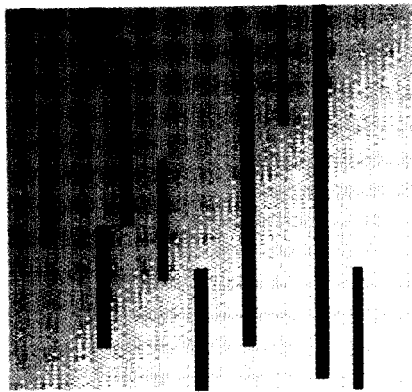
Şəkil 95. Fe-Cr coxtəbəqəli sisteminin $R(0)$ və $R(B)$ qiymətlərində qığant müqavimətlər.



Şəkil 96. Fe-Cr coxtəbəqəli quruluşlarda dəmir təbəqəsinin qalınlığından asılı olaraq R maqnit müqavimətinin dəyişməsi

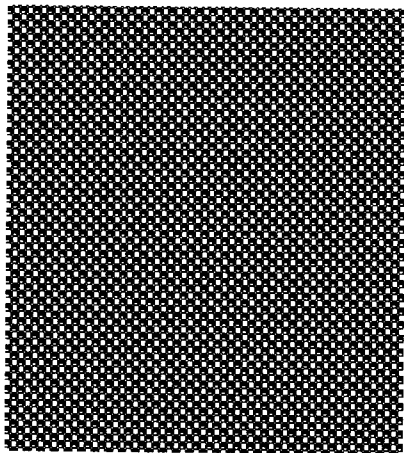
olunur. Beləliklə, ferromağnit mayelər superparamağnit materiallardır. Maraqlısı odur ki, 1940-cı illərdən başlayaraq mayelərdə mağnit hissəcikləri suspenziyalarından mağnit vakuüm sürgülərində istifadə edilirdi və bu zaman böyük mikro ölçülü hissəciklər götürülürdü. Bu cür suspenziyanı sabit mağnit sahəsinə yerləşdirdikdə, o bərk hala qədər qatılaşır və mağnitlənmə halında artıq mayedən əsər əlamət qalmır. Hissəciklərin nanometr ölçüdə olmaları ferromağnit mayələrin olması üçün əsas şərtidir. Bu mayelər çoxlu maraqlı xassələrə malikdirlər ki, onlardan biri də optik xassələrin anizotropluğu mağnit sahəsindən asılılığıdır.

Analoji xassələr uzun molekulardan ibarət maye fazasında elektrik sahəsinin təsiri altında oriyentasiyasını dəyişə bilən elektrik dipol momentinə malik maye kristallarda da müşahidə olunur. Maye kristalların ikili şüasındırmasının elektrik sahəsi ilə tənzimlənməsindən optik qurğularda geniş istifadə edilir (məsələn, əl saatlarının maye-kristal displeylərində və ya daşınan kompüterlərdə). Bu, ferromağnit mayələrində ikili şüasındırmanın mağnit sahəsindən asılılığından istifadə edilməsinə geniş imkanlar açır. Bu hadisəni müşahidə etmək üçün maye bir neçə mikron qalınlıqlı bağlı şüşə oyuqda yerləşdirilir. Səthə paralel mağnit sahəsi verildikdə optik mikroskopla müşahidə etmək olur ki, mayədə bəzi mağnit hissəcikləri sahə istiqamətində yönəlmiş iynəyəbənzər zəncir şəklində yığılırlar. Şəkil 97-də belə zəncirlərin mikroskopla çəkilmiş təsvirləri verilmişdir.



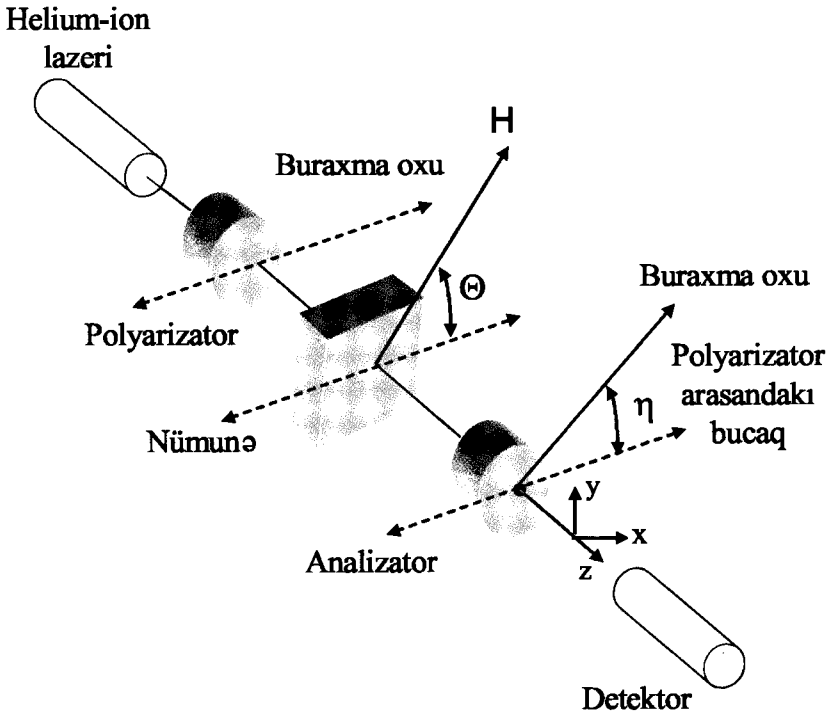
Şəkil 97. Ferromağnit maye təbəqəsində mağnit nanohissəcikləri zəncirinin təbəqəyə paralel mağnit sahəsi verildikdə optik mikroskopla alınmış təsviri.

Maqnit sahəsi artdıqca daha çox hissəciklər bu zəncirə qoşulur və nəticədə onlar həm qalın, həm də uzun olur. Zəncirlər arasındakı məsafə də azalır. Lakin maqnit sahəsi səthə perpendikulyar verildikdə zəncirlər şəkil 98-də göstərilən heksaqonal quruluşa nizamlanırlar.



Şəkil 98. Ferromaqnit maye təbəqəsində maqnit nanohissəcikləri zəncirinin təbəqəyə perpendikulyar maqnit sahəsi verildikdə optik mikroskopla alınmış təsviri.

Ferromayelərdə maqnit sahəsinin təsiri ilə zəncirlərin əmələ gəlməsi, onları optik anizotrop edir. Işıq yayıldıqda (ümumi halda elektromaqnit dalğasının) elektrik və maqnit sahələrinin gərginlik vektorları dalğanın yayılma istiqamətinə perpendikulyar müstəvilərdə rəqs edirlər. Işıq o zaman xətti polyarlaşmış adlanır ki, bir tip vektorun rəqsi şüa müstəvisinə perpendikulyar baş versin. Xətti polyarlaşmış işıq maqnit sahəsində yerləşən ferromaqnit maye təbəqəsinə düşdükdə o, təbəqənin digər tərəfindən elliptik polyarlaşmış çıxır. Bunu, *Muton Kotton* effekti adlandırırlar. Şəkil 99-də bu effekti müşahidə etmək üçün istifadə olunan təcrübi qurğu təsvir edilmişdir. Helium-neon lazerinin əlavə polyaroid xətti polyarlaşmış şüası ferromaqnit maye təbəqəsinə düşür. Təbəqədən çıxan işığın polyarlaşmasını tədqiq etmək üçün analizator adlanan digər polyaroiddən

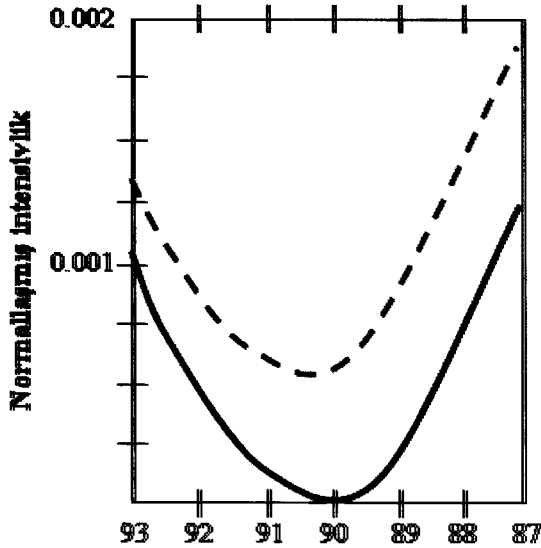


Şəkil 99. Səthə paralel maqnit sahəsində ferromaqnit maye təbəqəsi üzərində optik polyarlaşma effektini ölçən təcrübi qurğu

istifadə edilir. O, təbəqə ilə işıq detektoru arasında yerləşdirilir. Keçən işıq şüasının intensivliyi (şəkildə η ilə işarə edilib) analizatorun polyarlaşma istiqaməti oriyentasiya bucağının funksiyası kimi ölçülür.

Şəkil 100-dən görünür ki, keçən işığın intensivliyi η bucağından çox asılıdır. Bu effekt, optiki dəyişdirici açarların əsasını qoya bilər (burada buraxılan işığın intensivliyi maqnit sahəsinin və ya polyaroidin istiqamətinin dəyişməsi ilə dəyişir).

Ferromaqnit mayələrin köməkliyi ilə maqnit sahəsi vasitəsilə köklənən difraksiya qəfəsləri də yaratmaq mümkündür. Difraksiya yolları uzunluqları az fərqlənən, lakin eyni uzunluqlu iki və ya çoxlu sayda işıq dalğasının detektora (fototəbəqəyə) düşməsi nəticəsində yaranır. Yol-

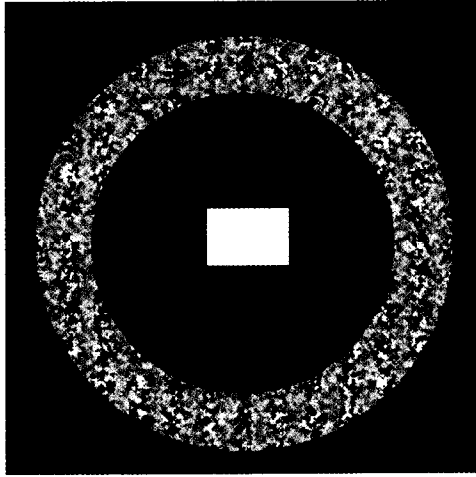


Şəkil 100. Şəkil 96-da təsvir edilmiş analizatordan keçən işıq dəstəsinin intensivliyi

ları uzunluqları arasındakı fərq dalğa uzunluqlarının yarısı tərtibində olduqda, belə dalğalar bir-birini söndürür və təbəqədə qara ləkə əmələ gəlir. Yollarının uzunluqları arasındakı fərq dalğa uzunluqları tərtibində olduqda isə dalğa intensivlikləri toplanaraq detektorda parlaq hissə əmələ gəlir. Difraksiya qəfəsi bir-birindən düşən işığın dalğa uzunluğu tərtibində yerləşən nazik yarıqlardan ibarətdir.

Yuxarıda qeyd etdik ki, ferromaqnit mayeni təbəqəyə perpendikulyar olan çox güclü sabit maqnit sahəsinə yerləşdirdikdə, ferromaqnit nanohissəciklər ikiölçülü hekzagonal qəfəs əmələ gətirirlər. Belə quruluş difraksiya olunduğu üçün ondan ikiölçülü optiki difraksiya qəfəsi kimi istifadə edilə bilər.

Şəkil 101-də bir-birini əvəz edən ağ-qara difraksiya halqaları təsvir olunub. Belə quruluş maqnit sahəsində yerləşdirilmiş ferromaqnit mayələr təbəqəsinə düşən paralel ağ işıq selinin difraksiyaya uğraması nəticəsində alınmışdır.



Şəkil 101. Işığın ferromaqnit maye təbəqədən keçərkən rəngli difraksiya halqalarının ağ-qara görünüşü.

Difraksiya mənzərəsi

$$d \sin \Theta = n\lambda \quad (6.2)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada d - nanohissəcik zəncirləri arasındakı məsafə, Θ - təbəqənin normallaşması ilə ondan çıxan işıq şüası arasındakı bucaq, n - tam ədəd, λ - işıq dalğası uzunluğudur. Qeyd etdiyimiz kimi, d məsafəsi tətbiq edilən maqnit sahəsi gərginliyindən asılıdır. Beləliklə, maqnit sahəsi gərginliyini dəyişməklə lazım olan dalğa uzunluğuna uyğunlaşan difraksiya qəfəsi almaq mümkündür.

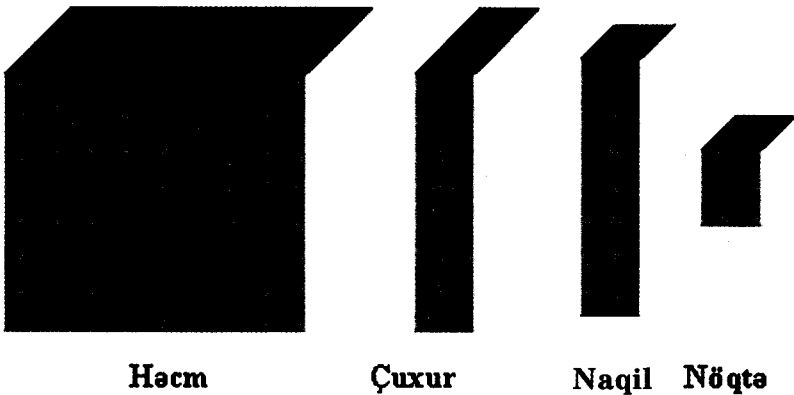
VII FƏSİL

KVANT ÇUXURLARI, NAQİLLƏRİ VƏ NÖQTƏLƏRİ

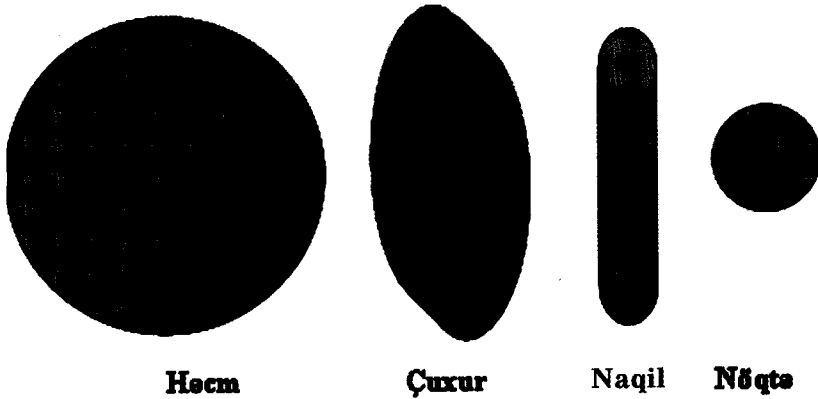
7.1. Giriş

Nümunənin ölçülərini böyük makroskopik qiymətlərdən (məsələn, metr və ya santimetrdən) çox kiçik qiymətlərə kimi azaltdıqda, əvvəlcə onun xassələri dəyişmir, sonra getdikcə cüzi dəyişmələr hiss olunur, lakin ölçülər 100 nm tərtibinə qədər kiçildikdə, artıq həmin nümunənin ilkin xassələrindən heç bir əsər-əlamət qalmır. Əgər nümunənin ölçüləri bir istiqamətdə nanometr diapazonunda, digər 2 istiqamətdə isə böyük makroskopik diapazondadırsa, alınan quruluş *kvant çuxurları* adlanır (şəkil 102 və 103). Nümunənin ölçüləri 2 istiqamətdə nanometr diapazonunda, bir istiqamətdə isə makroskopik diapazondadırsa, belə quruluş *kvant naqilləri* adlanır.

Nümunənin ölçülərini hər 3 istiqamətdə nanometr diapazona qədər kiçiltildikdə alınan quruluş *kvant nöqtələri* olacaq.



Şəkil 102. Düzbucaqlı nanoquruluşların ardıcılığı



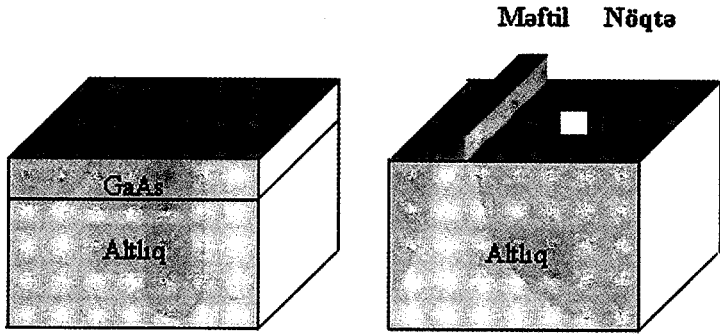
Şəkil 103. Dairəvi nanoquruluşların ardıcılığı

7.2 Kvant nanoquruluşların hazırlanması

Nanoquruluşların hazırlanması 2 konsepsiya üzərində qurulur. Bunlardan biri "aşağıdan-yuxarıya", digəri isə "yuxarıdan-aşağıya" konsepsiyalarıdır.

"Aşağıdan-yuxarıya" konsepsiyası fərdi atomların birləşərək nizamlı quruluşun yaradılması deməkdir. Bu cür yanaşmanı öz-özünə qablaşma və ya katalitik kimyəvi reaksiyaların bəzi ardıcılıqla aparılması nəticəsində həyata keçirmək olar. Belə proseslər bioloji sistemlərdə çox geniş yayılmış və demək olar ki, canlı təbiətin yaşaması üçün anbaan baş verən təbii haldır. Məsələn, fermentlər adlanan bioloji katalizatorlar amin turşularını elə ardıcılıqla yığırlar ki, bunun nəticəsində canlı toxuma formalaşır.

"Yuxarıdan-aşağıya" konsepsiyası isə iri makroölçülü obyektin və ya quruluşun tədricən ölçülərinin azalması ilə nanoquruluşların yaradılması deməkdir. Bu cür həyata keçən və ən geniş yayılmış proseslərdən biri litoqrafiya adlanır. **Litoqrafiya** – şüalanmaya həssas olan nümunənin şüalanması, sonra şüalanan qatın oradan təcrid edilməsi və müxtəlif kimyəvi emal nəticəsində nanoquruluşun formalaşması deməkdir. Şəkil 104-də kvant çuxurlarından kvant naqilinin və ya kvant nöqtəsinin litoqrafiya



Şəkil 104. a) Altlıq üzərində yerləşən qallium arsenidin kvant çuxuru;
b) litoqrafiya üsulu ilə alınmış kvant naqili və kvant nöqtəsi

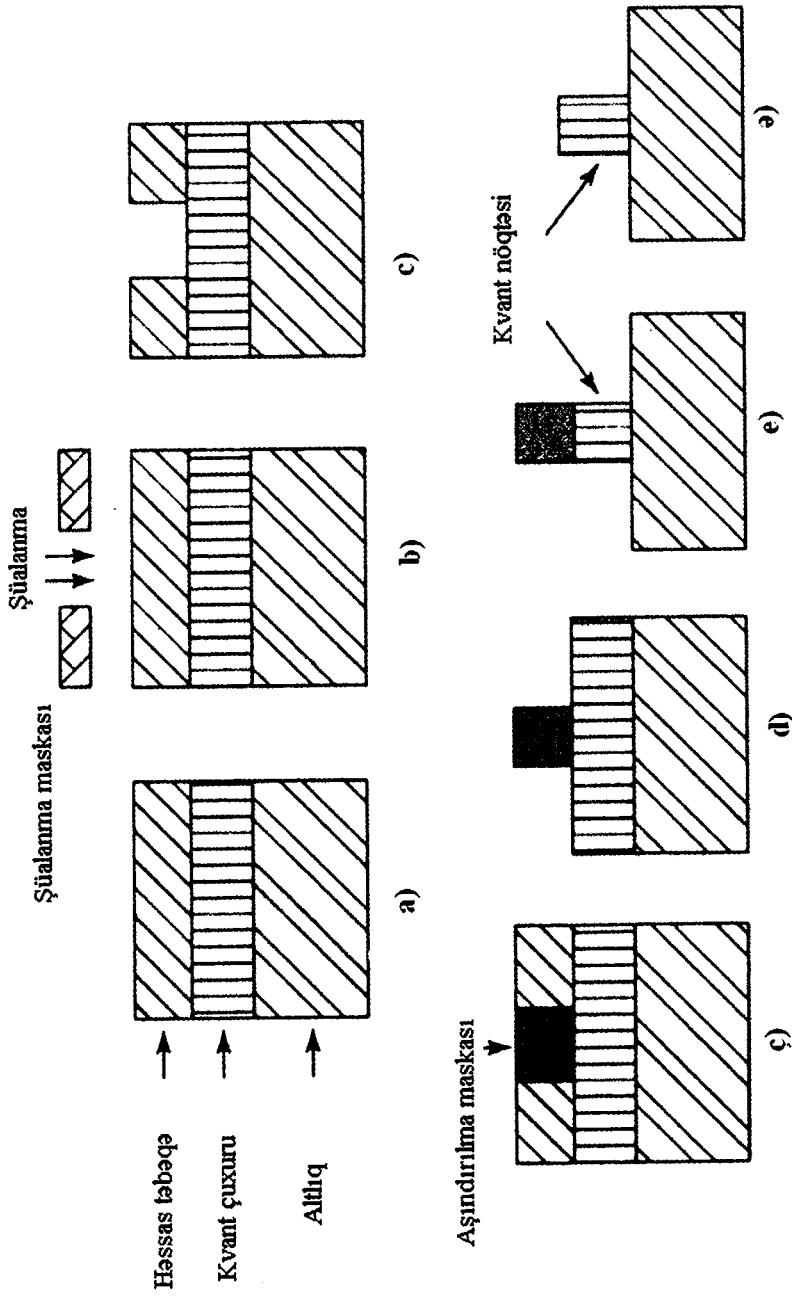
prosesi ilə alınması sxematik olaraq təsvir olunub. Bu prosesin əsas mərhələləri isə şəkil 105-də öz əksini tapıb.

Litoqrafiya üsulu ilə şəkil 104-dən fərqli olaraq, daha mürəkkəb kvant quruluşlarını almaq mümkündür. Məsələn, şəkil 106-də göstərilən çoxlaylı kvant çuxurları quruluşundan başlamaq olar. Onu həssas qatla örtükdən sonra 6 dəliyi olan maskadan süalandırırılar. Şəkil 107-də təsvir olunan bir neçə mərhələdən sonra 9 sütunlu 24 kvant nöqtəsindən ibarət kvant quruluşu almaq mümkündür. Bu sütunlar üst-üstə qoyulmuş 4 kvant nöqtəsindən ibarətdir.

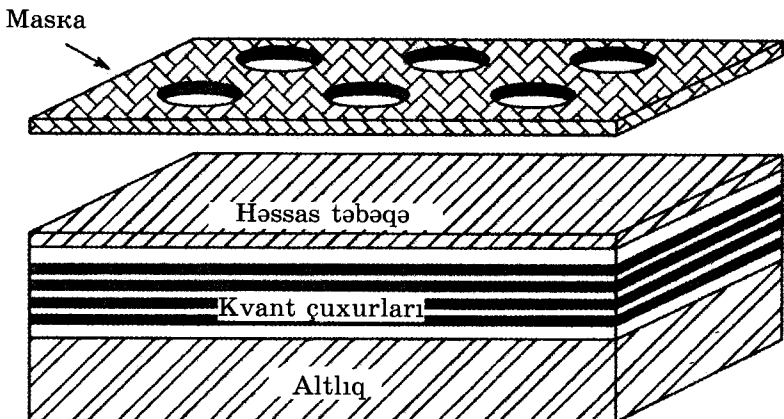
7.3. Nanoobyektlərin ölçülərindən asılı effektlər

Nanoobyektlərin ölçüləri ilə əlaqədar meydana çıxan effektlərə *ölçü effektləri* deyilir.

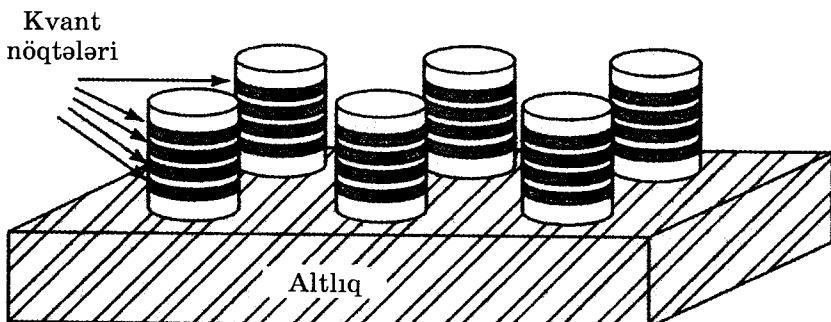
Müəyyən edilmişdir ki, təkə nanoobyektlərin ölçüləri ilə deyil, həm də hissəciyin səthində yerləşən atomların sayı da müxtəlif effektlərin meydana gəlməsinə öz təsirini göstərir. Əgər şəkil 7 (a)-da təsvir edilmiş elementar özəkdən istifadə etsək və bu vaxt qəbul etsək ki, nanoquruluşlar n^3 sayda belə özəkdən ibarətdir, onda səthin üzərindəki N_s sayda atomlar, ümumi N_T atomlar və kubun d tərəfi üçün aşağıdakı ifadələri verə bilərik:



Şəkil 105. Elektron-şüa litografiyası üsulu ilə kvant naqılının yaxud kvant nöqtəsinin formalaşma mərhələləri



Şəkil 106. Altlıq üzərində alınmış dördtəbəqəli kvant çuxuru.



Şəkil 107. Altlıq üzərində alınmış dördtəbəqəli kvant çuxuru.

$$N_s = 12n^2$$

$$N_T = 8n^3 + 6n^2 + 3n \quad (7.1)$$

$$d = na$$

Bu ifadələrdə qeyd etdiyimiz kimi, N_s - səth üzərindəki atomların sayını, N_T - ümumi atomların sayını göstərir, a isə d tərəfli qəfəsin sabitidir və o, müxtəlif hissəciklər üçün müxtəlif qiymətlər alır. Məsələn, GaAs üçün $a=0,565$ nm. Almaz quruluşlu kubik nanohissəciklərin N_s , N_T göstəriciləri cədvəl 7.1-də verilib.

Almaz quruluşlu kubik nanohissəciyin səth üzərində (N_s),
həcmdə (N_v) və səthdəki atomların %-lə
(N_s/N_v) göstəriciləri

n	Ölçüsü, nm	Atomların sayı	N_s	N_s/N_v
2	1,13	94	48	51,1
3	1,70	279	108	38,7
4	2,26	620	192	31,0
5	2,83	1165	300	25,8
6	3,39	1962	432	22,0
10	5,65	8630	1200	13,9
15	8,48	$2,84 \cdot 10^4$	2700	9,5
25	14,1	$1,29 \cdot 10^5$	7500	5,8
50	28,3	$1,02 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^4$	2,9
100	56,5	$8,06 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	1,5

Keçirici və yarımkəçiricidə verilmiş elektrik sahəsinin təsiri altında yükdaşıyıcıların hərəkəti, bəzi hallarda fonon və ya qarışıqlar (aşqarlar) üzərində səpilməsi ilə əlaqədar qırılır. Dreyf v sürəti ilə hərəkət edən elektron və ya dəşik orta hesabla hər τ saniyədə və l məsafəsində (buna sərbəst yolun uzunluğu deyirlər) səpilməyə məruz qalırlar:

$$l = v\tau \quad (7.2)$$

Bu hadisə *zonadaxili səpilmə* adlanır. Çünki yükdaşıyıcı səpilmə nəticəsində həmin zonada, məsələn, dəşik olduqda valent zonasında qalır. Metallarda sərbəst yolun uzunluğu aşqarlardan çox asılıdır.

Adi metallarda onun tipik qiyməti $1 \div 10$ nm diapazonunda yerləşir. Çox təmiz nümunələrdə əlbəttə ki, bu qiymət bir qədər yuxarı olacaq. Sərbəst yolun uzunluğundan bir az çox olan ölçüyə malik mikrokristallardan ibarət polikristallik keçirici və

yarımkeçiricinin müqaviməti öz aralarında bağlı olan rezistorlar dövrəsi müqaviməti ilə eynilik təşkil edir. Lakin mikrokristalların ölçüləri sərbəst yolun uzunluğuna bərabər və ya ondan kiçik olduqda isə, müqavimət dənələrin sərhəddindəki səpilmə ilə müəyyən edilir.

Daha bir ölçü effekti yarımkeçiricilərin lehimlənməsi nəticəsində meydana çıxır. Adi qatılıqda (yəni $10^{14} \div 10^{16} \text{ sm}^{-3}$) donorların 100 nm ölçüyə malik kvant nöqtəsində keçirici elektronların sayı orta hesabla $10^{-1} \div 10^3$ intervalında olacaq. Burada 10^{-1} elektronlar o deməkdir ki, 10 kvant nöqtəsindən yalnız birində belə keçirici elektronlar vardır. Daha kiçik ölçülü kvant nöqtələrində (kubun tərəfləri 10 nm olduqda) isə orta hesabla 10^{18} sm^{-3} aşqar qatılıqda bir elektron olacaq. Lakin 10^{14} sm^{-3} qatılıqda belə keçirici elektronların olma ehtimalı sıfıra bərabərdir. Analoji müqayisəni kvant naqilləri və kvant çıxırları üçün də aparmaq olar. Cədvəl 7.2-dən görürük ki, bu cür kvant quruluşları, əsasən, cərəyan keçirən az sayda elektron qatılıqları ilə xarakterizə olunurlar. Bu isə sonra söhbət açacağımız birelektronlu tunnəlləşmə və kulon blokadasına gətirir.

Cədvəl 7.2

Donorlarının qatılığı 10^{14} sm^{-3} olan kiçik (sol) və böyük (sağ) kvant quruluşlarında keçirici elektronların miqdarı

Kvant çıxırları	Ölçüsü	Elektronların sayı	ölçüsü	Elektronların sayı
Həcimli material	–	$10^{14} \div 10^{18} \text{ sm}^{-3}$	–	$10^{14} \div 10^{18} \text{ sm}^{-3}$
Kvant çuxuru	10 nm qalınlıqlı	$1 \div 10^4 \text{ mkm}^{-2}$	10 nm qalınlıqlı	$10 \div 10^5 \text{ mkm}^{-2}$
Kvant naqili	10x10 nm en kəsikli	$10^{-2} \div 10^2 \text{ mkm}^{-1}$	10x10 nm en kəsikli	$1 \div 10^4 \text{ mkm}^{-1}$
Kvant nöqtəsi	10 nm tərəfli	$10^4 \div 1$	10 nm tərəfli	$10^{-1} \div 10^3$

Obyektin ölçüsü və keçirici elektronlar. Biz üçölçülü makroskopik ölçü sistemindən istifadə etməyə artıq alışmışıq. Bu halda keçirici elektronlar delokallaşırlar və mis məftil timsalında olduğu kimi bütün keçirici mühit boyu sərbəst hərəkət edirlər. Mis nümunəsinin ölçülərini atomlar arasındakı məsafədən bir neçə dəfə çox qiymətə qədər kiçiltəndə, vəziyyət tamamilə başqa cür olur: delokallaşma mümkün olmadığı üçün, elektronlar lokallaşmamış halda qalırlar. Məsələn, 10 elementar özəkdən ibarət 10 sm uzunluğa, 10 sm enə və 3,6 qalınlıqlı yastı mis təbəqəni nəzərdən keçirək. Burada atomların 20%-i səth üzərindəki elementar özəkdə yerləşir. Keçirici elektronlar təbəqə müstəvisində delokallaşırlar. Belə obyekt *kvant çuxuru* adlanır. *Kvant naqili* – bir istiqamətdə uzun, lakin nanometr diametrlili mis məftil tipli quruluşa deyilir. Burada olan elektronlar delokallaşmış olurlar və naqil boyu sərbəst hərəkət edirlər. Köndələn istiqamətdə isə onlar lokallaşmış vəziyyətdə olurlar. Nəhayət, kiçik kub, nanometr ölçülü şar və ya qısa silindr şəkilli *kvant nöqtəsində* elektronlar hər 3 fəza istiqamətində lokallaşırlar. Bu halda delokallaşma, ümumiyyətlə, mümkün olmur. Hər bir hala uyğun informasiya şəkil 97 və 98-də, və cədvəl 7.3-də öz əksini tapıb.

Cədvəl 7.3

Kvant quruluşlarında ölçüdən asılı olaraq lokallaşma və delokallaşma

Kvant quruluşu	lokallaşma	delokallaşma
Həcmli keçirici	3 (x, y, z)	0
Kvant çuxuru	2 (x, y)	1 (z)
Kvant naqili	1 (z)	2 (x, y)
Kvant nöqtəsi	0	3 (x, y, z)

7.4. Fermi-qaz və halın sıxlığı

Metalda valent elektronların öz atomlarından ayrılması və müsbət ionlardan (məsələn, Na^+ və ya Ag^+) ibarət olan, gövdə

üzərində sərbəst hərəkət edə bilən keçirici elektronlar vasitəsilə delokallaşan model üzərində keçiricilərin bir çox xassələrini izah etmək mümkündür. Orta hesabla, hər toqquşma arasında onlar sərbəst yolun uzunluğu adlanan l məsafəsini qət edirlər. Metalda heç bir maneəyə rast gəlməyən belə elektronlar özlərini qaz kimi aparırlar və **Fermi-qaz** adlanırlar. Onların kinetik enerjiləri

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{P^2}{2m} \quad (7.3)$$

Burada m - elektronun kütləsi, v - onun sürəti, $P = mv$ – impulsudur. Belə model Om qanununu yaxşı izah edir: $V = IR$. Burada V - gərginlik, I - cərəyan, R - isə müqavimətdir. Bunu kvant mexaniki təhlil etsək, elektronun impulsunun x oxu boyunca P_x proyeksiyası

$$P_x = \hbar k_x \quad (7.4)$$

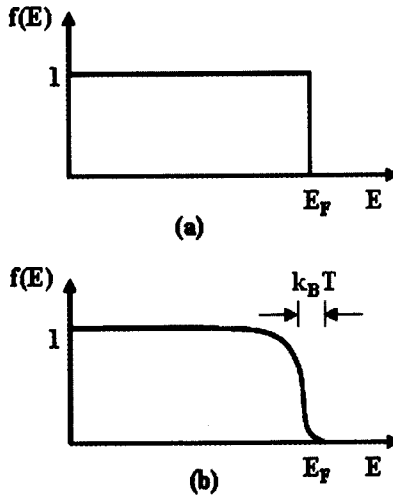
olacaq. Bu ifadədə $\hbar = h/2\pi$ - Plank sabiti adlanır. k_x isə k dalğa vektorunun x oxu boyunca proyeksiyasıdır. Hər bir elektron k_x , k_y , k_z qiymətləri əks fəza adlanan k -fəzasında qəfəs yaradırlar. Mütləq sıfır temperaturunda Fermi-qaz elektronları qəfəsin bütün düyünlərini k_F məsafəsinə qədər tuturlar. Bu halda Fermi E_F enerjisi

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (7.5)$$

Nümunənin L tərəfli kub formasında olduğunu qəbul etsək, onda onun adi koordinat fəzasında həcmi $V=L^3$ olacaq. k -fəzasında 2 qonşu elektron arasındakı məsafə $2\pi/L$ -dir və bütün keçirici elektronlar burada k_F radiuslu $4\pi \cdot k_F^3/3$ həcmli sferanın daxilində bir-birindən eyni məsafədə yerləşirlər. yerləşirlər. Bu hal şəkil 108 *a*-da k -fəzasında 0 K temperaturunda elektronların sabit həcmində çox aydın təsvir olunub. Şəkil 108 *b*-dən daha yüksək temperaturlarda Fermi enerjisi ətrafında meydana gələn

bərabər ölçülü həcmdən kənara çıxmaları aydın hiss etmək olar.

Keçirici elektronların sayı verilmiş enerjiddə bu enerjinin miqdarından və fəzanın ölçüsündən asılıdır. Bu ona görə belədir ki, birölçülü k -fəzasında elektronların yerləşdiyi oblast uzunluğu $2k_F$ kəsik şəklində, ikiölçülü k -fəzasında $-\pi \cdot r_F^2$ sahəli dairə şəklində, üçölçülü k -fəzasında isə $-4\pi \cdot k_F^3$ həcmli şar şəklində olacaq (cədvəl 7.4-ün 3-cü sütunu).



Şəkil 108. $T=0$ (a) və $0 < T < T_F$ (b) hallarında Fermi-Dirak paylanması asılılığı

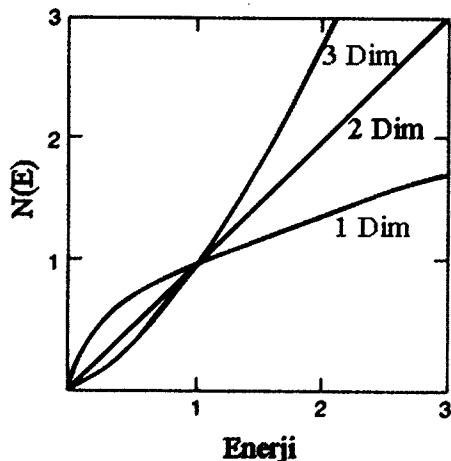
Cədvəl 7.4

Bir-, iki- və üçölçülü k -fəzasında koordinat xassələri

Fəza elementi	k -fəzasında elementar özək	Fermi-oblast	k^2 qiymət	ölçü
l uzunluğu	$2\pi / l$	$2k_F$	k_x^2	bir
$A = l^2$ sahəsi	$(2\pi / l)^2$	$\pi \cdot k_F^2$	$k_x^2 + k_y^2$	iki
$V = l^3$ həcmi	$(2\pi / l)^3$	$4\pi \cdot k_F^3 / 3$	$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$	üç

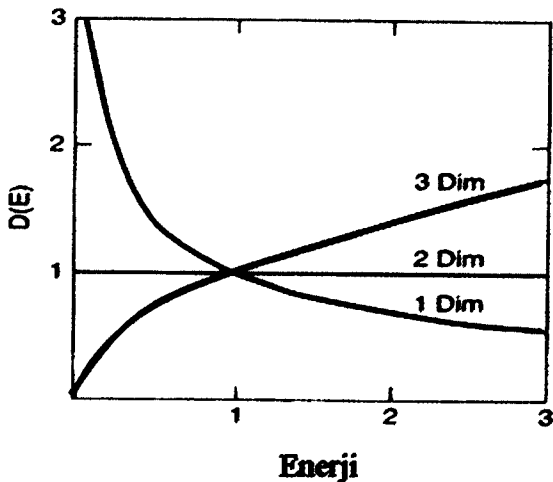
Bu oblastların həcmi k -fəzasında elementar özəklərin (cədvəl 7.4-ün 2-ci sütunu) həcminə bölsək və (7.5) ifadəsindən is-

tifadə etsək, onda N elektronlar sayının E enerjiden asılılığını almış olarıq (cədvəl 7.5 1-ci sütun və şəkil 109).



Şəkil 109. Keçirici elektronların sayının enerjiden asılılığı.

Şəkil 109-da təsvir olunan $N(E)$ əyrilərinin meyilliliyi $D(E)$ halının sıxlığını verir: $D(E) = dN / dE$. Bu o deməkdir ki, $dE = E_2 - E_1$ enerji intervalında yerləşən E enerjili dN elektronlarının sayı, enerjinin verilmiş qiymətində halın sıxlığı ilə mütə-



Şəkil 110. Halın sıxlığının elektronların enerjisindən asılılığı

nasibdir. Obyektin müxtəlif ölçüləri üçün $D(E)$ ifadəsi ilə alınmış qiymətlər 7.5 cədvəlinin 2-ci sütununda verilib. Buna uyğun qrafik isə şəkil 110-da təsvir olunmuşdur.

Qrafikdən görünür ki, birölçülü obyektlərdə halın sıxlığı enerjinin artması ilə azalır, ikiölçülüdür - sabit qalır, üçölçülüdür isə - artır. Beləliklə, $D(E)$ -nin bu 3 haldakı qiymətləri bir-birindən hiss olunacaq qədər fərqlənir. Bu isə metalların və yarımkəçiricilərin elektrik, istilik və digər xassələrinin başa düşülməsi üçün ən vacib şərtlərdən sayılır.

Cədvəl 7.5

Elektronun N sayı və bir-, iki- və üçölçülü k -fəzasında delokallaşmış keçirici elektronlar üçün E enerjinin funksiyası olan $D(E) = dN(E)/dE$ halının sıxlığı

N	$D(E)$ hal sıxlığı	delokallaşma ölçüsü
$N = K_1 E^{1/2}$	$D(E) = 1/2 K_1 E^{3/2}$	1
$N = K_2 E$	$D(E) = K_2$	2
$N = K_3 E^{3/2}$	$D(E) = 3/2 K_3 E^{1/2}$	3

7.5. Potensial çuxurlar

Bundan öncə biz həcmli metallarda keçirici elektronların delokallaşmasını nəzərdən keçirdik. Belə elektronlar sərbəst elektronlar adlandırılırdılar, lakin onlara "lokallaşmamış elektronlar" terminini işlətmək daha məqsəduyğun sayılırdı. Keçiricinin ölçüləri nanomiyasa qədər kiçildikdə bu elektronlar lokallaşma effektini duyurlar, yəni onlar yerləşdikləri oblastın fiziki ölçüləri həddində hərəkət edirlər. Elektrostatik qüvvələrin təsiri daha hiss ediləcək olur və elektronlar sərbəst hərəkət edə bilən oblastdan onları ayıran potensial çəpərlə kifayətlənirlər. Başqa sözlə desək, elektronlar potensial çuxura düşürlər (mənfi enerjili məhdud oblastda olurlar). Belə potensial çuxurun əsas xarakteristikalarını əyani biruzə verən sadə model kimi dik divarlı düzbucaqlı çuxuru göstərmək olar. Düzbucaqlı çuxur birölçülü,

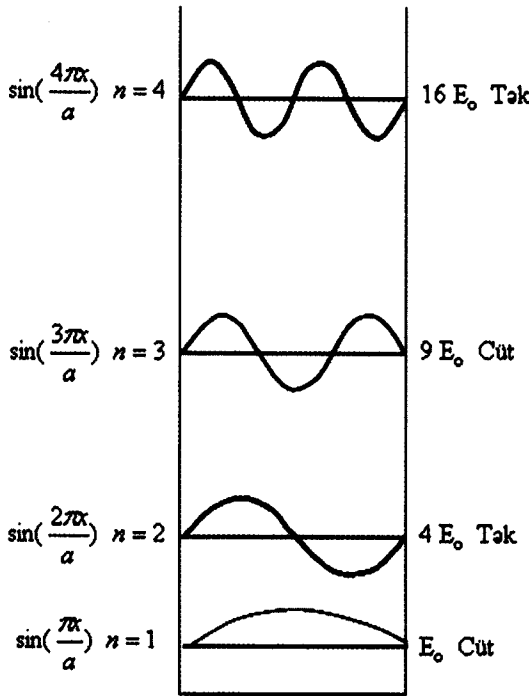
ikiölçülü, üçölçülü və çoxölçülü ola bilər. Sadəlik üçün birölçülü halı nəzərdən keçirək.

İstənilən kvant mexanika dərslində α enə malik sonsuz hündür divarlı birölçülü düzbucaqlı potensial çuxurun enerji səviyyələri üçün

$$E_n = \left[\frac{\pi^2 \eta^2}{2ma^2} \right] n^2 = E_0 n^2 \quad (7.6)$$

ifadəsinin verildiyini görürük. Burada $E_0 \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ – əsas halın enerjisi, n kvant ədədidir və o 1, 2, 3, ... qiymətlər alır. Bu səviyyələr şəkil 111-də təsvir olunmuşlar və onlar elektronlarla yuxarıdan aşağıya doğru dolmuşlar.

Sonsuz dərin çuxur sonsuz sayda səviyyələrdən ibarət olur. Bu səviyyələr arasındakı məsafə n kvant ədədinin artması ilə kəskin



Şəkil 111. Birölçülü sonsuz böyük divarlı düzbucaqlı potensial çuxurun dalğa funksiyasının dörd enerji səviyyəsi.

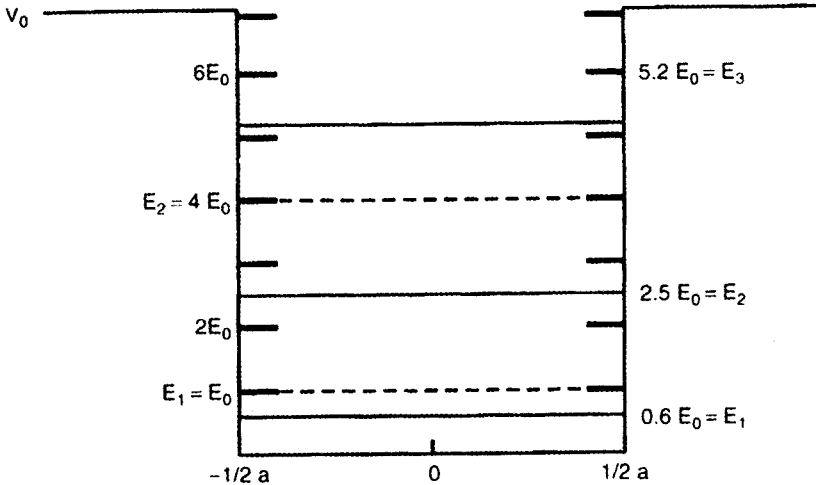
surətdə artır. Əgər çuxurun dərinliyi sonludursa, onun E_n səviyyələri sonsuz dərin çuxurun uyğun səviyyələrindən aşağıda yerləşəcək və onların sayı sonlu olacaq. Şəkil 112-də tərkibində yalnız 3 səviyyə olan sonlu dərinliyə malik potensial çuxur təsvir olunub ($V_0 = 7E_0$). Çuxurun dərinliyindən asılı olmayaraq, çuxurda heç olmasa bir dənə bağlı EI halı olacaq. Birölçülü potensial çuxurun bağlı hallarında olan elektronlar $\Psi_n(x)$ dalğa funksiyası ilə xarakterizə olunurlar. Verilmiş x nöqtəsində onların aşkar edilmə ehtimalı dalğa funksiyasının kvadratı kimi hesablanır: $|\Psi_n(x)|^2$, (burada n - kvant ədədi elektronun olduğu səviyyənin nömrəsini göstərir). Birölçülü düzbucaqlı çuxurda cüt və tək $\Psi_n(x)$ dalğa funksiyaları bir-birini əvəz edir. Sonsuz dərinlikli normallaşmamış dalğa funksiyaları

$$\Psi_n = \sin(n\pi x / a) \quad n = 1, 3, 5, \quad (7.7)$$

(k cüt funksiyalar)

$$\Psi_n = \sin(n\pi x / a) \quad n = 2, 4, 6, \quad (7.8)$$

(k tək funksiyalar) şəklində olur.



Şəkil 112. Bir ölçülü düzbucaqlı potensial çuxurun səviyyələri sxemi.

Bu dalğa funksiyaları şəkil 113-də göstərilmişdir. Dalğa funksiyasının cütlülüüyü aşağıdakı kimi təyin edilir: əgər $\Psi_n(x + a/2) = \Psi_n(-x + a/2)$ olduqda, belə funksiya cüt, lakin $\Psi_n(x + a/2) = -\Psi_n(-x + a/2)$ olduqda isə – tək funksiya adlanır.

7.6. Hal sıxlığından asılı olan xassələr

Bərk cisimlərin C istilik tutumu - cismi 1 dərəcə qızdırmaq üçün ona verilən istilik miqdarıdır. İstilik tutumuna əsas payı qəfəsin rəqsi hərəkətini daha canlandırmaq üçün lazım olan enerji verir. Metallarda kiçik temperaturalarda Fermi səthində halın sıxlığından asılı olan C_{el} elektron istilik tutumunun da payı hiss olunacaq qədərdir: $C_{el} = \pi^2 D(E_F) k_B^2 T / 3$, burada k_B – Bolsman sabiti adlanır.

$\chi = M / H$ maqnit həssaslığı M maqnitlənməsinin və ya H maqnit sahəsinin təsiri altında yaranan maqnit momentinin meyarıdır. Keçirici elektronların χ -ya payı Pauli həssaslığı adlanır və $\chi_{el} = \mu_B^2 D(E_F)$ ifadəsi ilə verilir. Burada μ_B – *Bor maqnetonu* adlanır. χ_{el} Fermi səthində halın sıxlığı ilə mütənasibdir və temperaturdan asılı deyildir.

Yaxşı keçiricini şüalandırdıqda, məsələn, aliminyumu enerjiləri atomun daxilindən elektronu qoparmaq üçün kifayət edən sürətli elektronlarla şüalandırdıqda, boş qalan səviyyə daxili zonada dəşik əmələ gətirir. Keçirici zonadan elektron bu cür dəşiklə rekombinasiya edərək kvant şüalandıra bilər. Belə şüalanmanın intensivliyi keçirici elektronların hal sıxlığı ilə mütənasib olur, çünki verilmiş enerjide dəşik tərəfindən elektronun tutulma ehtimalı $D(E)$ ilə mütənasibdir. Beləliklə, buraxılan şüanın spektri hal sıxlığının enerji asılılığını göstərəcək.

Termoelektrik effektin fotoemissiya spektrlərinin, yarımkəçiricilərdə elektron və dəşiklərin qatılığının, optik udulmaya görə dielektrik nüfuzluğunun, nüvə maqnit rezonansının, van-Alfven-de Qaaza effektinin, yüksəkkeçiricilərdə enerji yarıqlarının və tunnəlləşmənin tədqiqi hal sıxlığı haqqında bir-birini tamamlayan məlumatlar verdiyinin şahidi oluruq. Məsələn, $D(E)$ xüsusi halda əyrinin formasını həm Fermi səviyyəsində, həm də daha geniş enerji diapazonunda təyin etməyə imkan verir.

7.7. Eksitonlar

Eksitonlar II fəsilə qeyd etdiyimiz kimi, yarımkəçiricilərdə daha çox yayılmış obyektlerdir. Qəfəsin atomu elektronunu itir-

dikdə müsbət yükə malik olur. Bu defekt bildiyimiz kimi, deşik adlanır. Əgər deşik qəfəsin düyünündə lokallaşmış vəziyyətdə qalır və qoparılmış elektron ondan çox uzaq məsafə olursa, onda elektrostatik qüvvənin təsiri altında həmin elektron müsbət yüklü deşiyə bağlanaraq, hidrogen atomuna oxşar Vanye-Motta eksitonu yaradacaq. Bir-birindən r məsafədə yerləşən iki yüklər ($Q_e = -e$, $Q_h = +e$) arasında Kulon qüvvəsini

$$F = k \frac{e^2}{\epsilon r^2} \quad (7.9)$$

kimi yazmaq olar. Burada e - elektronun yükü, k - universal sabit və ϵ - mühitin nisbi dielektrik nüfuzluğudur. Eksitonun enerji səviyyələri şəkil 14-də təsvir olunan Ridberq səviyyələri ilə xarakterizə olunurlar. Onun radiusu (2.19) ifadəsinə görə $a_{eff} = 0,0529el (m^*/m_0)$ kimidir. Burada m^*/m_0 nisbəti eksitonun effektiv kütləsinin sərbəst elektronun kütləsinə nisbəti deməkdir. Məsələn, qallium arsenid üçün onun effektiv yükünün qiymətindən və dielektrik sabitindən istifadə etməklə $E = 5,2 meV$ və $a_{eff} = 10,4 nm$ almışlar. Bu onu göstərir ki, eksitonun radiusu tipik nanoquruluşların ölçüləri ilə eynilik təşkil edir.

Eksitonun radiusuna elektronun nanohissəcikdə lokallaşma meyarı kimi baxmaq olar. Nanohissəciyin d radiusunun eksitonun a_{eff} radiusu ilə müqayisə etdikdə, iki lokallaşma rejiminin mövcud olduğunu şahidi oluruq:

1. $d > a_{eff}$ olduqda (lakin $d \gg a_{eff}$ şərti ödənilmədikdə) zəif lokallaşma;

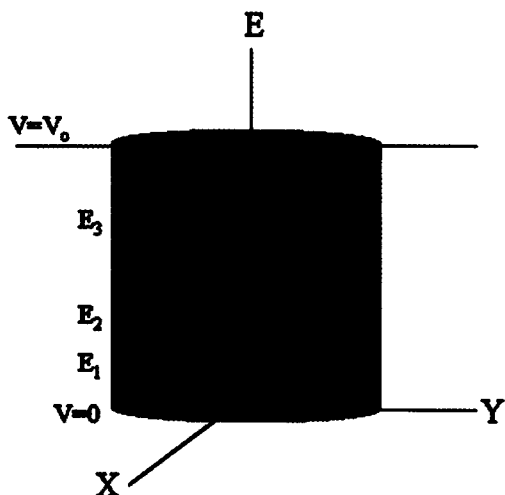
2. $d < a_{eff}$ olduqda isə güclü lokallaşma.

$d \gg a_{eff}$ halında lokallaşmadan ümumiyyətlə söhbət gedə bilməz. Zəif lokallaşmada eksitonlar həcmli materiallarda olduğu kimi, qəfəs daxilində yerlərini dəyişə bilirlər. Güclü lokallaşmada isə bu mümkün olmur. Nanohissəciklərin ölçülərinin kiçilməsi ilə elektron və deşiyin dalğa funksiyalarının fəzada bir-birini örtmələrinin artması onlar arasındakı qarşılıqlı təsirin güclənməsinə səbəb olur. Nəticədə eksitonların şüaburaxan və şüaburaxmayan enerji səviyyələri arasındakı məsafə artır. Bu isə optik udulmanın böyük enerji tərəfə dərin sürüşməsinə gətirir. Bu **lokallaşmanın optik əlaməti** adlanır.

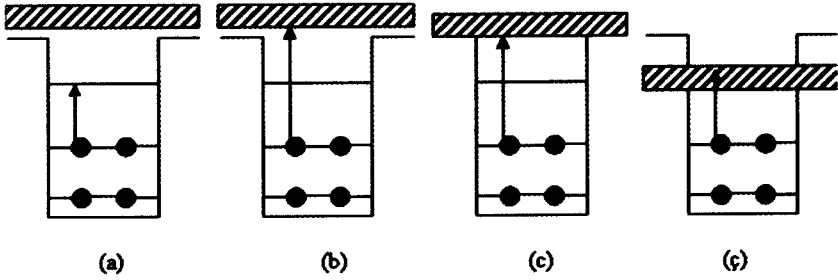
Otaq temperaturunda eksitonlarda lokallaşma ilə əlaqədar müşahidə olunan digər nəticə kimi kiçik temperaturlarda həcmli nümunələrin spektrlərinin uyğunluğunu göstərmək olar. Eksiton spektrləri haqqında məlumat daha geniş şəkildə fəsil 2-də verilmişdir.

7.8. İnfraqırmızı detektorlar

Kvant nöqtələrinin infraqırmızı oblastda yerləşən enerji səviyyələri arasındakı keçidlərindən infraqırmızı fotodetektorlarda geniş istifadə olunur (şəkil 112 və 113). Belə detektorların dördünün sxemi şəkil 113-də verilib. Keçirici zonalar bu şəkillərin yuxarı hissəsində göstərilib. Tutulmuş və tutulmamış lokallaşmış hallar çuxur daxilindədir, infraqırmızı keçidlər şəkildə oxlarla təsvir olunub. Düşən infraqırmızı şüalar elektronları keçirici zonaya atır və bunun nəticəsində yaranan cərəyan şiddəti infraqırmızı şüanın intensivliyinin göstəricisi rolunu oynayır. Şəkil 114 *a*-da iki bağlı kvant çuxuru arasındakı keçid, 114 *b*-də isə bağlı haldan kontinium halına keçid təsvir edilib. Şəkil 114 *c*-də kontinium çuxurun yuxarı sərhəddindən başlayır. Ona görə də keçid bağlı və kvazibağlı hallar arasında baş verir. Nəhayət, şəkil 114 *ç*-də fasiləsiz zonanın çuxurun yuxarı sərhəddindən aşağıda yerləşdiyini görürük. Burada keçid bağlı və mini zona arasında baş verir.



Şəkil 113. İki ölçülü sonluqlu silindrik üç səviyyəli potensial çuxurun sxemi



Şəkil 114. İK fotodedektorlarının keçirici zonalarının sxematik təsviri.
a) iki lokallaşmış hal arasında b) lokallaşmış haldan zonaya keçid,
c) kvaziəlaqəli haldan əlaqəli hala, ç) əlaqəli haldan mini zonaya

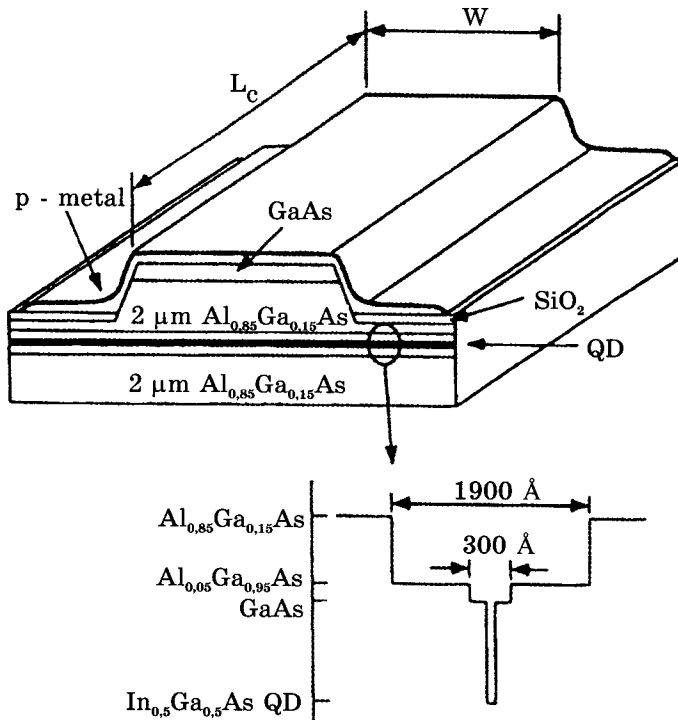
7.9. Kvant nöqtələrində lazerlər

Gördüyümüz kimi, infraqırmızı detektorların iş prinsipi infraqırmızı şüalanmanın induksiyanın nəticəsində kvant çuxurlarının enerji səviyyələrinin diskret spektrləri arasında yaranan keçidlərə əsaslanır. Lazerlərin iş prinsipi də, həmçinin, infraqırmızı detektorun iş prinsipi ilə eynidir, yəni diskret spektrlər arasında induksiya olunmuş lazer keçidləri baş verir. Lazer sözü "light amrlication by stimylated emission" ifadəsinin (tərcüməsi "məcburi şüalanmada işığın güclənməsi deməkdir") baş hərflərindən əmələ gəlir. Lazer tərəfindən şüalanmış işıq monoxromatik və koherentdir. Kvant çuxurları və kvant naqillərindən ibarət çoxlu sayda nanomiyas tərtibli lazerlər yaradılmışdır. Onlarda keçirici elektronlar quruluşdan asılı olaraq bir- və ya ikiölçülü diskret enerji səviyyələrində lokallaşmışlar.

Digər konstruksiyalı infraqırmızı detektoru İnAs kvant ştrixi adlanır, yəni o, çox kiçik kvant naqildir və ya bir istiqamətdə uzadılmış kvant nöqtəsidir. Burada hər üç ölçüdə lokallaşma baş verən kvant nöqtələri lazerlərdən söhbət gedəcək.

Adi lazerin işləməsi üçün mühitin olması ən vacib şərtlərdən sayılır. Çünki məhz mühitdəki atomların diskret enerji səviyyələri arasında lazer keçidləri yaranır. Helium-neon lazerində helium atomlarının iştirakı ilə neon atomları Nd-YAG bərk cisim lazerlərində isə 10^{19} sm^{-3} qatılıqlı neodim atomları itrium-alüminium nar kristalında aktivdirlər.

Şəkil 115-də n -tip GaAs-dan (şəkilə o göstərməyib) yaradılmış kvant nöqtəsindəki lazerin sxemi təsvir edilmişdir. Üst metallik lay altında yerləşən qallium arsenidin layı ilə kontakta girir. Bu yuxarı kontakla şəkilə göstərməyən GaAs arasında $A_{10,85}Ga_{0,15}As$ -dan ibarət 2 mkm qalınlıqlı cüt döşəmə yerləşir. Onlar arasında isə $A_{0,05}Ga_{0,95}As$ -dan 190 nm qalınlıqlı dalğavari kanal var. Bu kanal quruluşun sərhəddindəki çıxış pəncərələrinə işıq buraxan keçirici rolunu oynayır. Kanalın ortasında (şəkilə QD kimi işarə olunub) tünd



Şəkil 115. Yaxın İK diapazonundakı kvant nöqtəli lazerin sxematik təsviri.

horizontal GaAs-dan 30 nm qalınlıqlı lay var. Bu lay $1,5 \cdot 10^{10} \text{ sm}^{-2}$ qatılıqlı $In_{0,5}Ga_{0,5}As$ kvant nöqtələrindən ibarət 12 nanolaydan ibarətdir. Şəkilin aşağı hissəsində bu kanalın quruluşu daha aydın göstərilir. Onun uzunluğu L_c nümunədən nümunəyə 1÷5 nm arasında, W eni isə 5÷60 mkm arasında dəyişə bilər. İşıq lazeri quruluşun yan hissəsindən tərk edir.

NANOHİSSƏCİKLƏRİN KİMYƏVİ ÜSULLARLA ALINMASI VƏ STABİLLƏŞDİRİLMƏSİ

8.1. Giriş

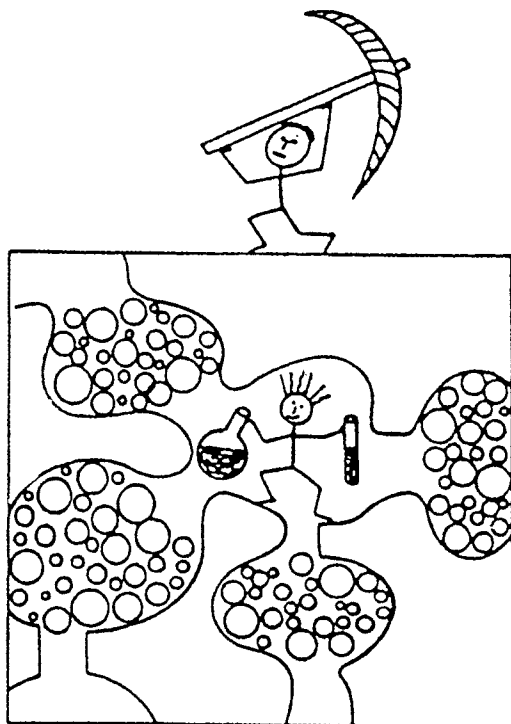
Artıq orta məktəbin kimya kursundan hər birimizə məlumdur ki, metal atomları yüksək kimyəvi fəallığa malikdirlər. Bu fəallıq dimmerlərdə, trimerlərdə, klasterlərdə və nanohissəciklərdə də saxlanılır. Onların belə fəal olmaları bu hissəciklərdən stabilləşdirici kimi istifadə etməyə imkan verir. Ona görə də nanohissəciklərin alınması və onların stabilləşdirilməsi ayrı-ayrılıqda deyil, birgə nəzərdən keçirilməlidir. Hal-hazırda müxtəlif ölçülü hissəciklərin alınması üçün çoxlu sayda üsullar mövcuddur.

Məlum olduğu kimi, elementlərin dövrü sisteminin əksəriyyətini metallar təşkil edir. Bu səbəbdən də biz bütün misalları məhz metallar üzərində verəcəyik.

Nanohissəciklərin sintez üsullarını prinsip etibarilə 2 böyük qrupa bölmək olar. I qrupa daxil olan üsullarla nanohissəcikləri almaq və tədqiq etmək olar. Lakin bu üsullar əsasında yeni materiallar yaratmaq mümkün deyil. Bu üsullara misal olaraq çox kiçik temperaturalarda kondensasiyanı, bəzi kimyəvi, fotokimyəvi və radiasiya üsulu ilə reduksiyanı, lazer buxarlanmasını göstərmək olar.

II qrup üsullarına görə isə alınmış nanohissəciklər əsasında yeni materiallar və nanokompozitlər yaratmaq mümkündür. Bura ilk növbədə, nanokimyəvi parçalanmanın müxtəlif növlərini, qaz fazasında kondensasiyanı və plazmokimyəvi üsulları aid etmək olar.

Nanohissəciklərin alınması üçün iki əsas konsepsiyadan istifadə olunur ki, bunlardan biri "aşağıdan-yuxarıya", digəri isə "yuxarıdan-aşağıya" konsepsiyalarıdır. Bunlar haqqında geniş və ətraflı məlumat digər fəsildə verilir. Burada yalnız onu qeyd etmək istədik ki, nanoölçülü hissəcikləri kimyəvi üsullarla aldıqda "aşağıdan-yuxarıya", fiziki üsullarla aldıqda isə "yuxarıdan-aşağıya" konsepsiyası özünü doğruldur. Bu konsepsiyalar əyani surətdə şəkil 116-də sxematik olaraq təsvir edilmişdir.



Şəkil 116. Nanohissəciklərin alınmasına iki cür yanaşma – "aşağıdan-yuxarıya" və "yuxarıdan-aşağıya". Nanokimyayın və nanofizikanın müqayisəsi.

8.2. Kimyəvi reduksiya

Metal nanohissəciklərin alınması və stabiləşdirilməsi son zamanlar bir çox tədqiqatçıların maraq dairəsini təşkil edir və onlar öz tədqiqatlarında nanodispers hissəciklərə xüsusi yer verirlər. Kimyəvi reduksiya ən çox su və qeyri-su mühitlərində maye fazasında aparılır. Metalları birləşdirmək məqsədi ilə, əsasən, onların duzlarından, reduksiya məqsədilə – alüminhidridlərdən, borohidridlərdən, hidrofosfitlərdən, formal dehidlərdən, oksalat və çaxır turşularından istifadə edilir. Bu üsulun geniş yayılması, ilk növbədə, onun sadəliyi və hər bir şəraitdə aparıla bilməsi ilə bağlıdır.

Misal üçün qızıl nanohissəciyinin alınmasını göstərmək olar. Bundan ötrü 3 məhlul hazırlanır: a) suda qızılıxlorlu-hidrogen tur-

şusu; b) suda natrium karbonat; v) dietil efirində hidrofosfit. Sonra bu üç məhlul 1 saat ərzində 70°C temperaturuna qədər qızdırılır. Nəticədə 2÷5 nm diametrlı qızıl hissəcikləri alınır. Bu üsulun əsas çatışmamazlığı alınan qızıl nanohissəciyi sistemində həddindən çox qarışıqın olması ilə bağlıdır.

Metal hissəciyin məhlulda hərəkəti

$$\Delta E = E - E_{redoks}$$

fərqi ilə müəyyən edilir. Burada E - hissəciyin tarazlıq oksidləşmə-reduksiya potensialı, E_{redoks} - məhlulun məxsusi potensialıdır. $\Delta E > 0$ halında hissəciklərin artımı, $\Delta E < 0$ halında onların həll olunmaları müşahidə edilir, $\Delta E = 0$ halında isə dayanıqsız tarazlıq yaranır. Metal hissəciklərinin oksidləşmə-reduksiya potensialının atomların sayından asılılığı işi bir qədər qəlizləşdirir. Bu nöqtəyi nəzərdən kimyəvi reduksiya prosesini yalnız termodinamik və kinetik qeyri-stabil sistemlərdə aparmaq mümkün olur. Bundan başqa kimyəvi reduksiya çoxfaktorlu bir prosesdir. O, oksidləşdirici-reduksiyaedici cütlüyünün seçilməsindən və onların qatılığından çox asılıdır. Prosesin getməsi üçün temperatur, mühitin pH-ı, difuziya və sorbsiya xarakteristikaları düzgün seçilməlidir.

Son zamanlar reduksiyaediciyin eyni zamanda stabiləşdirici kimi çıxış etdiyi proseslərin araşdırılması tədqiqatçılar arasında geniş yayılmışdır. Bu kimi birləşmələrə tərkibində azot-kükürd olan bir çox səthi-aktiv birləşmələr, tiollar, nitrat duzları və funksional qruplara malik polimerlər aiddir.

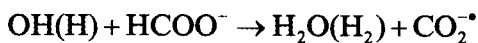
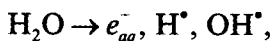
Metal ionlarının reduksiyası üçün çox vaxt turş, neytral və qələvi mühitlərində qələvi metalların tetrahidroboratlarından (MBH_4) istifadə edilir. Qələvi metalların tetrahidroboratları ilə bir çox ağır metallar və keçid kationları reduksiya edilir. Bu isə MBH_4 -lərin yüksək redoks-potensialları ilə bağlıdır (qələvi mühitlərdə 1,24V). Bir çox metal ionlarının standart redoks-potensialları $-0,5V \leq -E \leq -1,0V$ intervalında yerləşir. Müəyyən olunmuşdur ki, metal ionlarının reduksiyası M...H...B körpü-rabitələr komplekslərinin iştirakı ilə həyata keçir ki, bu isə sonradan hidrogen

atomunun keçidinə və körpu-rabitənin qırılmasına, oksidləşmə-reduksiya prosesinə və BH_3 əmələ gəlməsi ilə B-H rabitəsinin qırılmasına səbəb olur. Alınan boran hidroliz olunur və ya metal hissəciklər səthində katalitik parçalanır.

3,3÷4,8 nm ölçülü sferik gümüş nanohissəciklər gümüş nitrat disulfid ammoniumun dördlü duzlarının iştirakında natrium borhidrat ilə reduksiya nəticəsində sintez edilmişdir. Burada stabilləşdirici kimi dibromidbis- [(trimetilammonium-dekanoilamino) etil] disulfiddən istifadə olunmuşdur. Bu üsulla alınmış nanohissəciklər gümüşün plazma pik qiymətinə uyğun gələn 400 nm dalğa uzunluqlu oblasta intensiv optik udulması ilə xarakterizə edilir. Bu da hissəciyin metallik təbiətdə olması deməkdir.

Bundan başqa mühitin stabilliyə təsiri də öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, onlar kükürd və duz turşuları ilə birgə aqreqatlaşır. Gümüşün dayanıqlılığı mühitin pH-dan asılıdır: su mühitində pH-ın 5÷9 göstəricilərində hissəciklər bir həftə ərzində stabil qalırlar. pH-ın artması və ya azalması aqreqasiyanın tez baş verməsinə və gümüş hissəciklərinin çökməsinə səbəb olur. Bu göstəricilərin qızıl hissəciklərinin dayanıqlılığına təsiri isə bir qədər az hiss olunur.

Su mühitində kobalt nanohissəciklərinin əmələgəlmə mexanizmləri, elektron spektrləri və reaksiyaları da tədqiqatçılar tərəfindən ətraflı öyrənilmişdir. Radiasiya-kimyəvi reduksiya üsulu ilə kobalt ionlarının $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ və HCOONa su məhlullarından 2÷4 nm diametrlə sferik hissəcikləri alınmışdır. Bu zaman stabilləşdirici kimi 2100 molekulyar kütləli natrium poliakrilatdan istifadə edilmişdir. Radioliz nəticəsində e_{aq}^- solvatlaşmış elektronları, hidrosil radikalları, hidrogen atomu və CO_2^- ion-radikalı yaranır:



Hidratlaşmış elektronlar və CO_2^- ion radikalları Co^{2+} ionlarını reduksiya edərək, 200 nm dalğa uzunluğu oblastında mak-

simum udmaya malik kobalt nanohissəciklərini formalaşdırırlar. İmpuls radiolizi üsulu ilə göstərilmişdir ki, bu proses avtokatalitik mexanizm əsasında baş verir.

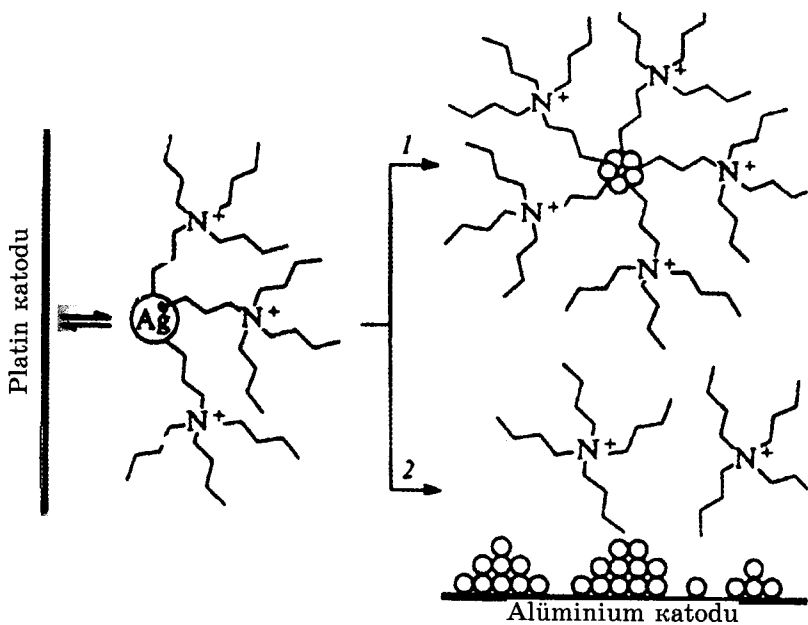
Polietilen, poliakrilat və polivinilsulfat iştirakında tərkibində izopropil spirti olan $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ su məhlulundan Ni^{2+} ionlarının radiasiya-kimyəvi reduksiya üsulu ilə $2\div 4$ nm diametrlı sferik hissəcikləri olan metal zolları alınmışdır. O_2 və H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşən nikel nanohissəciklərinin gümüş ionları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində kifayət qədər davamlı nikel-gümüş nanosistemləri yaradılmışdır.

$20\div 100$ nm ölçülü sferik mis nanohissəcikləri $\text{KCu}(\text{CN})_2$ su məhlullarının metanol və ya 2-propanolun hidrosil radikallarının akseptorları kimi iştirakı zamanı γ -radiolizi nəticəsində alınır.

Gümüş nitratin suda, etanolda və $0,01\text{M C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ -da γ -radiolizi nəticəsində gümüş hissəciklərinin əmələgəlməsi prosesi də çox geniş şəkildə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu maddələrdə aqreqatların fraktal ölçüləri, uyğun olaraq, $1,81$; $1,73$ və $1,70$ -ə bərabərdir.

Bundan başqa, orta ölçüləri $1\div 2$ nm olan platin, rodium və rutilinium nanohissəciklərinin üzvi mühitlərdə uyğun metalların kolloid hidrosidlərinin etilenqlikolda qızdırılması nəticəsində sintezi də nəzərdən keçirilmişdir.

Həmçinin, $2\div 7$ nm ölçülü gümüş hissəcikləri gümüş lövhəsinin (metallik anodun) aproton mühitdə (tetrabutilammoniumbromidin asetonitril məhlulunda) elektrokimyəvi ərimə prosesi nəticəsində alınmışdır. Məlum olmuşdur ki, bu prosesə cərəyanın sıxlığı və katodun təbiəti kimi xarakteristikalar öz təsirini göstərir. Belə ki, yüksək cərəyan sıxlığında və qeyri-tarazlıq şəraitində düzgün olmayan formalı hissəciklər alınır. Cərəyanın sıxlığını – $1,35 \div - 6,90$ mA·sm⁻² intervalında dəyişdikdə hissəciklərin diametrləri də $6\pm 0,7\div 1,7\pm 0,4$ nm intervalında dəyişir. Bu proses şəkil 117-də sxematik göstərilmişdir. Platin katodlarından istifadə olunduqda isə sferik formalı gümüş nanohissəciklərini almaq mümkün olur.



Şəkil 117. İki prosesin rəqabətini əks etdirən sxem. 1-gümüş hissəciklərinin əmələ gəlməsi, 2-hissəciklərin çökməsi və təbəqənin formalaşması

8.3. Foto- və radiasiya üsulu ilə kimyəvi reduksiya

Kimyəvi sistemə yüksək enerji ilə təsir edən zaman metal nanohissəciyinin alınma prosesi elektronlar, radikallar və həyəcanlanmış hissəciklər tipli yüksəkfəal reduksiyaedicilərin generasiyası ilə bağlıdır.

Fotokimyəvi (fotoliz) və radiasiya-kimyəvi (radioliz) reduksiya prosesləri bir-birindən enerjilərinə görə fərqlənilirlər. Fotosintez üçün tipik enerji 60 eV-dan, radioliz üçün isə 103÷104 eV-dan kiçikdir. Yüksək enerjilərin təsiri ilə gedən kimyəvi proseslərin əsas xüsusiyyətlərinə aşağıdakılar aiddir:

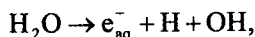
- 1) Enerjilərə görə paylanmanın qeyri-bərabərliyi;
- 2) Fiziki və kimyəvi proseslərin məxsusi vaxtlarının bir-birini örtməsi;
- 3) Fəal hissəciklərin kimyəvi çevrilmələrini təyin edən qiymətlər;

4) Çoxkanallılıq;

5) Reaksiya sistemlərində proseslərin qeyri-stasionarlığı.

Foto- və radiasiya-kimyəvi reduksiya üsulu kimyəvi üsullarla müqayisədə bəzi üstünlüklərə malikdir. Birinci üstünlük odur ki, burada alınan nanohissəciklər yüksək təmizliyi ilə fərqlənirlər, yəni onların tərkibində qarışıqlar az miqdarda, bəzən isə ümumiyyətlə olmur. Bundan başqa, foto- və radiasiya-kimyəvi reduksiya zamanı bərk mühitlərdə və kiçik temperaturlarda belə nanohissəciklər sintez etmək olar.

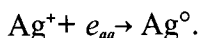
Fotokimyəvi reduksiyadan əsasən, nadir metalların sintezində istifadə edirlər. Bunun üçün mühit kimi alınacaq hissəciyin duzlarının suda, spirtə və üzvi maddələrdə həll olunmuş məhlullarından istifadə edilir. Bu mühitlərdə işığın təsiri ilə fəal hissəciklər yaranır:



Spirtlə reaksiyaya girərək hidrogen atomu və hidrosil radikalı spirt radikalını verir:



Solvatlaşmış elektron, məsələn, gümüş ionu ilə qarşılıqlı təsirə girir və onun metalını reduksiya edir:



Fotoreduksiya prosesinin ilkin şüalandırılma mərhələsində ultrabənövşəyi spektrdə Ag_4^+ klasterlərinə və 2-3 nm ölçülü gümüş nanohissəciklərinə məxsus 277 və 430 nm də udulma xətlərinin yarandığını görürük. Şüalandırılma müddətinin artması ilə udulma xətlərinin həm kiçik dalğa tərəfə, həm də uzun dalğa tərəfə sürüşdüyünün şahidi olur. Kiçikdalğalı sürüşmə gümüş hissəciklərinin orta ölçülərinin kiçilməsini, uzundalğalı sürüşmə isə aqreqasiya proseslərinin baş verməsini göstərir.

İşığın təsiri ilə fotoreduksiya nəticəsində tək-cə müəyyən ölçülü nanohissəciklər deyil, həm də daha iri aqreqatların formalaşması prosesi də baş verir. Aseton, etil və izopronil spirtlərində qızıl hissəciklərinə işığın təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, civə lampası ilə şüalanma nəticəsində qızılın plazmon səthinin xətti 523 nm dalğa uzunluğunda enlənir və itir. Onun əvəzinə 270 nm xətti güclənir və 840 nm-də yeni xətt yaranır. Tədqiqatçıların fikrincə, plazmon xəttinin sürüşməsi aqreqat hissəciklərinin dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır. 20 saat ərzində şüalanma nəticəsində qızıl hissəciklərinin tam çökməsi baş verir. Bu zaman aqreqasiyanın sürəti həlledicinin təbiətindən və işığın dalğa uzunluğundan asılı olur. Görünən işıqla müqayisədə ultrabənövşəyi şüalanma daha fəal təsirə malikdir. İşığın dalğa uzunluğundan asılılığı Van-der-Vaals qüvvələrinin artması və səth hissəciklərində kulon qarşılıqlı təsirinin dəyişməsi ilə bağlıdır.

Gümüş hissəciklərinin fotostimullaşmış aqreqasiyası tədqiq edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, aqreqasiyanın yaranma mexanizmi işığın təsiri altında müxtəlif yüklərə malik hissəciklərin yaranması ilə sıx bağlıdır. Bu hissəciklər isə fotoemissiya nəticəsində elektrik yüklərinin bir-birinə ötürülməsi ilə yaranır. Bu da Fermi enerjisinin hissəciyin ölçülərindən asılılığı ilə bağlıdır. Elektrik yüklərinin qarşılıqlı ötürülməsi nəticəsində meydana gələn uzaqtəsirli elektrik qüvvələri Van-der-Vaals qüvvələri yaranan məsafəyə qədər hissəciklərin yaxınlaşmasına və nəticədə aqreqasiyanın əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Gümüş nitratin polikarbon turşuları ilə fotoreduksiyası hissəciyin ölçü və formasına nəzarət etmək yollarının yaradılmasına imkan verdi. Hal-hazırda sferik və oxabənzər gümüş nanohissəciklərini almaq mümkündür.

Radiasiya-kimyəvi reduksiya prosesinin son mərhələsində nanohissəciklərə çevrilən atomlar və kiçik metal klasterləri yaranır. Onların stabilləşməsi üçün isə kimyəvi reduksiya zamanı istifadə olunan əlavələrdən istifadə edilir.

Radiolizdən istifadə etməklə nüvə-örtük quruluşlu bimetallik

və trimetallik metal nanohissəciklərinin sintezi üsulları müəyyən edilmişdir. İki və ya daha çox müxtəlif metaldan ibarət nanohissəcik yeni xassələrə malik materialların yaradılması baxımından çox böyük maraq kəsb edir.

Palladiumla birgə bimetallik qızıl nanohissəciyinin alınması üçün hissəciklər $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ su məhlullarında natrium dodesilsulfat əlavə edilməklə sintez olunmuşlar. Burada natrium dodesilsulfat həm stabilləşdirici, həm də reduksiyaedici rolunu oynayır. Alınmış bimetallik hissəciklər qızıl atomlarından ibarət nüvədən və palladium atomlarından ibarət örtükdən ibarətdir. Qızıl və palladiumun miqdarından asılı olaraq nüvənin və örtüyün ölçüləri yüksək göstəricili elektron mikroskopları ilə ölçülmüşdür. Rentgen spektroskopiyasından istifadə etməklə hissəciklərdə qızıl və palladiumun varlığı aşkar edilmişdir. Sıxlığı, kütləni və ilkin nisbəti bilməklə nüvə və örtüyün ölçülərini tapmaq olar. Hesablanmış və təcrübi nəticələr cədvəl 8.1-də verilmişdir.

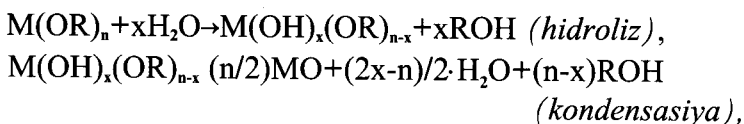
Cədvəldən görürük ki, Au^{3+} və Pd^{2+} ionlarının qatılığını dəyişməklə nüvə və örtüyün ölçülərinə nəzarət etmək olar. Au-Pd bimetallik hissəciklər pent-4-en turşusunun hibridləşməsində yüksək katalitik fəallıq göstərirlər.

Cədvəl 8.1

Bimetallik Au-Pd nanohissəciklərində nüvənin (qızılın) diametri və örtüyün (palladiumun) qalınlığı

Au:Pd nisbəti	Təcrübi qiymətlər		Hesablanmış qiymətlər	
	Nüvənin diametri	Örtüyün qalınlığı	Nüvənin diametri	Örtüyün qalınlığı
1:1	6,0	1,0	6,4	0,8
1:4	5,0	1,5	4,8	1,6

Oksid və sulfid nanohissəciklərinin alınmasında istifadə olunan kimyəvi üsullara misal olaraq zol-gel üsulunu göstərmək olar. Metal nanooksidlərinin sintez prosesi sxematik olaraq aşağıdakı reaksiyalar şəklində verilir:



burada M - metal, R - alkil qrupudur. Proses ilkin məhlulun pH-nın dəyişməsinə kataliz edir. Turş mühitlərdə xətti zəncirlər alınır, qələvi mühitlərdə isə zəncirin şaxələnməsi baş verir. Metal-ların alkoksidlərini uyğun $M(SR)_n$ sulfidləri ilə əvəz etdikdə və hidrogensulfidlə qarşılıqlı təsirini yaratdıqda, metal sulfid nano-hissəciklərini almaq olur.

8.4. Kriokimyəvi sintez

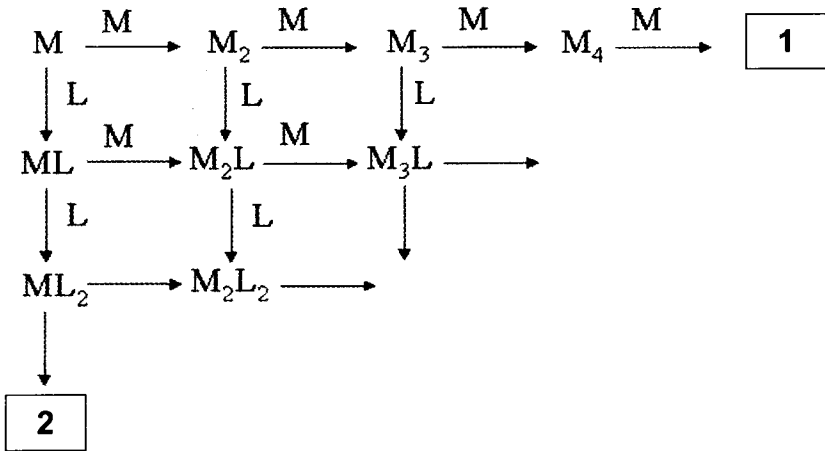
Stabilləşdirici olmadıqda metal atomlarının və kiçik metal klasterlərinin yüksək fəallığı böyük hissəciklərin aqreqasiyasına səbəb olur. Metal atomlarının aqreqasiya prosesi aktivləşmə enerjisi sərf olunmadan baş verir. Dövri sistemin demək olar ki, bütün elementlərinin fəal atomlarını kiçik (77 K) və çox kiçik (4÷10K) temperaturalarda matris izoləsi üsulu ilə stabilləşdirmək mümkün olur. Bu üsulun mahiyyəti çox kiçik temperaturalarda təsirsiz qazlardan istifadə etmək üzərində qurulur.

Matris kimi əsasən, arqon və ksenondan istifadə edilir. Metal atom buxarlarını 4÷12 K-ə qədər soyudulmuş təsirsiz qazlarla səthdə kondensasiya edirlər. Təsirsiz qazla güclü qarışma və kiçik temperatur metal atomlarının diffuziyasını, praktik olaraq, sıfıra endirir və kondensatda onların stabilləşməsi baş verir. Belə atomların fiziki-kimyəvi xassələri, əsasən, müxtəlif spektral və radiospektral üsullarla tədqiq edilir.

Kiçik temperaturalarda kimyəvi reaksiyaların getməsi üçün kondensatda stabilləşmiş fəal hissəciklərin mütəhərrik olmaları ən vacib şərtlərdən sayılır. Prinsip etibarlı ilə, matris izoləsi və kimyəvi çevrilmələr bir-birinə əks olan proseslərdir. Belə ki, fəal hissəciklərin stabilləşməsi reaksiyaların baş verməməsinə gətirir. Əksinə, əgər kimyəvi reaksiyalar gedirsə, onda stabilləşmə baş vermir. Matris izoləsi üsulu ilə alınmış nümunələrin tədqiq-

qində qızdırılma prosesi zamanı kiçik temperaturlu kondensatlara kimyəvi birləşmələrlə xüsusi yeridilən müxtəlif metal atomlarında yeni və qeyri-adi kimyəvi reaksiyaların getdiyini görürük.

Analoji çevrilmələri ümumi halda aşağıdakı sxemlə vermək olar:



Burada M - metal, L - kimyəvi birləşmə - liqanddır. Bu, ardıcıl-paralel rəqib reaksiyaların sxemidir. Sxemdə 1 istiqaməti metal atomlarının aqreqasiya prosesini, həmçinin dimerlərin, trimerlərin və nanohissəciklərin əmələgəlməsini, 2 istiqaməti isə - atomların liqandlarla qarşılıqlı təsiri nəticəsində komplekslərin və metal üzvi birləşmələrin əmələgəlməsini göstərir.

Kiçik temperaturlu kondensatlarda yuxarıdakı sxem üzrə gədən proseslər bir çox faktorlardan, o cümlədən metal-liqand nisbətindən, səthin soyudulma temperaturundan, kondensasiya sürətindən, reaktivlərin kriostatda buxarlarının təzyiqindən və nümunənin qızdırılma sürətindən asılıdır. Kriokondensasiya prosesində nanohissəciklərin formalaşmasına: 1) soyudulmuş səthə atomların çatma sürəti; 2) kondensatla qarşılıqlı təsir nəticəsində əlavə enerjinin atomlar tərəfindən itirilmə sürəti, 3) atomların yüksək konsentrasiya oblastından klasterlərin çıxarılma sürəti çox güclü təsir edir. Soyuq səth üzərində sokondensa-

siya yolu ilə metal nanohissəciklərinin alınması, asanlıqla onların tərkibinə müxtəlif əlavələr etməyə imkan verir ki, bu da sistemin fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur.

Atom, klaster və metal nanohissəciklərindən kriokimyəvi reaksiyalar vasitəsilə nümunənin alınmasının bəzi xüsusiyyətlərini qeyd edək.

Metal atomlarını müxtəlif üsullarla qızdırmaqla sintez etmək mümkündür. Qələvi, qələvi-torpaq və digər metallar asanlıqla buxarlanırlar. Belə metalların buxarını birbaşa qızdırmaqla almaq olar. Əsasən bunun üçün 300A cərəyan gücü verən kiçik voltlu (5V) transformatorlardan istifadə olunur. Borular nümunəyə yaxınlaşan kimi soyuyurlar. Bu təcrübədə buxarlanan metal nümunə naqıl, spiral və lent formasında ola bilər. Yüksək keçiriciliyə malik metallar (Cu, Ag, Au) birbaşa qızdırılma ilə xüsusi özəkdən buxarlanırlar. T temperaturunu, özək daxili P təzyiqini və çıxış yarığının ölçüsünü bilməklə buxarlanma sürətini tapmaq olar:

$$N = \frac{P}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (8.1)$$

Burada N - 1 sm² çıxış yarığı sahəsindən bir saniyədə çıxan maddənin mollarla sayı, M - molekulyar kütlə, R - qaz sabitidir.

Kiçik temperaturlu kondensatlarda kimyəvi reaksiyaları tədqiq edərkən nümunə alınan prosedə kimyəvi çevrilmələrin qarşısını almaq lazımdır. Qaz fazasında reaksiyaların qarşısını almaq üçün molekulyar dəstə rejimindən istifadə olunur. Krioreaktorun ölçüləri ilə müqayisədə λ sərbəst yürüş yolunun uzunluğu böyük olmalıdır. Məhz bu halda qaz fazasında toqquşmalardan can qurtarmaq mümkündür. Sərbəst yürüş yolunun təzyiqdən asılılığı

$$\lambda \sim \frac{k}{p} \quad (8.2)$$

kimidir. Burada k - sabitdir. Cədvəl 8.2-də təzyiqin sərbəst yürüş yolunun uzunluğundan asılılığı verilib.

Cədvəl 8.2.

Təzyiqin sərbəst yürüş yolunun uzunluğundan asılılığı

P (mm.c.s.)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}
λ (sm)	0,5	5	50	onlarla metr

Bu üsuldən istifadə edərkən $K_n = 2\lambda/R$ (burada R – xarakterik ölçüdür) ifadəsini də nəzərə almaq lazımdır. 10^{-3} mm.c.s. təzyiqi $\lambda \gg R$ və $K_n \gg 1$ olması üçün kifayətdir. Bu təzyiqdə və $T=300$ K temperaturunda $\lambda \ll R$ və $K_n \ll 1$ olduqda fasiləsiz rejimdən molekulyar rejimə keçid baş verir.

Təzyiqin temperaturdan asılılıq cədvəllərindən istifadə etməklə hissəciklərin buxarlanma sürətini tapmaq olar. Buxarlanmış metalı təyin etməyin ən sadə üsulu metal nümunəsinin təcrübədən öncə və sonra çəkilməsidir. Əgər buxarlanan maddənin hamısı nümunənin buraxma və udma oblastında yerləşərsə, onda optik üsullardan da istifadə etmək olar. Çökmüş metalların sayını təyin etmək üçün kvars kristallarından ibarət mikro-tərəzilərdən istifadə edilir. Belə tərəzilərin iş prinsipi kvars kristalının rəqsi tezliyinin onun üzərinə çökən kütlədən xətti asılılığına əsaslanır. Standart kvars kristalları 500 kHs tezliyə, 8 nm diametrə və 0,3 m qalınlığa malikdir. Əlavə kütlənin çökməsi rezonans tezliyini sürüşdürür. Kristalın həssaslığı isə 1Hs-də $5 \cdot 10^{-10}$ nq-dır. f rezonans tezliyinin m kütlədən asılılığı:

$$\Delta f = \frac{fk\Delta m}{S}, \quad (8.3)$$

Burada Δf - tezlik sürüşməsi, S - səthin sahəsi, k - kvars kristalının sıxlıq ($2,65$ q/sm³) və qalınlığından asılı olan sabitdir. Kristall generatordan dayaq üzərinə 2 elektrodla bərkidilir. Rezonans tezliyinin dəyişməsi tezlikölçənlə müəyyən edilir, tərəzilər isə əvvəlcədən dərəcələnilir.

Ən böyük çətinlik liqandın miqdarının təyində qarşıya çıxır.

Təbiətlərindən asılı olaraq kimyəvi maddələr müxtəlif akkomodasiya sabitlərinə malik olur ki, bu da səth üzərində dönməyən adsorbsiya edən hissəciklərlə xarakterizə edilir. Məsələn, ilk toqquşmada yalnız 15% CO₂ molekulu kondensasiya olunur.

Maddə kondensasiya olunduqda termostat tərəfindən udulan L_f gizli ərimə istiliyi qaz fazasından ayrılır. Bu istilik matrisin çökmüş layından ötürülür. Beləliklə, gizli ərimə istiliyi və matris maddəsinin istilikkeçiriciliyi əsas xarakteristikalardan sayılır. Bunlar matrisin formalaşma sürətini və stabilləşən hissəciklərin aqreqasiya vaxtını təyin edir.

Matrisin səth və əsas layı arasında temperatur fərqi stasionar hala görə qiymətləndirmək olar. S sahəli səth üzərinə n kondensasiya sürəti (mol/s) ilə t zaman ərzində çökən l qalınlığı

$$l = \frac{nt}{\rho S} \quad (8.4)$$

ifadəsinə görə tapılır. Burada ρ - maddənin molyar sıxlığıdır. Ayrılan $Q_1 = \gamma L$, istiliyinin sıxlığı kal/san ilə ölçülür. Matris layı tərəfindən ötürülən istilik

$$Q_2 = \frac{S\lambda(T - T_o)}{l} \quad (8.5)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada λ - istilikkeçirmə, T və T_o - səthin və əsasın uyğun temperaturlarıdır. Əgər hal stasionardırsa, onda $Q_1 = Q_2$ olar və

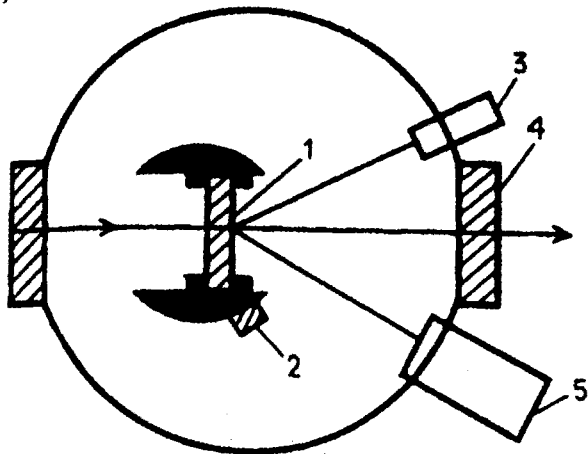
$$nL_f = \frac{S\lambda(T - T_o)}{l} \quad (8.6)$$

(8.4)-ü (8.6)-da nəzərə alsaq

$$T = T_o + \frac{L_f n^2 t}{\lambda \rho S^2} \quad (8.7)$$

alarıq. Beləliklə, səthin temperaturu zamandan asılı olaraq xətti, maddənin çökmə sürəti artımından asılı olaraq isə kvadratik artır. Kondensatda metal atomlarının mütəhərrikiyinə həm də 1000 °C temperaturu süaburaxan mənbə də təsir edə bilər. Bu təsir mütləq təcrübə ilə yoxlanılmalıdır.

Kriokimyəvi yolla metal atomların, klasterlərin və nanohissəciklərin alınması üçün xüsusi krioreaktorlar hazırlanmışdır. Şəkil 116-də 12÷70 K temperatur intervalında fəal metalların matris izolələrini və spektrlərini tədqiq edən krioreaktorunun sxemi, şəkil 117-da isə maye azotun qaynama temperaturunda və daha yüksək temperaturlarda kondensasiya məqsədi ilə işlədilən krioreaktorun sxemi təsvir edilib. Qurğunun əsas hissəsini əvvəlcədən 77 K-ə qədər soyudulmuş mis kub təşkil edir. Tədqiq olunan birləşmələr çökdürüldükdən sonra nümunə 180° döndür və infraqırmızı spektrlər götürülür. Krioreaktor müxtəlif temperaturlarda spektrlər almağa imkan verir. Şəkil 118-də təsvir olunan reaktorla isə bir neçə milliqramlı



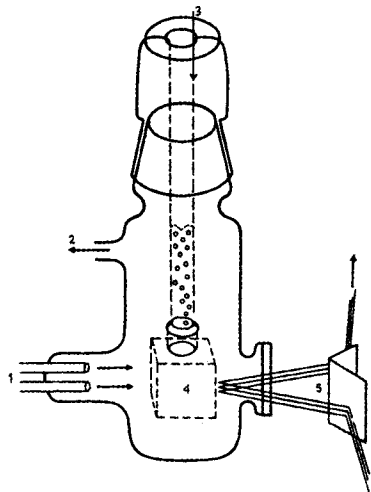
Şəkil 118. 12-70K temperatur intervalında işləyən kriostatın pəncərələri səviyyəsindən keçən kəşik. 1. nümunə, 2. kvarts mikroçəkilər. 3. qaz girişi. 4. xarici pəncərələr. 5. metal buxarlandırıcı

metal hissəcikləri almaq olur.

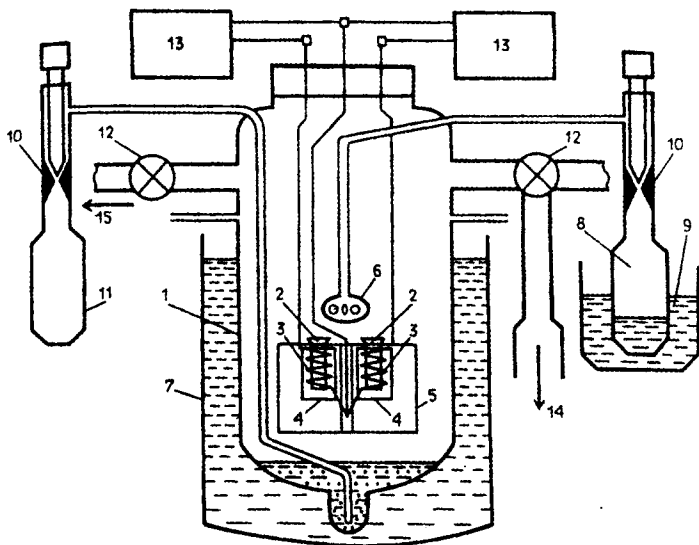
Bu reaktorun ən böyük üstünlüyü təcrübənin sadəliyi ilə bağlıdır. Burada metalın, liqandın və lazım gəldikdə stabilləşdirici buxarların kondensasiyası maye azotla soyudulmuş şüşə qabın

divarlarında baş verir. Kondensasiya qurtardıqdan sonra nümunə qızdırılır və şüşə qabın dibinə yığılır. Bu nümunəni sonrakı tədqiqatlar üçün vakuumu pozmadan götürmək olar.

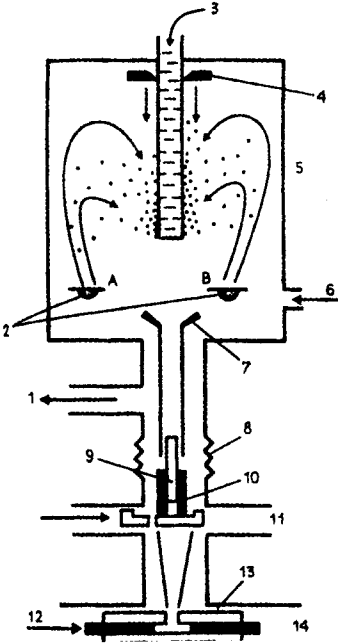
Lakin şəkil 118, 119, 120-də təsvir edilən krioreaktorların çatışmayan cəhəti reaktivlərin və onun miqdarı nisbətinin təyin



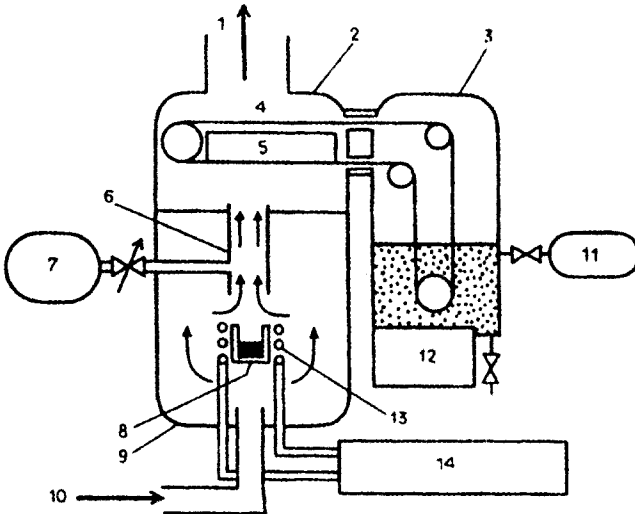
Şəkil 119. Aşağı İQ spektroskopiyası üçün alçaq temperaturlu kriostat. 1. reagentlər cütü, 2-vakuometr, 3-maye azot, 4-soyudulan mis blok, 5.İQ şüalar



Şəkil 120. Kimyəvi reaksiyalar üçün polupreparativ reaktorun sxemi.



Şəkil 121. Həcmli kompozisiya materiaların preparativ alınması üçün reaktorun sxemi. 1.vakuüm nasosu, 2. buxarlandırılan nümunələr, 3. maye azot, sürtkəc, 5. əsas vakuüm kamerası, 6. qaz girişi, 7. qıf, 8.xəzlər, 9. fiksə olunmuş porşen, 10. buxarlandırıcı, 11.aşağı təzyiqli kompaktlaşdırıcı blok, 12. porşen, 13. şlanq, 14. yuxarı təzyiqli kompaktlaşdırıcı blok



Şəkil 122. Metal və onların oksidlərinin nanohissəciklərinin alınması üçün preparativ qurğunun sxemi. 1.Sorucu, 2, 3 hissəciklərin alınması və yığılması üçün həcm, 4. ötürücü lent, 5 soyuducu, 6. hissəcikləri ötürən boru, 7. üzvi həlledici ötürücüsü, 8.buxarlandırıcı, 9. vakuüm kamerası, 10. təsirsiz qaz ötürücüsü, 11.SAM ötürücüsü, 12. ultrasəs qarışdırıcısı, 13. induksiya qızdırıcısının spirali, 14. induksiya qızdırıcısının qidalandırıcısı

edilməsi ilə bağlıdır.

Hal-hazırda mövcud olan və təcrübələrdə istifadə olunan krio-reaktivlər daha təkmilləşmiş formaya malikdirlər ki, onlardan bir neçəsinin sxematik təsvirləri 121 və 122-ci şəkillərdə göstərilir.

8.5. Plazmokimyəvi sintez

Nitrid, karbid, borid və oksidlərin yüksək dispersiyalı tozlarının kimyəvi üsulla alınması üçün istifadə edilən və geniş yayılmış üsullarından biri plazmokimyəvi sintez üsuludur.

Yüksək dispersiyalı tozların bu üsulla alınması üçün aşağıdakı şərtlər ödənilməlidir: 1) reaksiya tarazlıqdan uzaqda baş verməlidir 2) kiçik böyümə sürətinə malik rüşeymin yeni fazası yüksək dərəcədə böyük sürətlə əmələ gəlməlidir. Plazmokimyəvi sintez prosesinin real şəraitində nanohissəciklərin qaz fazasından kondensasiyası baş verən plazma selinin soyuma sürətinin artırılması ilə alınması məqsədəuyğun sayılır. Bu halda yaranan hissəciklərin ölçüləri kiçilir və hissəciklərin toqquşması nəticəsində hissəciyin böyüməsinin qarşısı alınır.

Plazmokimyəvi sintez prosesində kiçik temperaturu (4000-8000 K) azot, ammiak, karbohidrat və s., ilkin xammal kimi işə onların halogenidlərindən və digər birləşmələrdən istifadə edilir. Alınan tozların göstəriciləri istifadə olunan xammaldan, sintezin baş vermə texnologiyasından və reaktorun növündən birbaşa asılıdır. Plazmokimyəvi tozların nanohissəciklərinin ölçüləri 10-dan 100-200 nm-ə qədər və daha böyük olmaqla yanaşı nanokristallardır. Bu üsulla hissəciklərin əmələgəlmə və birbaşa kondensasiyası sürətinin yüksək olması bu üsuldan istifadənin imkan dairəsini genişləndirir. Lakin buna baxmayaraq, plazmokimyəvi üsulun da öz çatışmamazlıqları var. Bunlardan ən başlıcası hissəciklərin geniş ölçü diapazonunda alınması və tozda çoxlu qarışıqın olması ilə bağlıdır. Bu o deməkdir ki, prosesin selektivliyi aşağıdır. Ən çox bu üsulla IV və V qrup keçid metallarının nitridləri sintez edilmişdir.

1000 K temperaturuna çatan plazma həyəcanlanmış halda

olan ionları, elektronları, radikalları və neytral hissəcikləri təyin edir. Belə hissəciklərin varlığı yüksək sürətli qarşılıqlı təsirə və reaksiyanın daha tez (10^{-3} - 10^{-6} san) getməsinə gətirir. Yüksək temperatur praktiki olaraq, bütün ilkin maddələrin qaz halına keçməsinə, onun sonrakı qarşılıqlı təsirinə və alınan son məhsulun kondensasiyasına şərait yaradır.

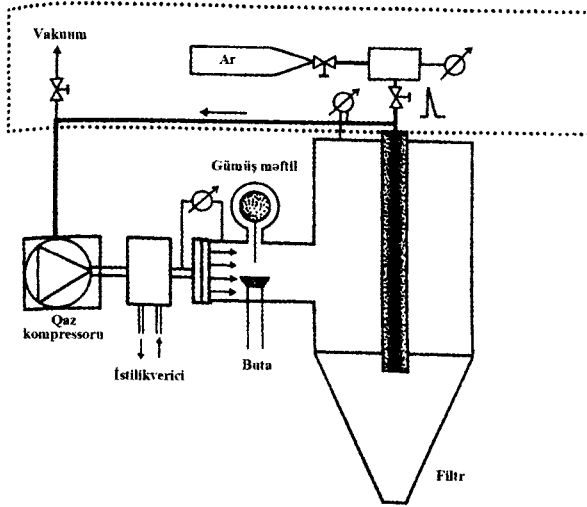
Plazmokimyəvi sintez bir neçə mərhələdə gedir. I - ilkin mərhələdə plazma reaktorlarında fəal hissəciklər yaranır. (Plazma reaktorlarının yüksək gücə və faydalı iş əmsalına malik olmalarına baxmayaraq, orada alınan materiallar elektrodların eroziyaları ilə çirklənmiş olur. Lakin elektrodsuz yüksək tezlikli plazma reaktorlarında bu çatışmamazlıq olmur.) Sonrakı mərhələdə qarşılıqlı təsir məhsulunun ayrılması baş verir. Plazmokimyəvi üsulla alınan tozlar düzgün formalı olmaqla yanaşı, 10-100 nm və daha böyük ölçülərə malikdirlər. Bu üsulla həmçinin, karbid və nitrid, nitrid və borid, müxtəlif elementlərin nitridlərindən və s. ibarət çoxkomponentli submikrokristallik hissəciklər də almaq olur. Bundan başqa plazmokimyəvi üsuldən metal tozlarının alınması üçün də istifadə edilir.

8.6. Fiziki üsullar

Metal nanohissəciklərinin alınması üçün bir çox fiziki üsullardan da istifadə olunur. Bunlardan biri təsirsiz qaz axınında metalın buxarlanmasına və müəyyən temperatura malik kameralarda kondensasiyasına əsaslanır. Bu üsulun bir neçə variantı mövcuddur ki, bunlardan ən orijinalının sxemi şəkil 123-də təsvir olunub.

Qurğuda qapalı qaz tsiklindən istifadə olunur. Metal hissəcikləri, məsələn, gümüş filtdə çökdürülür və oradan qaz pulsasiyası (döyünməsi) ilə çıxarırlar. Nəticədə ardıcıl surətdə nanohissəciklərin aqreqasiyası zamanı əmələ gələn iri məsaməli hissəciklər almaq olur.

Fiziki üsullara digər bir misal olaraq mexaniki dispersləmənin müxtəlif variantlarını göstərmək olar. Bu üsullar bəzi aspektlər-



Şəkil 123. Metal nanohissəciklərinin aqreqasiyası hesabına yüksək məsaməli metalların fasiləsiz alınma qurğusunun sxemi. də kimyəvi dispersləmə ilə eynilik təşkil edir.

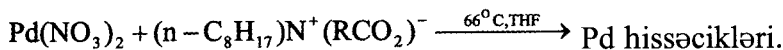
Hal-hazırda qarşıya qoyulan əsas məqsəd ölçüləri 1 nm və ondan kiçik tərtibdə olan nanohissəciklərin alınması və stabil-ləşməsidir. Məhz belə hissəciklər tədqiqatçıların daha böyük maraq dairəsini təşkil edir.

8.7. Müxtəlif formalı hissəciklər

Son illər sintez edilən metal nanohissəciklərinin tək-cə ölçülərinin deyil, həm də formasının tənzimlənməsi ən vacib problemlərdən sayılır. Bildiyimiz kimi, nanohissəciklərin ölçü və formaları alınan üsuldən çox asılıdır. Nanohissəciklərin forma və ölçülərini tənzimləmək üçün geniş şəkildə mikroemulsiyadan istifadə edilir. Mis nanohissəcikləri funksional SAM-Cu(AOT)₂-dan istifadə edilməklə alınmışlar. Burada SAM-Cu(AOT)₂ mis hissəcikləri mənbəyi və su damcısı stabilləşdiricisi kimi çıxış edir.

Metal duzlarının reduksiyası ilə sintez olunan metal nanohissəciklərinin formasını tənzimləmək üçün prosesdə reduksiya-

edici və stabilləşdirici kimi tetra-n-ostilammonium duzundan və $(n\text{-Oct})_4\text{N}^+(\text{RCO}_2)^-$ ümumi formullu karbon turşularından istifadə edilməsi məsləhət görülür. Belə ki, 1,9 nm-dən 6,2 nm ölçülü palladium hissəcikləri aşağıdakı reaksiya ilə alınmışdır:



Alınan hissəciklərin ölçü və formalarını elektron mikroskopları ilə təyin edirlər. Müəyyən olunmuşdur ki, bu təcrübələrdə anion rolunda asetat, dixlorasetat, pivalat və ya piruvat iştirak etdikdə, alınan nanohissəciklər sferik formada olur.

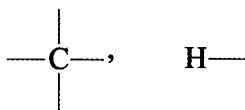
Sferik və silindrik formalı gümüş nanohissəciklərinin yaranması üçün gümüş duzlarının fotokimyəvi reduksiya prosesində poliakril turşusunun olması əsas rol oynayır. Elektron spektroskopiyaya analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kompleksin fotoreduksiya üsulu ilə 1-2 nm ölçülü sferik gümüş nanohissəciklərini almaq olar. Burada modifikasiya olunmuş, məsələn, dekarboksilləşmiş turşunun olması ilə sferik hissəciklərlə yanaşı, 500-800 nm oblastında xarakterik optik udulmaya malik uzunluğu 80 nm olan nanomillərin də yarandığı müşahidə olunmuşdur. Tədqiqatçılar belə hesab edirlər ki, yəqin dekarboksilləşmə turşunun gümüş kationu ilə birləşməsi prosesinin kooperativliyini pozur və bununla da sferik hissəciklərin stabilləşməsinin effektivliyini azaldır. Ona görə də nəticədə nanomillərin yaranması baş verir.

ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR VƏ POLİMERLƏR

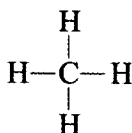
9.1. Üzvi birləşmələr

Nanohissəcikləri müxtəlif tip böyük üzvi birləşmələrdən və həmçinin, üzvi bloklardan ibarət polimerlərdən almaq olar. Tərkibində karbon C atomu olan birləşmələrə *üzvi birləşmələr* deyilir (əlbəttə CO (dəm qazı), CO₂ (karbon qazı) və karbonatlar, məsələn, CaCO₃ istisnalıq təşkil edirlər). Demək olar ki, bütün üzvi birləşmələrin tərkibində H hidrogen atomu da vardır. Yalnız C və H-dan ibarət olan üzvi birləşmələri karbohidrogen adlandırırlar.

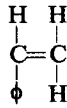
Üzvi nanohissəciklərə keçməzdən öncə, kimyadan bildiyimiz bir neçə qanunauyğunluqları yadımıza salaq. Məlumdur ki, C atomu 4 valentli, H atomu isə 1 valentlidir. Ona görə də onların kimyəvi quruluşlarını uyğun olaraq,



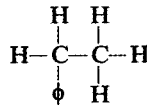
kimi göstərmək olar. Bu deyilənlərə görə CH₄ metan birləşməsinin formulu aşağıdakı kimi olacaq:



Polimerləşmə. Polimer – monomer adlanan quruluşların təkrarlanması nəticəsində əmələ gələn yüksək molekulyar kütləli birləşmələrə deyilir. Monomerin ilkin birləşməsi əsasən, iki kimyəvi rabitəyə malik olur və onun polimerləşmə nəticəsində bir qat kimyəvi rabitə şəklində açılması ilə polimer əmələ gəlir. CH=CH₂ stiolun kimyəvi quruluşunu nəzərdən keçirək.

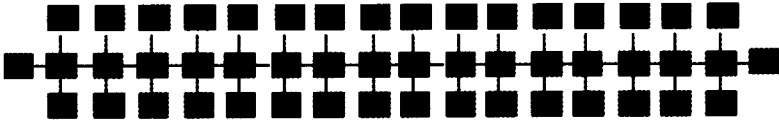


İlkin monomer

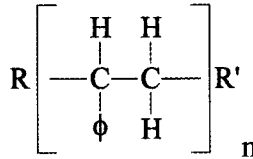


Polimerləşmiş monomer

Bu monomerlər birləşərək polimer yaradırlar:



Qısa şəkildə bu polimeri



kimi də göstərmək mümkündür. Bu quruluş düsturunda $n=8$ -dir və alınan polimer *polistiro*l adlanır.

Polimer quruluşlarının ölçüləri. Polimerlər əsasən, molekulyar kütlələrinə görə təsnif edilir. Onların nanohissəcik əmələ gətirə bildiklərini nəzərə aldıqda, molekulyar kütlə ilə polimerin d ölçüsü arasındakı əlaqəni yaratmağa cəhd edək. Kubik nanometrli (nm^3) maddənin V həcmi ilə onun M_v molekulyar kütləsi və ρ sıxlığı arasında aşağıdakı əlaqə mövcuddur:

$$V = 0,001661 \frac{M_v}{\rho} \quad (9.1)$$

Burada M_v q/mola, ρ isə q/ sm^3 ilə ifadə olunur. Əgər nanohissəciyin forması sfera formasına yaxındırsa, onda onun təqribi d ölçüsü (yəni ölçü parametri) aşağıdakı kimi ifadə ediləcək:

$$d = 0,1184 \left(\frac{M_v}{\rho} \right)^{1/3} \text{ nm} \quad (9.2)$$

Bu ifadə kubşəkilli forma üçün daha dəqiq nəticələr verir. Lakin ondan müxtəlif formalı polimerlərin də orta diametrini qiymətləndirmək üçün istifadə etmək olar. Əgər molekul D_o diametrli sfera formasında olsa, stereometriyaya görə onun həcmi $V = \frac{\pi D_o^3}{6}$ olacaq. Bunu (9.1)-də nəzərə aldıqda $d_{sph} = D_o = 0,1469 \left(\frac{M_v}{\rho} \right)^{1/3}$ nm alırıq. D diametrli silindrik formalı olduqda isə $V = \frac{\pi D^2 L}{4}$ və

$$D_o = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} (D^2 L)^{1/3} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} D \left(\frac{L}{D} \right)^{1/3} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/3} L \left(\frac{D}{L} \right)^{2/3} \quad (9.3)$$

Burada L silindrin uzunluğudur. Bu ekvivalent ifadələrdən

$$D = 0,128 \left(\frac{M_v}{\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{D}{L} \right)^{1/3} \quad (9.4)$$

$$L = 0,128 \left(\frac{M_v}{\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{L}{D} \right)^{2/3} \quad (9.5)$$

alınır. Burada D və L nanometrlə ölçülür.

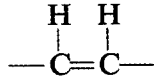
Aromatik nanokristal birləşmələr. Son illər aparılan tədqiqat işlərinin demək olar ki, əksəriyyəti yarımkeçirici tip qeyri-üzvi nanokristalların (məsələn, CdS, CdSe və GaAs) və həmçinin, Ag və Au qarışıqlı şüşələrin alınmasına və ondan istifadə edilməsinə həsr olunmuşdur. Üzvi nanokristalların öyrənilməsinə aid işlər isə çox azdır. Kasai və başqaları (2000) tərəfindən alınan üzvi nanokristalların tipik sxemi şəkil 124-də təsvir edilmişdir.

9.2. Polimerlər

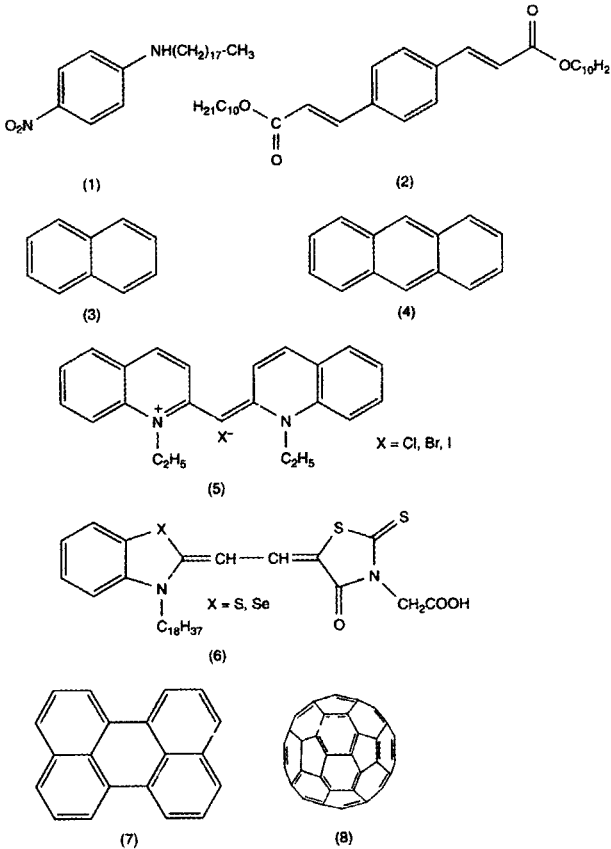
Keçirici polimerlər. Bir çox nanohissəciklər, məsələn, Au 55 qızıl hissəciyi, elektriki yaxşı keçirən həcmli metallardan düzəldilir. Bir çox polimerlər də mövcuddur ki, onlar elektriki yaxşı keçirə bilir. Buna misal olaraq poliasetileni göstərmək

olar. Belə polimerləri *keçirici polimerlər* və ya *üzvi metallar* adlandırılır. Polianilin əsaslı bir çox polimerlər elektrokimyəvi sırada yerinə görə gümüşə daha yaxındılar. Elektrokimyəvi sıra dedikdə, bildiyimiz kimi, maddələrin elektrokimyəvi potensialları və ya oksidləşməyə meyilliliyi başa düşülür.

HC≡CH asetileninin monomeri

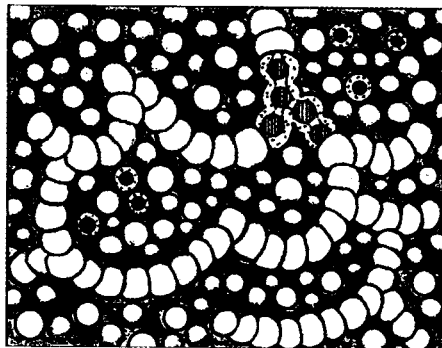


$[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$ -in polimerləşməsi nəticəsində yaranıb.



Şəkil 124. Üzvi nanokristalların alınmasında istifadə olunan π -rabitəli üzvi birləşmələrin kimyəvi quruluşları.

Poliasetilen və polianilin tipli keçirici polimerlərin elektrik keçiriciliyini Wessling (2000) onların nanoquruluşları üçün elektron skanedici mikroskopundan alınmış nəticələrə görə izah etmək fikrini irəli sürmüşdür. Bu quruluşun əsas elementləri – diametri $\cong 8$ nm olan yüksək keçirici nüvəli ilkin hissəciklər və onu əhatə edən 0,8 nm qalınlıqlı həmin tərkibli $[C_2H_2]_n$ amorf keçirici olmayan laydan ibarətdir (şəkil 125).



Şəkil 125. 9,6 nm ölçülü poliasetilen nanohissəcikləri daxil edilmiş keçirici polimer materialın quruluşu.

Ayrı-ayrı hissəciklər 30÷50 hissəcikdən ibarət birləşmələr şəklindədirlər. Hər bir hissəciyin daxilində elektrik keçiriciliyi kvazimetallik xarakter daşıyır. Onlar arasında tunelləşmə nəticəsində xarici amorf təbəqədən elektronlar bir hissəcikdən digərinə ötürülən zaman həyata keçir. Beləliklə, həcmli keçirici polimerlər həqiqətən nanomateriallardır. Çünki onların mikroquruluşlarının məxsusi ölçüləri $\cong 10$ nm tərtibindədir. Bir çox hallarda nanometr ölçülü hissəciklərdən keçirici polimerlər hazırlanması daha asandır, nəinki bu ölçülü adi metallik hissəcikdən.

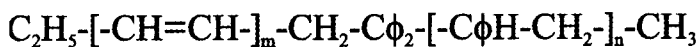
Polianilin və onun analoqlarına müəyyən gərginlik verildikdə və ya xüsusi kimyəvi maddələrlə təsir edildikdə, onlar rənglərini dəyişirlər, yəni onlar elektroxromatik və xemoxromatikdirlər. Bu xüsusiyyət, onlardan işıq diodlarında istifadə etməyə imkan verir.

Blok-sopolimerlər. *Sopolimer* – müəyyən ardıcılıqla birləşmiş monomer zəncirindən ibarət çox böyük molekula deyilir.

Sopolimerin tərkibində iki və daha çox növ monomer ola bilər. **Blok-sopolimer** isə bu əsas tip elementlərin blok adlanan eyni monomerlərinin uzun ardıcılığından ibarətdir. $(A)_m(B)_n$ tip diblok sopolimerləri ən çox maraqlıdır. Bu, B tip n xətti monomer ardıcılığının keçid seqmenti vasitəsilə birləşən A tip m xətti monomer ardıcılığıdır. Diblok polimerə misal olaraq

**(son qrup) - (poliasetilen) - (keçid seqmenti)
- (polistrol) - (son qrup)**

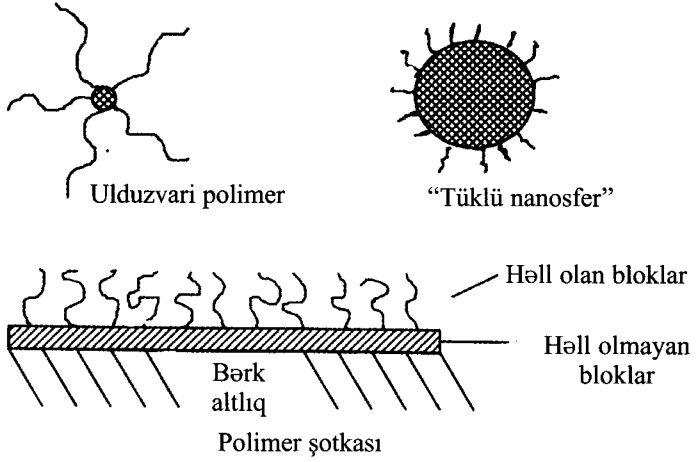
quruluşlu keçid seqmenti polistrol olan poliasetileni göstərə bilərik. Xüsusi halda onu aşağıdakı şəkildə vermək olar:



Burada C_2H_5 - etil radikalı və CH_3 - metil radikalı olub, $-CH_2-C\phi_2$ -kimyəvi qrupu isə iki polimer ardıcılığını birləşdirən keçid seqmentidir.

Müəyyən şərait olduqda ayrı-ayrı polimerlər öz-özünə qablaşma nəticəsində sopolimer yarada bilərlər. Bir çox hallarda polimerin bir komponenti suda həll olur, digəri isə – həll olmur. Sopolimerlərdən hazırlanmış bəzi nanoquruluş nümunələri - "tüklü nanosferalar", ulduzvari polimerlər və polimer fırçalar şəkil 126-də təsvir edilib.

Nanosferalar bir tip $(A)_m$ uzun polimerlərindən əmələ gəlirlər və onlar bükülərək qonşu fraqmentlər arasında sferaya sərtlik verən köndələn rabitələr yaradırlar. $(A)_m$ polimerinin sferik səthi üzərindəki zirvələr digər $(B)_n$ sopolimerindən əmələ gəlir. Əgər $(B)_n$ sopolimerindən yaranmış zirvələrin uzunluğu sferanın diametri ilə müqayisədə kiçikdirsə, belə nanoquruluş "**tüklü nanosfera**", lakin sfera kiçik, səthindəki zirvələr isə uzun olduqda – **ulduzvari polimerlər** adlanır. Sopolimerlərdən sonrakı fəsildə söhbət açacağımız mitsellaya oxşar quruluşlar yaratmaq olar.



Şəkil 126. Ulduzaoxşar polimerlərin quruluşları.

Ulduzvari polimerlərdən sənayedə əriyən plastmasların mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə istifadə edirlər. Artıq son illər "tüklü sferaların" həm dispers formasından, həm də bərk mikrohissəciklərindən su üzərindəki üzvi qarışıqları məhv etmək üçün istifadə etməyə başlamışlar. Blok-sopolimerlərdən ibarət nanoquruluşlar nanoölçülü elektron qurğularının istehsalında katalizator rolunu oynayır və onlardan da suyun təmizlənməsi üçün istifadə edirlər. Otsuka və əməkdaşları (2001) öz tədqiqatları nəticəsində müəyyən etmişlər ki, blok-sopolimerlər səth üzərində fırça və mitsella kimi adsorbsiya edirlər və həmçinin, səthin göstəricilərini dəyişən güclü amil kimi çıxış edirlər.

BİOLOJİ MATERİALLAR

10.1. Giriş

Artıq əvvəlki fəsillərdən bizə məlum oldu ki, nanoquruluşlar dedikdə, ölçüləri $1 \div 100$ nm intervalında yerləşən obyektlər başa düşülür. Bu baxımdan bioloji materialların əksəriyyətini də nanoquruluşlar adlandırmaq olar. Çünki, məsələn, bakteriyaların ölçüləri $1 \div 10$ mkm (mezoskopik diapazonda), virusların ölçüləri $10 \div 200$ nm, zülallarınkı $4 \div 50$ nm, zülalların tərkib hissəsi olan 20 amin turşusunun hər birinin ölçüləri isə 1 nm intervalında yerləşir. Düzdür, hər birimiz biokimya, biofizika və digər fənlərdən bilir ki, təbiətdə 180-ə yaxın amin turşusunun varlığı aşkar edilmişdir. Lakin bunlardan yalnız 20-si orqanizm tərəfindən zülal sintezində istifadə olunur və onların zülal molekulunda düzülüşü genetik kodun informasiyası ilə idarə olunur. Zülal molekulu əmələ gəldikdə bu 20 amin turşuları bir-biri ilə ardıcıl surətdə möhkəm kimyəvi peptid rabitəsi vasitəsilə birləşərək uzun polipeptid zənciri əmələ gətirirlər. Bu polipeptid zəncirini bir çox parametrlərinə görə nanonaqıl kimi qəbul etmək olar. Əyilmələr, burulmalar və bükülmələr nəticəsində polipeptid nanozənciri çox kiçik həcmə qablaşaraq $4 \div 50$ nm intervalında ölçüyə malik olurlar. Bu dediklərimizdən aydın olur ki, zülallar nanohissəcik olmaqla yanaşı qablaşmış polipeptid zəncirindən ibarətdirlər.

Genetik material olan dezoksiribonuklein turşusu (DNT) da həmçinin, qablaşmış nanozəncir quruluşa malikdir. Onun tərkibini ikiqat uzun spiral nanozəncir quruluşlu dörd nukleotid təşkil edir. İnsanın DNT-də $140 \cdot 10^6$ nukleotid vardır. Beləliklə, DNT molekulu periodu 3,4 nm, diametri 2 nm olan bir-birinə burulmuş iki nukleotid nanozəncirindən ibarətdir (ikiqat nanozəncirdir). DNT-nin 6 mkm uzunluğa, 1,4 mkm enə malik xromosoma qablaşması üçün o, çoxlu burulmaya və bükülməyə məruz qalır.

Nanometr ölçülü bioloji hissəciklərə insan vətərini (Tirell 1994) də aid etmək olar. Onun ölçüsü 0,6 nm tərtibindədir. Hər birimizə yaxşı məlumdur ki, vətər orqanizmdə əzələ ilə sümüyü birləşdirmək funksiyasını yerinə yetirməklə yanaşı, amin turşularından ibarət, jelatinəbənzər, 2 nm-li üçqat spiral quruluşlu zülaldan ibarətdir.

Bu siyahını sonsuzluğa qədər genişləndirmək olar. Lakin buna artıq ehtiyac yoxdur. Adlarını çəkdiyimiz bioloji obyektlərin ölçüləri onların nanohissəciklər olduqlarını bir daha sübut edir.

10.2. Bioloji quruluş materialları

Bioloji quruluş materiallarının ölçüləri və nano-quruluşlar. Zülalların tərkibini təşkil edən amin turşularının və DNT-nin əsası olan nukleotidlərin ölçü parametrləri d -ni qiymətləndirmək üçün bir çox üsullar mövcuddur. Əgər tikinti materiallarının kristallik quruluşu məlumdursa və kristallik elementar özək n sayda molekulardan ibarətdirsə, onda

$$d = \left(\frac{V_v}{n} \right)^{1/3} \quad (10.1)$$

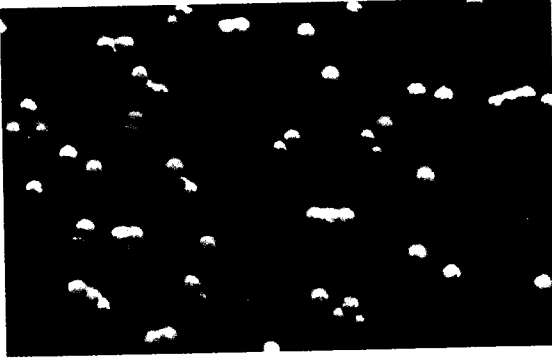
olar. Burada V_v - özəyin həcmidir. Kristallik quruluş ortorombik olsa (bax III fəsildə 3.3), onda a uzunluqlu, b enli, c hündürlüklü və $V_v = a \cdot b \cdot c$ həcmli paralelepipeddə molekulun orta ölçüsü

$d = \left(\frac{abc}{n} \right)^{1/3}$ olar. Tipik halda $n=2$ və ya 4 olur. Yüksək simmet-

rikli tetraqonal hal üçün bu ifadədə $a=b$, kubik halda isə $n=1$ olduqda $a=b=c=d$ olacaq. Bundan başqa, molekulun ölçüsünü atom kütləsinə görə də, kimyəvi rabitələrin uzunluqlarına və rabitələrarası bucaqlara görə də təyin etmək mümkündür.

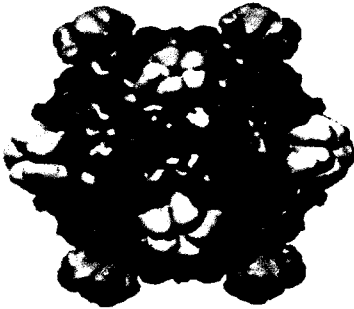
Bioloji molekulaların ölçülərinin təyinində istifadə edilən və çox geniş yayılmış üsullardan biri də onun elektron mikroskopu ilə tədqiq edilməsi ilə bağlıdır. Bu cür yanaşma zülal və viruslar

kimi nanoölçülü obyektlər üçün daha məqsədəuyğun sayılır. Şəkil 127-də ölçüləri 7400 dəfə böyüdülmüş poliomielit virusunun, şəkil 128-də isə 41580 dəfə böyüdülmüş bakteriofaqın mikro-foto görünüşləri təsvir olunub.



Şəkil 127. 70000 dəfə böyüdülmüş poliomielit virusunun mikro-foto görünüşü.

Bilirik ki, bakteriofaq bakteriyalara hücum edən və onları məhv edən virusdur. Şəkil 128 b-də təsvir olunan bakteriofaq uzunluğu 100 nm, eni 13 nm olan quyruq hissədən və 40 nm ölçülü baş hissədən ibarətdir. Bakteriyanın özünün uzunluğu isə 1600 nm, eni 360 nm-dir (şəkil 128 a). Elektron mikroskopları ilə əldə edilmiş bu şəkillər bir daha virusların və bakteriyaların nanohissəciklər olduğu fikrini sübuta yetirir. Şəkil 129-də 4-76 nm ölçü intervalında yerləşən dörd məlum zülalın formalarının sxemi verilmişdir.

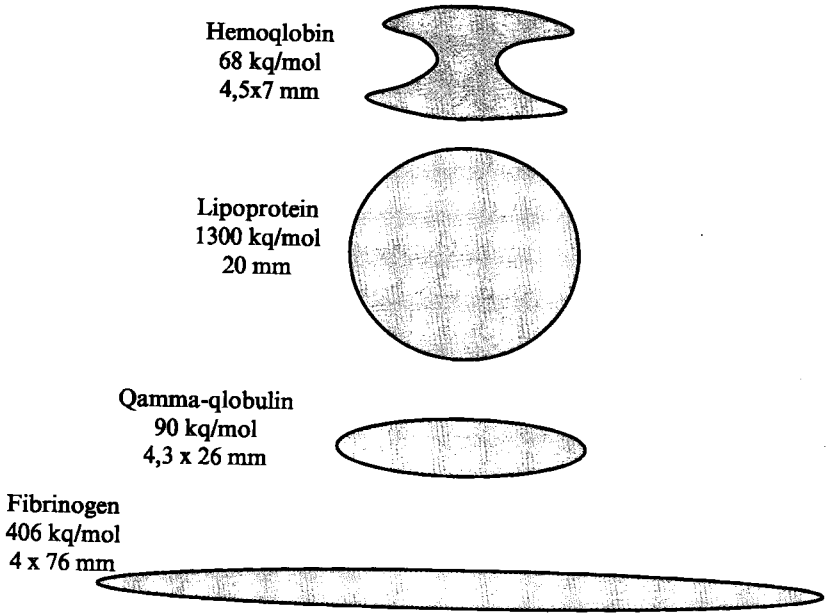


Şəkil 128. 41580 dəfə böyüdülmüş bakteriofaqın kompüterdə modelləşdirilmiş görünüşü (a); mikro-foto görünüşü (b).

Əvvəlki fəsildə molekulun d ölçüsünün M molekulyar kütlədən və ρ sıxlıqdan asılılığının

$$d = 0,1184 \left(\frac{M}{\rho} \right) \quad (10.2)$$

düsturu ilə hesablandığını gördük. Burada molekulyar kütlə q/mol -la, sıxlıq isə q/sm^3 ilə ifadə olunur. Bu ifadədə nanohis-səciyin quruluşunun sferik formalı və ya ona çox yaxın olduğu nəzərdə tutulur.



Şəkil 129. Dörd zülalın təqribi ölçüləri və molekulyar çəkiliəri

Amin turşularının və zülalların həcmələrini hesablamaq üçün ən məqsədəuyğun sayılan üsullardan biri kristalloqrafik verilənlərdən istifadə etməkdir. Alanin, qlisin, valin və su üçün bu qiymətlər, uyğun olaraq, 1,43, 1.607, 1.316 və $1 q/\text{sm}^3$ bərabərdir. Zülal az kompakt quruluşa malik olduğundan onun sıxlığının xarakterik qiyməti, təşkil olunduğu amin turşularının sıxlıqları ilə müqayisədə, daha kiçik qiymətə malik olacaq. Bu deyilənlər əsasında aşağıdakı ifadəni almış olarıq:

$$d = 0,12(M)^{1/3}$$

$M=68.000$ q/mol molekulyar kütləyə malik hemoqlobin zülalının xarakterik ölçüsü $d=4,8$ nm tərtibində olması, məhz onun da nanohissəcik olduğunu bir daha sübut edir.

Zülalın kompakt quruluşunda polipeptid nanozəncirlərinin burulmuş sistemi qismən qırılmış zəif hidrogen və disulfid (-S-S-) rabitələri ilə bağlıdır. Nanozəncirin polipeptid seqmentləri arasında boş fəza qaldığı üçün zülalın ümumi sıxlığı kristallik halda onu təşkil edən amin turşularının sıxlığından kiçik olur. (12.3) ifadəsi ilə zülalın ölçüləri təyin edilən zaman bu deyilənləri nəzərə almaq lazımdır. Əgər zülalın elektron mikroskopu ilə təyin edilmiş molekulyar kütləsi və həcmi məlumdursa, onda onun ρ (q/sm³) sıxlığını aşağıdakı kimi təyin etmək olar:

$$\rho = 0,001661 \frac{M}{V} \quad (10.3)$$

Burada M q/ mol, V isə nm³-la ölçülür.

Cədvəl 10.1-də bəzi bioloji nanohissəciklərin molekulyar kütlələri və xarakterik ölçüləri, cədvəl 10.2-də isə nanohissəciklər sinfinə daxil olmayan, yəni ölçüləri mikrometr tərtibində olan bioloji quruluşların və obyektlərin ölçüləri verilmişdir.

Amin turşuları. Radikalında bir və ya bir neçə hidrogen atomlarının NH_2 amin qrupu ilə əvəz olunması nəticəsində meydana gələn üzvi turşulara **amin turşular** deyilir. Bütün amin turşular şəkildə təsvir edilmiş ümumi quruluşa malikdir. Burada – COOH – karboksil qrup, – NH_2 – amin qrup, – R – isə hər bir amin turşusuna uyğun yan zənciri təmsil edən qrup olub **radikal** adlanır. Amin turşuları bir-birindən məhz öz radikalına görə fərqlənirlər. 20 amin turşusunun fəza quruluşu şəkil 130-da və kodon sözləri isə şəkil 131-də verilib.

Şəkildən görürük ki, qlisin ən sadə amin turşusudur və onun R yan zənciri yalnız bir H atomundan ibarətdir. Lakin triptofan amin turşularından ən böyüyü və mürəkkəbi olmaqla yanaşı ikiqat halqadan ibarət yan zəncirə malikdir.

**Nanometr ölçü diapazonunda
müxtəlif bioloji obyektlərin tipik ölçüləri**

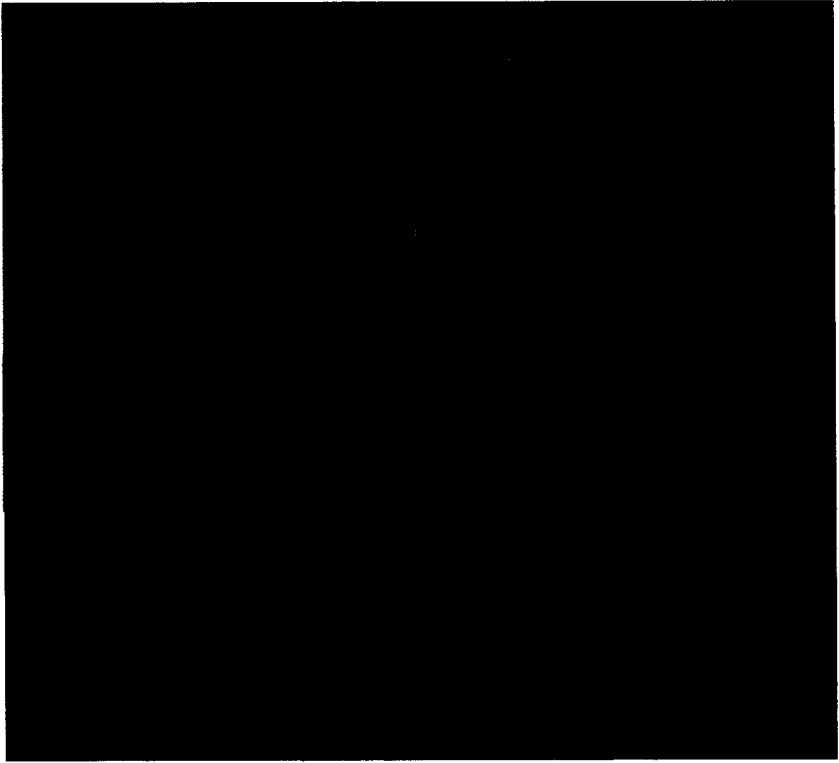
Növ	Madde	M, q/mol	d ölçüsü, nm
Amin turşuları	Qlisin (ən kiçik amin turşusu)	75	0,42
	Triptofan (ən böyük amin turşusu)	246	0,67
Nukleotidlər	Sitozin-fosfat (DNT-nin ən kiçik amin turşusu)	309	0,81
	Qvanin-fosfat (DNT-nin ən böyük amin turşusu)	361	0,86
	Adenozin-trifosfat (ATF, enerji mənbəyi)	499	0,95
Digər molekullar	Stearin turşusu $C_{17}H_{35}CO_2H$	284	0,87
	Xlorofill bitkisi	720	1,1
Zülallar	İnsulin, polipeptid hormonu	6000	2,2
	Hemoqlobin, oksigen daşıyıcısı	68000	7,0
	Albumin, yumurtanın ağı	69000	9,0
	Elastin, hüceyrəni reduksiya edən maddə	72000	5,0
	Fibrinogen, laxtalanmış qan	400000	50
	Lipoprotein, xolesterin daşıyıcısı	1300000	20
	Ribosom, zülal sintezi baş verir		30
	Qara ciyərin qlikogen dənələri		150
Viruslar	Qrip virusu		60
	Tütün mozaikası virusu, uzunluğu		120
	Bakteriofaq T ₂		140

**Mezoskopik diapazonda
müxtəlif bioloji obyektlərin tipik ölçüləri**

Tip	Obyekt	Ölçü, d, (mkm)
Orqanellər (nüvədən kənarında yerləşən hüceyrə quruluşları)	Mitoxondriya (nəfəs aldıqda ATF əmələ gəlir)	0,5-0,9·3
	Xloroplast (fotosintez baş verir), uzunluğu	4
	Lizosom (makromolekulu həzm etmək üçün fermentlər qovucuğu)	0,7
	Amyob vakuolu	10
Hüceyrələr	Escheterichia coli (E.coli) bakteriyası, uzunluğu	8
	İnsan qanının trombosit	3
	Leykosit (ağ qan hissəcikləri), sferik	8-15
	Eritrosit (qırmızı qan hissəcikləri), disk	1,5-8
Digərləri	İnsan xromosomu	9
	Vətərdə bənd	50-300

Polipeptid nanozənciri və zülal nanohissəcikləri. Peptid rabitəsinin əmələ gəlməsi üçün bir amin turşusunun karboksil qrupunun -OH- hidrokso qrupu digər amin turşusunun H hidrogen atomu ilə birləşərək su molekulu şəklində ayrılır. Bu isə C-N arasında peptid rabitəsinin yaranması deməkdir. Şəkil 130-un birinci və ikinci sətrində tripeptid molekulu, yəni 3 amin turşusunun birləşməsindən əmələ gələn molekul, üçüncü sətrində isə n amin turşusundan əmələ gələn peptid molekulu sxematik göstərilib.

Tipik zülal bir və ya bir neçə uzun polipeptid molekullarından ibarət olur. Şəkil 133-də zülalın ümumi şəkildə quruluşu təsvir edilib.

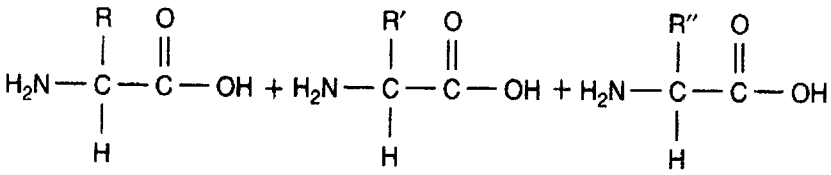


Şəkil 130. Zülal mənşəli amin turşularının adları və quruluşları

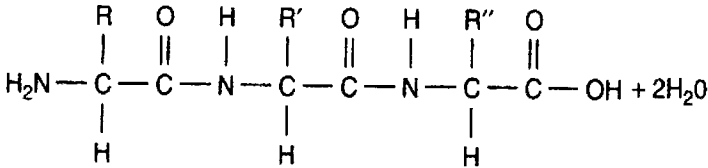
Kodon sözün ikinci hərfi

Kodon sözün ilkin hərfi	UUU	Fenilalanin	UCU	Serin	UAU	Tirozin	UGU	Sistein
	UUC		UCC		UAC		UGC	
	UUA	UCA	UAA		Stop kodon		UGA	
	UUG	UCG	UAG	UGG		Triptofan		
	CUU	Leysin	CCU	Prolin	CAU	Histidin	CGU	Arginin
	CUC		CCC		CAC		CGC	
	CUA		CCA		CAA		CGA	
	CUG	CCG	CAG	Qlutamin	CGG			
	AUU	İzoleysin	ACU	Treonin	AAU	Asparagin	AGU	Serin
	AUC		ACC		AAC		AGC	
	AUA	ACA	AAA		Lizin	AGA	Arginin	
		ACG	AAG	AGG				
	GUU	Valin	GCU	Alanin	GAU	Asparagin və Qlutamin turşu	GGU	Qlizin
	GUC		GCC		GAC		GGC	
	GUA		GCA		GAA		GGA	
	GUG		GCG		GAG		GGG	

Şəkil 131. Amin turşularının adları və genetik kod sözləri.

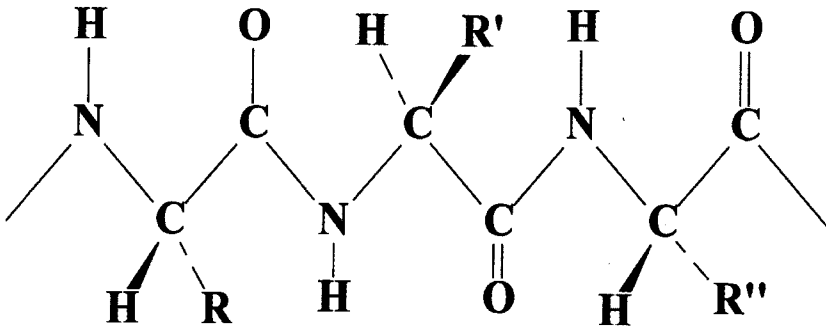


rabitəyə qədər



rabitədən sonra

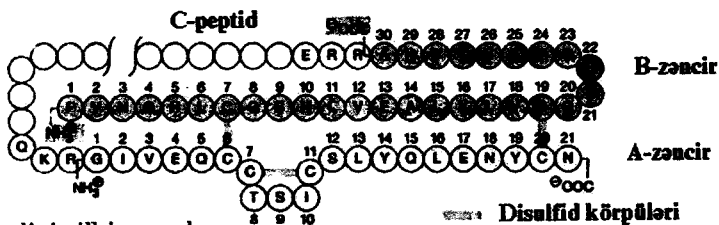
Şəkil 132. Peptid rabitələrinin yaranması



Şəkil 133. Zülalın ilkin quruluşu

Amin turşularının sayı 10-dan az olan kiçik peptidləri *oligo-peptidlər*, polipeptid zəncirində olan amin turşularını isə *amin turşu qalıqları* adlandırmaq qəbul olunmuşdur. Məsələn, hemoglobin zülalı hər birində 300 amin turşu qalığı olan dörd polipeptid zəncirindən ibarətdir.

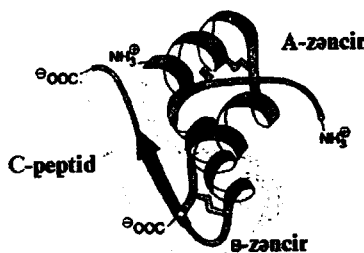
Şəkil 134-də insulin polipeptid zəncirinin əyanilik üçün müxtəlif quruluşları göstərilib.



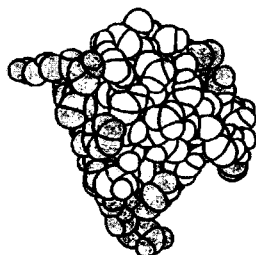
A. İnsulinin ilkin quruluşu



B. İnsulinin ikinci quruluşu

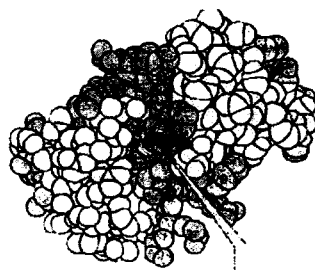


1. Qablanma sxemi

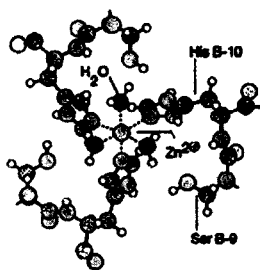


2. Van-der-Vaals modeli

C. İnsulinin üçüncü quruluşu



1. Dimer



D. İnsulinin dördüncü quruluşu

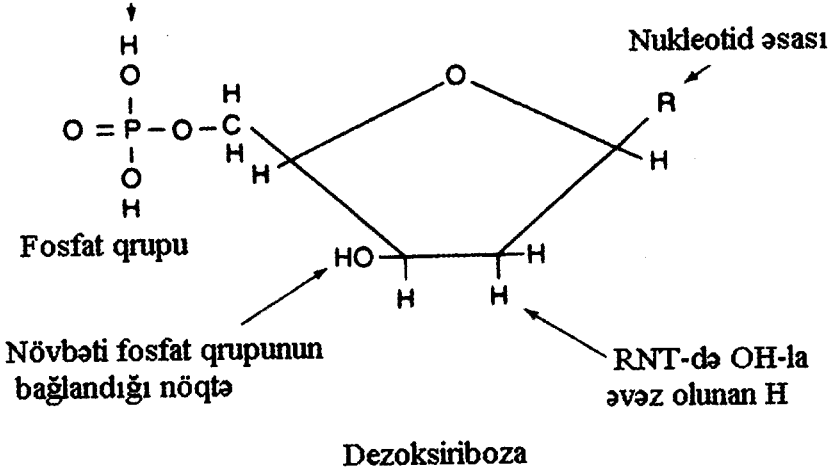
Şəkil 134. Zülalın dörd quruluşu

Bu şəkillərdən zülal nanohissəciyinin necə mürəkkəb quruluşlu olması haqqında aydın təsəvvür yaratmaq olur.

10.3. Nuklein turşuları

DNT molekulunun əsasını nukleotid təşkil edir. Onun kimyəvi quruluşu şəkil 135-də sxematik göstərilib.

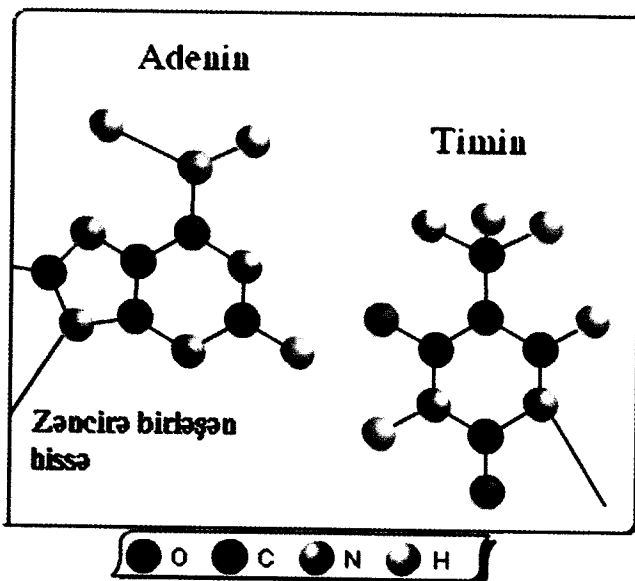
**Növbəti dezoksiribozanın
bağlandığı nöqtə**



Şəkil 135. Nukleotid molekulunun quruluşu

Şəkildən görürük ki, amin turşuları ilə müqayisədə nukleotid daha mürəkkəb quruluşa malikdir. Onun mərkəzində beşguşəli dezoksiribozalı şəkər halqası yerləşib. Halqaya bir tərəfdən- $PO_4H_2^-$ fosfat qrupu, digər tərəfdən isə nuklein turşusunun R əsası birləşir. DNT sapını təşkil edən şəkər-fosfat əsasının yaranması üçün digər nukleotidlərin birləşmə yerləri sol tərəfdəki oxla göstərilir. Şəkil 136-da isə yuxarı sağ tərəfdən (bax şəkil 135-ə) saxarozaya birləşən iki nuklein əsasının quruluşları təsvir olunmuşdur.

131 və 136-cı şəkilləri müqayisə etdikdə görürük ki, nuklein turşu əsaslarının molekulları ilə amin turşu molekulları təqribən eyni ölçüyə malikdirlər. Şəkil 137-də DNT-nin ikili spiral modeli təsvir olunub. Bilirik ki, nukleotidlərin turş-fosfat və şəkər qrupları DNT sapının şəkər-fosfat əsasını yaradırlar.



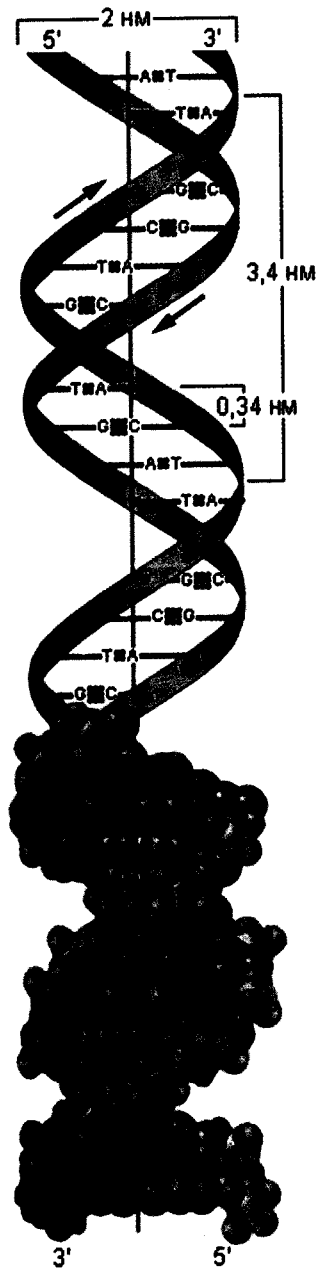
Şəkil 136. Pirimidin əsaslı iki nukleotidin quruluş sxemləri.

Burada S-Q (sitozin-quanin) və T-A (timin-adenin) əsasları, əsasən, DNT-nin iki sapı və hidrogen rabitələri arasında yerləşirlər. Hidrogen rabitələrinin zəif olması ikiqat spiralın iki sapa ayrılmasına imkan verir. Bu zaman RNT əmələ gəlir və ya spiral replikasiyaya uğrayır, yəni özünü yenidən yaradır. Hər bir sapın qalınlığı 0,34 nm, ikiqat spiralın diametri 2 nm, addımı isə 3,4 nm-dir. Spiralın bir perioduna 10 nukleotid düşür. Cədvəl 12.1-dən görürük ki, nukleotidlərin ölçüləri (~ 0,84 nm) cüt əsas arasındakı 0,34 nm məsafədən böyükdür. Bu isə şəkil 135-ə tam uyğun nəticədir, yəni nukleotiddə iki birləşmə nöqtəsi arasındakı məsafə molekulun uzunluğundan qat-qat kiçikdir.

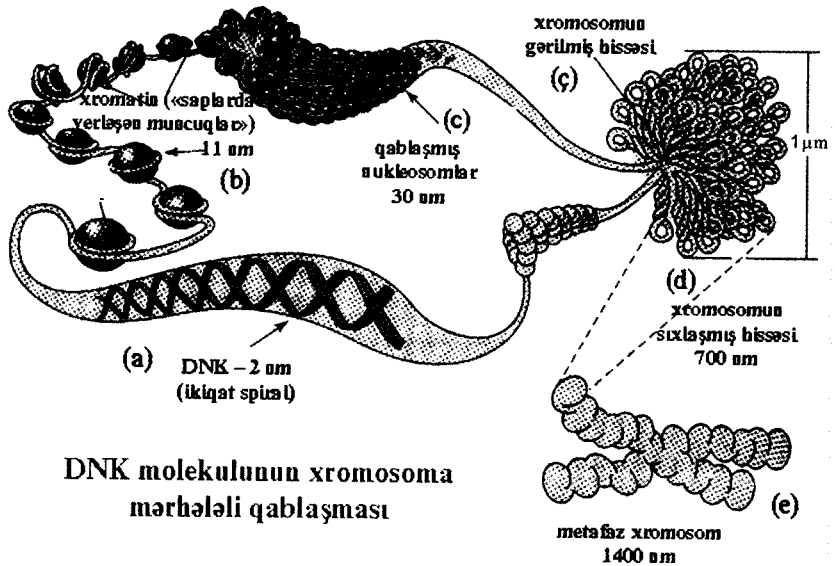
Şəkil 137-dən aydın olur ki, nukleotid cütlükləri DNT zəncirinin şəkər-fosfat əsasları arasında uzununa düzülür və onlar arasında məsafə 2 nm olur. 2 zəncir arasında fiksə olunmuş məsafə tələb edir ki, birqat halqalı kiçik pirimidin əsası həmişə ikiqat halqalı böyük purin əsası ilə birləşsin (sitozin-qaninlə, timin-adeninlə). DNT zəncirinin uzunluğunun insan hüceyrəsi nüvəsinin diametridən (6 mkm) qat-qat böyük olmasına baxmayaraq o, asanlıqla nüvə daxilində yerləşə bilər. Bunun üçün DNT zənciri ardıcıl olaraq şəkil 138-də sxematik təsvir olunmuş yolla bükülməlidir. Şəkil 138 a-da DNT-nin ikiqat spiralının uzadılmış forması təsvir edilib.

İlk burulma 140 cüt əsasdan ibarət DNT kəsiklərində baş verir.

Nəticədə "muncuq" adlanan quruluş yaranır (şəkil 138 b). Histon muncuqlarının diametri 11 nm-dir və onlar öz aralarında DNT-nin ikiqat spiral kəsikləri ilə birləşirlər. Ətrafına DNT spirali dolanmış histon muncuğuna **nukleosom**, DNT xəttinə birləşdirici kəsik ilə birlikdə – **xromatin** deyirlər.



Şəkil 137. DNT-nin ikili spiral modeli



DNK molekulunun xromosoma mərhələli qablaşması

Şəkil 138. Ardıcıl burulmuş və bükülmüş DNT

Digər addımda nukleosomlar bir-biri üzərinə yığılaraq (şəkil 138 c) 30 nm diametrə malik xromatin lifi quruluşunu yaradırlar. Onlar da öz növbəsində qablaşaraq 300 nm qalınlıqlı (şəkil 138 ç), daha sonra 700 nm qalınlıqlı (şəkil 138 d) quruluşlar əmələ gətirirlər. Şəkil 138 e-də təsvir olunmuş sonuncu metafazalı xromosomun qablaşmış quruluşu hüceyrə nüvəsi daxilində yerləşə bilən quruluşdur.

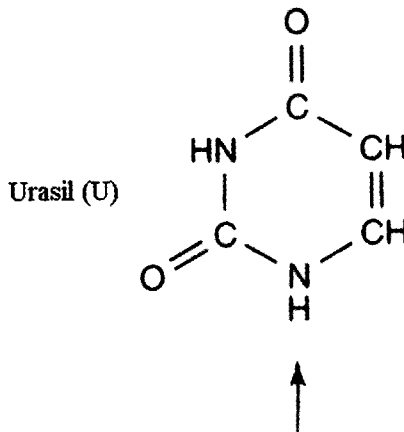
Genom – hər bir insan bədənində ixtiyari bir funksiyaya, əlamətə cavabdeh olan (məs, gözün rəngi), məxsusi quruluşa malik, gen adlanan irsi elementlər toplusundan ibarətdir. İnsan genomu hərəsində orta hesabla 1600 gen olan 46 xromosomdan (yəni hər biri 23 xromosomdan ibarət iki qaploid yığımından) ibarətdir. İnsan qaploid genomunun tərkibini isə $6 \cdot 10^9$ əsas cütlüyü (yəni bir xromosoma 150 · 106 cüt əsas düşür) təşkil edir.

Genetik kod və zülal sintezi. DNT molekulu özündə zülal sintezini həyata keçirən məlumatı saxlayır. Bu o deməkdir ki, ayrı-ayrı amin turşularının birləşməsi nəticəsində əmələ gələn zülal molekulları özlərində həmin amin turşularının kod sözlərini saxlayırlar. DNT-nin bir zənciri kodlaşmış olduqda, yəni

özündə hər hansı bir məlumat daşıyanda, digər zəncirdə heç bir faydalı məlumat olmur. Sintez üçün lazım olan məlumat nuklein turşularının dörd əsasının baş hərfləri olan A, S, T və Q hərflərindən ibarət üç hərfləli söz ardıcılığı ilə verilir. Söz üç hərfdən, hərflərin sayı isə dörd olduğu üçün, cəmi $4^3=64$ müxtəlif söz mövcuddur. Bunlardan 61-i kod sözləri kimi istifadə olunur və onların hər biri ayrı-ayrı amin turşularını təmsil edir.

DNT, bildiyimiz kimi, insan bədənində irsi məlumat daşıyıcıdır. Bu ikiqat spiral quruluşlu molekul birqat saplı RNT (ribonuklein turşusu) molekulunu əmələ gətirməsi üçün DNT-nin ikiqat spirallı bir-birindən açılır və RNT zəncirinin seqmentləri yığılır, yəni bir nukleotid digərinə və s. birləşir. Bu proses *transkripsiya* adlanır. RNT zəncirinin quruluşu ilə DNT molekulunu zəncirinin bir sapı bir-birindən onunla fərqlənirlər ki, burada şəkər molekullarında hidrogen atomu (-OH-) hidrosil qrup ilə əvəz olunur (bax şəkil 132 aşağı sağ hissə). Belə şəkəri dezoksiribozadan fərqli olaraq ribozadan adlandırılırlar. Bundan başqa, RNT-də timin əsası nukleotid əsası ilə əvəz olunur (şəkil 139).

Nuklein turşularından ibarət DNT və RNT makromolekullarının hər ikisini nanoməfillər adlandırmaq olar. Çünki onların uzadılmış halda uzunluqları nanometrlə ölçülən diametrlərindən qat-qat böyükdür.



Şəkil 139. RNT molekullarında timini əvəz edən nuklein əsası pirimidinin quruluşu

Konkret zülal sintez olunanda DNT-nin müəyyən seqmenti açılır və bu zülalın kod sözünü özündə saxlayan ikiqat spiralin həmin hissəsi bir saplı RNT-vasitəçi (mRNT) molekulunun sintezi üçün şərait yaradır. Kodu transkripsiya etdikdə DNT-nin hər bir nukleotid əsası RNT-nin komplementar əsası ilə əvəz edilir (yəni RNT-də timin urasillə əvəz olur). Beləliklə, transkripsiya vaxtı kod sözlərinin yenidən yazılması aşağıdakı sxem üzrə baş verir:

$$\begin{aligned}
 A &\rightarrow U \\
 S &\rightarrow Q \\
 Q &\rightarrow S \\
 T &\rightarrow A
 \end{aligned}
 \tag{10.5}$$

mRNT-də hər bir söz (və ya kodon) A, S, Q, U-dan düzəlmiş 3 hərfdən ibarətdir. Hər kodon müəyyən amin turşusuna uyğundur və mRNT-də kodonlar ardıcılığı zülal sintezi üçün lazım olan amin turşu ardıcılığına uyğun şəkildə yığılır. DNT minlərlə zülalə uyğun kod sözlərini özündə saxladığı halda, mRNT ancaq bir kod sözünü özündə saxlayır. Ona görə də mRNT DNT ilə müqayisədə qısa nanonaqıldır. mRNT amin turşu ardıcılığı haqqında məlumatı hüceyrə nüvəsindən DNT-nin transkripsiyası baş verən, ribosom adlanan, nüvədən kənardə olan sitoplazmada yerləşən və zülalın sintezi baş verən nanohissəciklərə ötürür. Ferment adlanan çoxlu əlavə zülal nanohissəcikləri zülal sintezi proseslərində katalizator rolunu oynayırlar.

20 amin turşusundan ikisinə bir söz (kodon) uyğun gəlir. Triptofan üçün bu söz RNT-də UGG-dir (bax şəkil 132). Digər amin turşularının ikidən altıya qədər kodon sözləri vardır. Bunlardan bəziləri şəkil 132-də göstərilib. Bu kodonlardan üçü – UAA, UAG və UGA kodonları amin turşu ardıcılığının sonunda yazılır. Məsələn, ACU GCA GGC UAG kodonlar ardıcılığı Thr-Ala-Gly amin turşularından ibarət tripeptidə uyğundur. Bu ardıcılıqda verilən UAG kodonu isə tripeptidin sonunu göstərir.

10.4. Bioloji nanoquruluşlar

Zülallar. Heyvan və bitki orqanizmlərində müxtəlif həyati funksiyaları yerinə yetirən çoxlu sayda zülallar vardır ki, bunlar içərisində ən önəmli yerlərdən birini fermentlər tutur. Fermentlərə çox zaman bioloji katalizatorlar da deyirlər.

Molekulyar kütləsi 68.00 q/mol olan hemoqlobin zülalının tərkibini, hər biri 300 amin turşusundan və $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$ hem-molekulundan ibarət dörd polipeptid təşkil edir. Hem molekulunda dəmir atomu oksigeni toxumlara daşıyan atomdur. Qırmızı qan hissəcikləri (eritrositlər) 250 milyon hemoqlobin molekulundan ibarətdir. Ona görə də hər belə hüceyrə milyard oksigen molekullarını daşıya bilir.

Məməlilərdə olan zülalların 21÷50%-ni kollagen təşkil edir. Bu, yük daşıyan toxumun yeganə birləşdirici komponentidir. O, qığırdaqda, sümükdə, vətərdə, dəridə və gözün buynuz təbəqəsində tapılmışdır. Kollagen lifləri -Gly-Pro-Xxx (burada Xxx-nin yerinə ya prolin Pro, ya da hidroksprolin Hyp amin turşusu durur) tripeptidin təkrarlanması nəticəsində yaranan üçqat spirallı zülallardan əmələ gəlir. Digər zülallardan fərqli olaraq kollagenin tərkibinin 12%-ni alamin təşkil edir. Prolin və hidroksprolin digər amin turşularından fərqli olaraq azotdan ibarət beş hissəli sərt halqadan ibarət olduqları üçün, kollagendə iki spiral yaranır. Lakin bu amin turşuları olan yerdə çoxlu büküklər əmələ gəlir ki, bu da triplet spiral quruluşunun formalaşmasını asanlaşdırır. Qlisin qalıqları isə çox kiçik ölçüyə və yüksək mütəhərrikiyə malik olduqları üçün hidrogen rabitələri ilə bağlı zəncirlərin sıx qablaşmasına kömək edir. Təbii kollagenə uyğun -Gly-Pro-Pro- tripeptid ardıcılığından ibarət 40÷70 kq/mol molekulyar çəkiyə malik süni genləri almaq mümkün olmuşdur.

Elastin zülalının bir çox xassələri kollagenə analojidir. O, məməlilərdə dərinin, ağı ciyərlərin, vətərlərin və arteriyaların elastikliyi təmin edir. Molekulyar kütləsi 72 kq/mol olan və tropoelastin adlanan zülal-sələf elastinin tərkib hissəsini təşkil edir. Tropoelastin 4 və 9 amin turşusundan ibarət kiçik, təkrarla-

nan olıqopeptidlərdən təşkil olunmuş quruluşa malikdir. Belə zəncirin -Val-Pro-Gly-Val-Gly- pentapeptidindən ibarət, lakin Pro-Gly dipeptidində amin turşularının əks ardıcılığı olmaq şərti ilə analoqu sintez edilmişdir. Digər amin turşu qalıqları qlisin qalığının yüksək mütəhərrikiyindən asılı olaraq burğular arası fəzada yerləşə bilirlər. Burğular da öz növbəsində üç dəfədən artıq dartılmaqla yanaşı heç bir dəyişikliyə məruz qalmadan öz ilkin vəziyyətlərinə qayıda bilən yayabənzər quruluş şəklində birləşirlər.

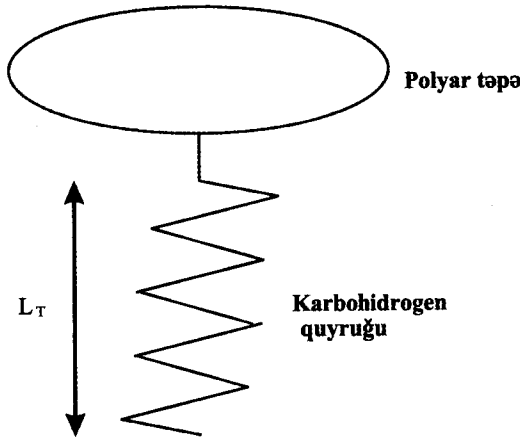
Bombyx mori çəyirtkəsi təbii ipəyi fibrion zülalının hidrogen rabitələri ilə bağlı β -qatlarından sintez edirlər. Qatların liflərinin möhkəm qablaşması və yaxşı oriyentasiyalanması ipəyə xüsusi möhkəmlik verir. İpək lifi quruluşunun əsas təkrarlanan elementi -Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser- heksapeptididir. Bu heksapeptiddə qlisin 46%, alanin 26%, serin isə 12%-dir. Bu heksapeptid ardıcılığından ibarət olan və təbii ipəyin xassələrini özündə süni lifləri almaq mümkün olmuşdur. Molekulyar kütləsi $40 \div 100$ kq/mol olan bu tip zülalı sintez etmək üçün *Escherichia coli* bakteriyasından istifadə edilmişdir. Fibronektin zülalının -Arq-Gly-Asp-Ser-, elastinin -Val-Pro- Gly-Val- Gly polipeptid ardıcılıqlarından süni ipək polimerlərinin hazırlanmasında geniş istifadə edirlər. 1-ci ardıcılıq polimerin hüceyrə substratı kimi çıxış edir, ikinci ardıcılıq isə onun emalını sadələşdirir. *Chironomos tentans* ağcaqanad kəpənəyi sürfələrinin sintez etdikləri ipək liflərinin molekulyar kütləsi isə təqribən milyon q/mol tərtibdədir.

Molekulyar səviyyədə zülal zəncirlərinin qablaşma mexanizmini başa düşmək və yeni zülalların sintezində bunlardan istifadə etmək ən aktual məsələlərdən biri sayılır. 1999-cu ildə Deminq müəlliflərlə birgə məlum polipeptidlərin sintezi üçün yeni üsullar yaratdılar. Onlar hüceyrədə zülal sintezinin təbii mexanizmlərindən istifadə etməklə yanaşı, süni zülallara təbii olmayan amin turşularını yeritdilər. "Təbii olmayan" termini altında DNT-də kodonları olan məlum 20 amin turşularından fərqli amin turşular başa düşülür. Bu yolla sintez edilmiş süni zülallar səthi və qalınlığı nəzarət edilən bükülmüş, laylı kristal quruluşlar

əmələ gətirirlər.

Mitsellalar və vezikullar. Səthi aktiv maddə (ona qısa şəkildə SAM deyəcəyik) - amfifil kimyəvi birləşmə ona görə belə adlandırılır ki, onun bir tərəfində suya həris olan hidrofilyar qrup, digər tərəfində isə sudan qorxan hidrofob qrup vardır (şəkil 140). Hidrofilyar hissənin polyar və yüklü olması, onu anion (-), kation (+), amfoter ion və ya qeyri-ion təbiətli edir.

Lipofilyar hissə isə yalnız bir və ya bəzi hallarda iki qeyri-polyar karbohidrogen zəncirindən ibarət olur. (Karbohidrogen zənciri polimerizasiya reaksiyalarında iştirak edən monomerdən ibarətdir).



Şəkil 140. Amfifil səthi aktiv maddənin molekulu

Yağ-su və ya hava-su sərhəddində SAM asanlıqla adsorbsiya etdiyi üçün səthi gərilmə azalır və onun p qablaşma parametri polyar hissə ilə karbohidrogen hissənin həcm və uzunluğundan aşağıdakı kimi asılı olur:

$$p = \frac{V_T}{A_H L_T} \quad (10.3)$$

Burada A_H - polyar baş hissənin səthi, V_T və L_T isə, uyğun olaraq, karbohidrogen quyruq hissənin həcmi və uzunluğudur. Əgər

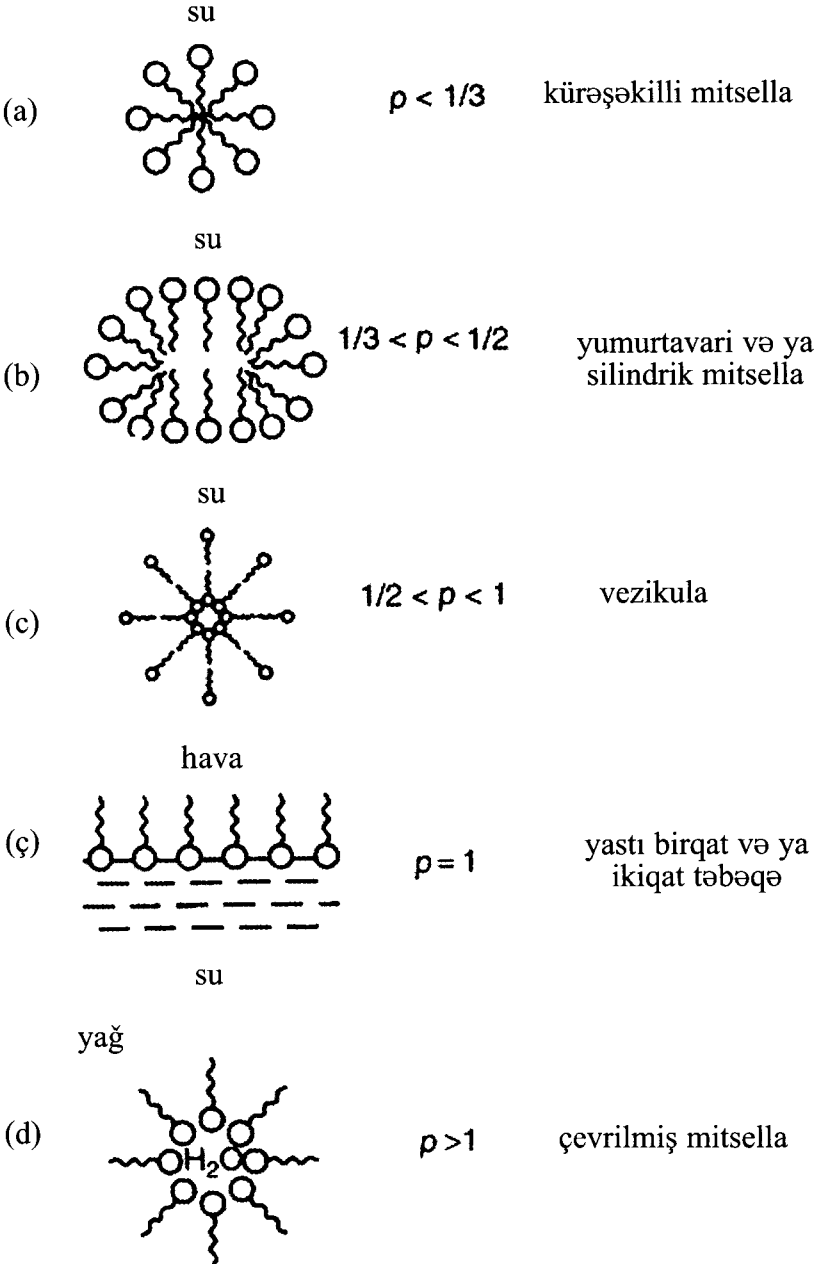
quyruq hissənin orta həcmi baş hissəyə nisbətən hiss ediləcək qədər kiçikdirsə ($p < 1/3$), onda quyruqlar su mühitində yağ damcısını əhatə edən $r > L_T$ radiuslu sferanın daxilində sərbəst qablaşa bilirlər (şəkil 141 a). Belə quruluş mitsella adlanır.

Uzunsov və ya silindrik mitsella (şəkil 141 b) $\frac{1}{3} < p < \frac{1}{2}$ diapazonunda yaranır. Qablaşma parametrinin $\frac{1}{2} < p < 1$ qiymət-

ləri quruluşunda ikilaylı səth olan (şəkil 141 c) vezikulun yaranmasına səbəb olur. Məsələn, natrium di-2-etilheksilfosfat $V_T \sim 0.5 \text{ nm}^3$, $L_T \sim 0.9 \text{ nm}$ və $A_T \sim 0.7 \text{ nm}^2$ nanoölçülü vezikullar yarada bilir (burada $r \sim 0.8$ -dir, yəni vezikul əmələ gələ bilən diapazondadır). Qablaşma parametri $p = 1$ olduqda, quyruq hissənin orta en kəsiyinin sahəsi baş hissənin sahəsi kimi olduğu üçün quyruqlar şəkil 141 ç-də göstərilən kimi sərhəddə qablaşırlar və ya ikiqat lay əmələ gətirirlər. Döndərilmiş-mitsella adlanan və adi mitsellanın əksi olan mitsellaya SAM üçün $p > 1$ şərti ödəndikdə yağda şarabənzər su damcısı üzərində rast gəlmək olar (şəkil 141 d).

Emulsiya – qarışmayan mayenin mikron ölçülü damcılarının bulanlıq kolloid sisteminə deyilir. Onu bərk çalxalamaqla və ya qarışdırmaqla almaq olur. Emulsiya termodinamik tarazlıqda olmayan sistemdir. Çünki damcılar koagulyasiya etmək və müəyyən vaxt ərzində böyümək meyilliliyinə malikdir. SAM olduqda 100 nm ölçülü hissəciklər müstəqil olaraq termodinamik tarazlıqda uzun müddət mövcud olan şəffaf mikroemulsiya yaratmaq qabiliyyətinə malikdirlər.

SAM molekulları həlledicilərdə, onların qatılığından asılı olaraq müxtəlif yollarla nizamlana bilirlər. Kiçik qatılıqlarda onlar hava-su sərhəddinin səthində adsorbsiya edirlər. Kritik miselyar qatılıqda (lazım olan qatılıqdan yüksək qatılıqlarda) sərbəst SAM molekulları ilə mikrosaniyə ilə saniyə arasında xarakterik yaşamaq qabiliyyətinə malik olan fasiləsiz yığılan və parçalanan 2÷10 nm ölçülü mitsellalar arasında dinamik tarazlıq yaranabilir.



Şəkil 141. Su-yağ, su-hava sərhəddində amfifil molekulunun quruluş sxemi

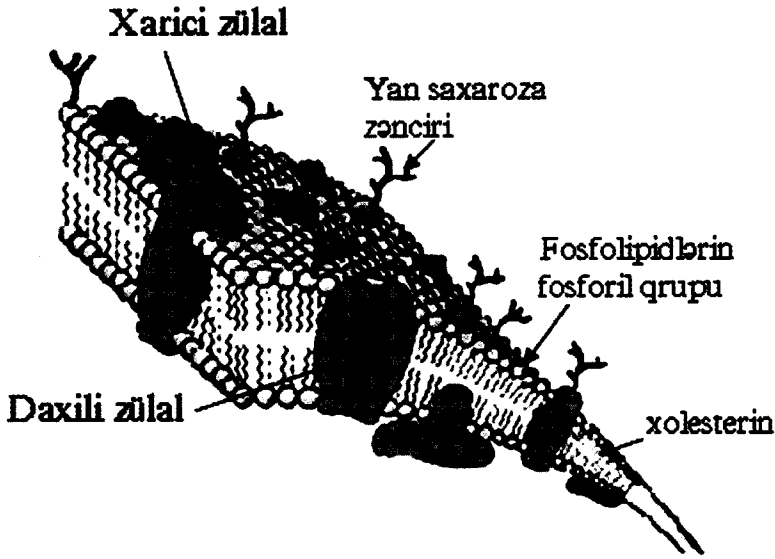
Daha böyük hidrofob qruplara malik böyük qablaşma parametrlı sintetik SAM kürə şəkilli vezikul əmələ gətirməklə özündə qapanan ikiqat lay əmələ gətirir. Bu quruluşlar kritik vezikulyar qatılıqlarda yüksək qiymətdə yaranır. Vezikulların yaşama müddəti həftə və aylarla ölçüldüyü üçün, onlar mitsellalarla müqayisədə daha stabildirlər. Əgər vezikullar təbii və ya süni fosfolipidlərdən əmələ gəliblərsə, onda onlar ***birlyalı liposomlar*** adlanacaqlar, yəni belə liposomlar yalnız bir dənə bilaydan ibarətdirlər. ***Fosfolipid*** – membranın quruluş komponenti kimi fəaliyyət göstərən, tərkibində fosfat turşusu formasında fosfor olan yabənzər maddədir. Lipidin əsas hissəsi hidrofob, fosfor qrupu isə hidrofildir. Hidrotasiya onların birlyalı liposoma özbaşına qablaşmasını tənzimləyir. Bu birlyalı liposomların mexaniki həyəcanlanması onları konsentrik ikiqat laylardan ibarət çoxlaylı hala çevirə bilər. 5÷10 nm qalınlıqlı ikiqat laya malik birlyalı liposomlar nanometrlərdən mikrona qədər diametrə malikdirlər. Birlyalı liposomlara zülal yeritməklə, onun mühitdə fəaliyyətini öyrənmək mümkündür.

Əgər polimerləşmiş SAM-dən məsələn, akrilatlı, akurilamidli, allilli ($\text{CH}=\text{CHOH}_2-$), dialilli və ya vinilli qruplardan istifadə edilərsə, polimerləşmə baş verə bilər. Onların polimerləşmə vaxtı vezikulun yaşama müddətindən kiçikdir. Nəticədə SAM monomerlərindən alınan polimer yaranır. Əksinə, mitsellanın yaşama müddəti polimerləşmə prosesinin yaranmasının xarakterik vaxtından kiçikdir. Ona görə də sonda gözlənilən nəticədən fərqli material alınabilir. Müşahidə olunmuşdur ki, SAM kimyəvi yüksək aktiv qruplarla (akrilamid və ya stirolla) molekulyar kütlələri milyon q/mol-u aşan polimerlər yaradırlar. Lakin SAM az fəallığa malik kimyəvi qruplarla (allillə) ölçüləri polimerləşmədən əvvəlki mitsellanın ölçüsü diapazonuna yaxın kiçik hissəciklər əmələ gətirirlər.

Mitsella və birlyalı liposomların kimya və biologiyada çox geniş tətbiq sahələri var. Mitsellalar həll olmayan üzvi birləşmələrin sabun məhlullarında dispersləşməsinə və səthdən yox edilməsinə şərait yaradırlar. Analoji funksiyanı mitsellalar həzm

prosesində də həyata keçirə bilirlər. Onlar yağ turşularını, fosfolipidləri, xolesterini və bəzi vitaminləri, məsələn, A, D, E, K vitaminlərini suda həll olunan etdiklərindən, həzm prosesi çox asanlaşır. Liposomların tərkibinin əsas hissəsini fermentlər təşkil etdiyi üçün, onlar da həzm prosesində əvəz olunmazdırlar.

Bir çox bioloji membranlar məsələn, qırmızı qan hüceyrələri olan eritrositin plazmatik membranı zülal və lipidlərdən ibarətdir. Bir çox lipidlər isə fosfolipidlər və xolesterindən ibarətdirlər. Xolesterin qablaşma parametri $p \sim 1$ olan ikili lay əmələ gətirir. Plazmatik membranın ümumi quruluşu şəkil 142-də təsvir edilmiş lipid molekullarının özbaşına yığılması nəticəsində əmələ gələn ikili lipid layından ibarətdir. İkili layın xaricində fosfolipidlərin hidrofilyk PO_3^{2-} -fosfo-qrupları yerləşir və onlar qırmızı



Şəkil 142. Plazmatik membranın quruluş sxemi

qan hüceyrəsini əhatə edən qan plazmasının su məhlulu ilə kontaktda olur. Lipofil qruplar isə ikili layın daxilində yerləşir və qırmızı qan hüceyrələrini dolduran hemoqlobin molekuluna tərəf yönəlirlər. Şəkildən görünür ki, membranın çox hissəsi fosfolipidlərin yağ turşu zəncirlərindən və xolesterin çillərindən

ibarətdir. Bundan başqa, plazmatik membranın səthdə yerləşən xarici zülallardan, ikili laydan keçən inteqral zülallardan və xaricdən birləşmiş şəkərli yan zəncirlərdən ibarət olduğu da şəkildən aydın görünür.

10.5. Nanotexnologiyadan tibbdə istifadə edilməsi

Son onilliklərdə dünya üzrə tibb, biologiya və fizika elmlərinin sürətlə inkişaf etməsi nəticəsində təcrübi nöqteyi-nəzərinə fundamental nailiyyətlər əldə edilmişdir. Bu nailiyyətlərin tətbiq edilməsi üçün mütləq qeyri-adi xassələrə malik yeni tip materialların yaradılması zərurəti ortaya çıxır.

Biokimyəvi sintez üsulu ilə bir çox metal nanohissəcikləri alınmışdır (Au, Ag, Cu, Zn, Co, Ni və s.). Müasir nanotexnologiyanın inkişafının əsas istiqamətlərindən biri məhz metallardan fiziki-kimyəvi sintez yolları ilə nanohissəciklərin alınmasıdır.

Nanohissəciklərə keçdikdə "ölçü effektləri" - hissəciklərin fiziki və kimyəvi xassələrinin (məs. ərimə temperaturu, elektrik keçiriciliyi, maqnit hissəciyi-optiki xassələr və reaksiya qabiliyyəti) onların ölçülərindən asılılığı o qədər də hiss olunmur. Lakin texnikanın son nailiyyətlərindən istifadə etməklə nanohissəciklərdə ölçülərdən asılı olaraq quruluş xassələri, fiziki və kimyəvi xassələrin adi materiallara xas olmayan xüsusiyyətlərinin varlığı aşkar edilmişdir.

Metal nanohissəciklərdən təcrübi istifadə etmək üçün, ilk öncə tədqiqatçılar qarşısında onların məhlulda yaşama müddətini artırmaq kimi bir problem olur. Ona görə də nanohissəcikləri sintez etdikdə ən çox diqqət onların stabilliyinə doğru yönəlir. Nanohissəciklərin sintezi molekulyar məhlullarda aparılır. Bu halda sistemdə nanohissəciklərin kimyəvi dönüşlərinin və ya aqreqasiyasının qarşısını alan və məhlulda yaşama müddətini artıran stabilizatorların iştirak etməsi labüddür. Stabilizator rolunu nanohissəcik ətrafında örtük yaradan və onu məhlula salan səthi aktiv maddələr oynaya bilər.

Əsasən stabilizator kimi təbii və ya sintetik polimerlərdən (je-

latin, aqar - aqar və s.) istifadə edirlər.

Bilirik ki, bütün həyatı proseslər hüceyrələrdə baş verir. İnsan hüceyrəsi ölçüsü mikrometr, orqanel-molekulyar maşınların ölçüləri isə nanometrlər tərtibindədir. Ona görə də hüceyrədə baş verən proseslərin tədqiqatı üçün kiçik ölçülü alətlərdən istifadə edilməlidir.

Həmçinin, məlum olmuşdur ki, mayefazalı modifikasiya olunmuş nanohissəciklər yüksək biosid və katalitik xassələrə malikdirlər. Bu xassələrdən praktikada istifadə edilməsi böyük maraq kəsb edir.

Gümüş nanohissəcikləri su dispersiyalarında və mitsella məhlullarında antimikrob fəallığa malik olduğu üçün, ondan bakterosid əlavə və ya örtük kimi istifadə edilməsi məqsədəuyğundur.

Gümüşün sintez edilməsi ilə yüksək bakterosid fəallığa malik su-emulsiya rəngi yaradılmışdır. Göstərilmişdir ki, rəngin biosid təsiri uzun müddət saxlanılır. Ona görə də bundan tibbdə antimikrob vasitə kimi uşaq bağçalarında, idman zallarında və s. istifadə edilməsi fikri irəli sürülmüşdür.

Müəyyən edilmişdir ki, mitsella məhluluna gümüş nanohissəciklərinin yeridilməsi ilə biosid xassələrə malik parçalar yaratmaq mümkündür. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində gümüş nanohissəcikli parçaların bağırsağ basili (*E.Coli*) bakteriyasına qarşı fəal olduğu göstərilmişdir. Bu nəticələr gümüş nanohissəcikli parçalardan tibbdə və antimikrob parçalara tələbat duyulan müxtəlif sənaye sahələrində istifadə edilməsi üçün geniş imkanlar açır. Lakin çox təəssüf ki, gümüş nanohissəciklərindən tibbdə, əsasən, irinli yaraların müalicəsində, əməliyyatdan sonrakı dövrdə istifadə edilməsi işi ləngiyir.

Ən çox inkişaf edən sahələrdən biri nanobiotexnologiya sahəsidir. Burada əsas məqsəd dərman və diaqnostik preparatların birbaşa lazım olan hüceyrəyə daşınmasıdır. Nanohissəciklərin bir çox üstünlüklərə malik olması onlardan dərman və diaqnostik maddələrin konteyneri (daşıyıcısı) kimi istifadə etmək imkanını yaradır.

Liposomlar ən perspektiv nanohissəciklərdən sayılır. Hal-hazırda müasir əczaçılıqda liposomdan hazırlanmış bədən qoruyucu əleyhinə, göbələklər əleyhinə müxtəlif liposom vaksin və preparatları mövcuddur.

Bütün bu deyilənlər bir daha sübut edir ki, nanotexnologiyanın cavan bir sahə olmasına baxmayaraq, onun imkanları həddindən artıqdır.

10.6. Gen mühəndisliyi

Gen mühəndisliyi molekulyar biologiya və genetikada bir tədqiqat istiqamətidir, təbiətdə mövcud olmayan irsi xassələrin kombinasiyasının laboratoriya şəraitində alınması deməkdir. Gen mühəndisliyinin inkişafına təkan verən amillər molekulyar biologiya sahəsində edilən nailiyyətlər - nuklein turşularının məqsədyönlü şəkildə manipulyasiyası olmuşdur.

Gen mühəndisliyinin bir elm sahəsi kimi özünə yer tapması, 1953-cü ildən başlayaraq amerika alimləri Uotson və Krik tərəfindən yerinə yetirilən bir sıra elmi işlər olmuşdur.

Keçən əsrin 90-cı illərində alimlər tərəfindən (ABŞ Merilend ştatının gen tədqiqatları institutunun əməkdaşı Mark Adam, həmin institutun direktoru Kreyk Venter tərəfindən) "İnsan Genomu" adlı proyekt hazırlanmışdır. Bu proyektin məqsədi insan hüceyrələrinin bütün DNT molekullarında olan əsasların ardıcılığının və bütün genlərin lokallaşdığı yerin təyin edilməsi olmuşdur. Bu işə bir çox irsi xəstəliklərin yaranma səbəblərinin aydınlaşdırılmasına və müalicənin düzgün aparılmasına imkan verərdi. İnsan genləri ilə bağlı problemləri həll etmək üçün aşağıdakı məqsədlər qarşıya qoyulmuşdur:

- 1) dəqiq gen xəritəsinin qurulması;
- 2) hər bir xromosomun fiziki xəritəsinin qurulması;
- 3) bütün genomun xəritəsini klonlara görə vermək (hər klonda 5 min əsas olmaq şərti ilə).
- 4) DNT-nin tam xəritəsini vermək;
- 5) bu xəritə üzərində insanın bütün genlərini göstərmək.

Qarşıya qoyulan bütün məqsədlər yerinə yetirildikdən və insan genomu öyrənildikdən sonra insanların məxsusi gen portretlərinin yaranmasını və bir sıra xəstəliklərin müalicəsinə kömək etməklə yanaşı populyasiyalararası fərqləri müəyyən etmək mümkün olacaq. Bundan başqa, ekoloji baxımdan təhlükəli zonaları üzə çıxarmaq və həmin ərazilərin çirklənməsini aradan qaldırmaq üçün lazımı məsləhətlər verməklə orada məskunlaşan insanların genomlarının zədələnməsinin qarşısını almaq olacaq.

Qeyd olunanları həyata keçirmək mümkün olsa, çox böyük bir məsələ həll oluna bilər. Lakin hər bir işin böyüklüyündən və xeyrindən başqa, o insanlara ziyan verə bilən nəticələrə də səbəb ola bilər.

Rüşeym terapiya. Gen mühəndisliyinin praktik tətbiqləri.
Rüşeym terapiya bizim qarşımızda:

- 1) mayalanmış yumurtanın embrional inkişaf mərhələsində genlərlə manipulyasiya etmək;
- 2) genetik xəstəlikli uşaqların həyata gəlməsinin qarşısını almaq kimi imkanlar açacaq.

Yaxın dövrlərə qədər bitki biotexnologiyası öz inkişafında çox geridə qalırdı. Lakin son illər ərzində yeni əlamətlərə malik olan bitkilər meydana gəlməyə başladı.

Son 100 il ərzində insanların sayının sürətli artımı nəticəsində insanlar böyük bir problemlərlə üzləşəcəklər. Bu çətinliklərdən ən vacibi yeyinti məhsullarının istehsalı ilə bağlıdır. Belə ki, son 40 il ərzində yeyinti sənayesinin 2,5 dəfə artmasına baxmayaraq, bu qarşıda duran problemi həll etmir.

Müxtəlif sinif gerbesidlərə davamlı olan genetik dəyişdirilmiş bitkilər biotexnologiyanın ən müvəffəqiyyətli məhsullarındanır. Biotexnologiyanın son illər sürətlə inkişaf etməsi ilə bitkilərə genlərin yeridilməsi nəticəsində onların bu və ya digər gerbesidlərə davamlılıqlarını artırmaq mümkün olmuşdur. Hal-hazırda ferment-hədəf gerbesidlərinin təsirini hiss etməyən genləri klonlaşdırmaq mümkün olduğundan, qlifosfat, xlorosulfuron və inidazolin gerbesidlərinə davamlı transgen bitkilər yaradılmışdır. Həmçinin, elə genlər izolə edilmişdir ki, onlar bəzi gerbesidləri

deqradasiya edən fermentləri kodlaşdırırlar. Ona görə də fosfinotrisinə və dalapona davamlı transgen bitkilər alınmışdır.

Alimlər təkəcə bu istiqamətdə deyil, digər istiqamətdə də, yəni həşəratlara davamlı olan bitkilərin yaradılması istiqamətində işlər aparırlar. Məlumdur ki, bitkilər həşəratlar tərəfindən təcavüzə məruz qalırlar və bunun nəticəsində məhv olurlar. Ona görə də gen mühəndisliyi qarşısında duran digər ümdə problem həşəratlara davamlı bitkilərin yaradılmasıdır.

Gen vaksinləri. Vaksinlər tibbin ən böyük nailiyyətlərindən biri olmaqla yanaşı, onlardan istifadə edilməsi iqtisadi nöqteyi-nəzərdən effektiv sayılır. Son illər vaksinlərə göstərilən xüsusi bir maraq onunla bağlıdır ki, hal-hazırkı şəraitdə bir çox yoluxucu xəstəliklərin qarşısını almaq mümkün olmamışdır. Antibakterial preparatlara davamlı olan mikroorqanizmlərin yayılması iqtisadi fəlakət xarakteri almış və bir çox ağır xəstəliklərin müalicəsinin effektivliyini zərbə altına qoymuşdur. Əvvəllər yoluxucu xəstəliklər sırasına daxil olmayan xəstəliklərin, məsələn, qastridlər, mədə və 12-barmaq bağırsağın peptid təbiətli xoraları, qaraciyərin bəd xassəli şişləri - hepatit B kimi xəstəliklər patogen mikroorqanizmlər tərəfindən yaranması təsdiq edildikdən sonra vaksinlərə olan maraq daha da artmışdır.

DNT-vaksinlərinin istehsalı. Hal-hazırda istifadə olunan vaksinləri alınma üsullarına görə aşağıdakı tiplərə ayırmaq olar:

- canlı vaksinlər;
- inaktivasiya olunmuş vaksinlər;
- tərkibində təmizlənmiş mikroorqanizmlər komponentləri olan vaksinlər (proteinlər və ya polisaxaridlər);
- rekombinə olunmuş vaksinlər. Onların tərkibi gen mühəndisliyi nəticəsində alınmış mikroorqanizmlərdən ibarətdirlər.

Məhz sonuncu yerdə duran vaksinlərin insan orqanizminə yeridilməsi və ondan geniş şəkildə istifadə olunması nəzərdə tutulur.

DNT-vaksinlərin istifadə prinsipi tərkibində patogen mikroorqanizmin immunogen zülallarını kodlaşdıran gen olan DNT

molekulunun xəstəyə yeridilməsi ilə bağlıdır. DNT-vaksinləri, həmçinin, gen-, genetik-, polinukleotid- və nuklein turşularından ibarət vaksinlər də adlandırılırlar.

Hər hansı bir orqanizmin immunogen proteinini kodlaşdıran DNT-vaksinini almaq üçün, gen bakterial plazmidə yeridilir. Plazmid iki-zəncirli DNT halqalı çox da böyük olmayan stabil molekul olub, bakterial hüceyrəyə replikasiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Vaksinləşmiş proteini kodlaşdıran gendən başqa plazmidə zülal sintezini yerinə yetirməyə imkan yaradan genetik element də daxil edilir. Belə plazmidin çoxlu sayda sürətlərinin alınması üçün onu bakteriya hüceyrələri kulturlarına yeridirlər. Sonra plazmid DNT-si bakteriyadan ayrılır, digər DNT-molekullarından və qarışıqlardan təmizlənir və təmizlənmiş DNT molekulundan vaksin kimi istifadə edirlər. DNT-vaksin orqanizmə yeridildikdə yad proteinlərin hüceyrə tərəfindən sintezi baş verir ki, bu da uyğun virusa qarşı immunitetin yaranmasına səbəb olur və plazmiddə olan uyğun gen insanın DNT xromosomlarına daxil olurlar.

DNT-vaksinlərini orqanizmə digər yolla da daxil etmək olar. Bundan ötrü gen-tapançalarından istifadə edilir: DNT mikroskopik qızıl dənələri (1-2 mkm ölçülü) üzərində fiksə olunurlar; sonra xüsusi qurğu vasitəsi ilə dənələr hüceyrə daxilinə "atılırlar". Eyni ilə bu yolla yeni yaradılmış dərman preparatlarını da lazım olan hüceyrəyə yerləşdirmək mümkündür.

NANOTEKNOLOGIYANIN "MÖCÜZƏLƏRİ"

(Əlavə oxu materialları)

Möcüzəli gel qanı bir saniyəyə dayandırır

Alimlər təcrübə heyvanları üzərində nanotexnologiya sahəsində əldə edilmiş yeni məhlulu – geli tədqiq etmişlər və görmüşlər ki, o bir saniyə ərzində ixtiyari qanaxmanın qarşısını ala bilər. Bu gel öz-özünə qablanmaq qabiliyyətinə malik zülal molekullarından ibarət olduqları üçün, yaranı tez bir zamanda "yapışdırır" bilən quruluşu formalaşdırır. Bu quruluş bioloji parçalanmaya məruzdur. Əgər subut olunsay ki, bu geldən insanlar üçün istifadə edilməsi heç bir ziyanlı fəsadlara səbəb olmayacaq, onda o, milyonlarla insan həyatını xilas etməklə yanaşı cərrahiyyə praktikası üçün əvəzolunmaz bir tapıntı olacaq.

Bu möcüzəli geli ilk dəfə 1991-ci ildə Massaçuri Texniki İnstitutunun bioloqu Şuqan Canomun başçılığı altında bir qrup mütəxəssis təcrübədən keçirmişlər. Bu alimlər bir neçə tip öz-özünə qablaşaraq mürəkkəb nanoquruluş yarada bilən, zədəli toxumaları regenerasiya edən (təzələyən) materiallar yaratmışlar və dağ siçanı üzərində aparılan təcrübələr nəticəsində müəyyən etmişlər ki, bu zülal tərkibli maddələr bir anda təcrübə heyvanlarının beyinlərindəki qanaxmanın qarşısını alır. Bundan başqa, bu gel yaranı "yapışdırdıqda" ətraf toxumalara öz neqativ təsiri göstərmir. Hələlik bu gelin təsir mexanizmi aydınlaşdırılmayıb və insanlar üzərində onun təsiri yoxlanılmayıb.

"Virus" yaddaşı

Amerika alimləri tərəfindən qeyri-üzvi platin hissəciklərindən ibarət və bütün mozaikası virusuna yeridilmiş rəqəmli yaddaş qurğusu yaradılmışdır. Virusla tutulan bütün yarpaqları xarak-

terik ləkələrə malik olur. Tütün mozaikası virusu 30 nm uzunluğa malik daxilində RNT nüvəsi olan zülal örtüyündən ibarət boruyabenzər quruluşa malikdir. Alimlərin fikrincə, məhz bu quruluş nanohissəcikləri birləşdirmək üçün ən optimaldır. Kaliforniya Universitetinin professoru Yanqın rəhbərliyi altında bir qrup alimlər tütün mozaikası virusuna 16 müsbət yüklü platin ionlarını birləşdirə bilmişlər. Yüksək gərginlikli xarici elektrik sahəsinin təsiri altında RNT molekulunun yükü platin nanohissəciklərinə ötürülür. Bu zaman virusun zülal örtüyü sanki enerji çəpəri rolunu oynayır və yerlərini dəyişmiş yükləri saxlayaraq ilkin vəziyyətə qayıtmasına imkan vermir. Üzərinə platin nanohissəcikləri çəkilmiş virus 2 stabil halda ola bilər. Bu hallar bizim başa düşdüyümüz "sıfır" və "bir" halıdır ("sıfır" halında yaddaşa daxil olmaq mümkün olmur, "bir" halında isə - mümkün olur). Yaddaşa daxil olma vaxtı mikrosaniyələrlə ölçülür. Bu da bildiyimiz kimi, müasir flyaş-yaddaşın göstəricisidir.

Müəyyən edilmişdir ki, dövrə açıq olduqda belə, yaddaşdakı məlumatlar pozulmur. Hal-hazırda quruluşun ölçülərinin kiçildilməsi və informasiya sıxlığının artırılması üzərində intensiv işlər gedir. Tədqiqatçıların fikrincə, bu qurğular gələcəkdə bioelektronika sahəsində öz tətbiq sahəsini tapacaqdır. Onları terapevtik məqsədlər üçün canlı toxumalara implantasiya etmək də mümkün olacaqdır.

ABŞ-da titandan ibarət yanmayan nanokağız yaradılmışdır

Arkanzas Universitetinin bir qrup əməkdaşı yanmayan, çürüməyən, mikrobu öldürmək qabiliyyətinə malik kağız yaratmışlar. Kağızın belə unikal xassələrə malik olması, onun tərkibindəki selluloza liflərinin titan oksidindən ibarət nanoborularla əvəz edilməsi nəticəsində nail olunmuşdur. Belə kağızın hazırlanması üçün xüsusi şəraitin olması tələb olunmur: nanoborular kütləsi nazik qat şəklində paylaşdırılır və adi kağız hazırlandığı kimi qurudulur. Azot oksid tozu lazımi əlavələrlə birgə bir neçə

gün yüksək temperaturu ($150\div 250^{\circ}\text{C}$) sobada emal edilir. Sonra nanoborular distillə olunmuş suda yuyulur. Belə kağız 700°C temperaturuna davamlı olurlar.

Bütün bu keyfiyyətlərə baxmayaraq, nanokağız da adi kağız kimi qayçı ilə asanlıqla kəsilir və qatlana bilir.

Nanotex təmizlik bəxş edəcək

Titan dioksidin nanohissəcikləri çəkildikləri səthi ideal təmiz saxlamaq imkanına qadirdilər. Bu qabiliyyət ilk dəfə Miserocordia kilsəsindəki Rim heykəli üzərində təcrübədən keçirilmişdir. Titan dioksidin nanohissəcikləri həmin heykəlin üzərinə çəkilmiş və günəş şualarının təsiri altında onun üzərinə yapışan müxtəlif mikrobların məhv olunması nəticəsində o, uzun müddət öz "təmizliyini" saxlamışdır.

Bu hadisədən bir neçə il sonra titan dioksidin özü-özünü təmizləmə qabiliyyəti tələbat bazarına çatır və SunClean kompaniyası TiO_2 nanohissəciyin əsasında pəncərə şüşəsi təmizləyən məhlulun hazırlanması fikrinə düşürlər. Bu məhluldan yalnız açıq havada istifadə etmək lazımdır. Çünki bağlı yerlərdə fotokataliz prosesinin getməsi üçün ultrabənövşəyi şüalar lazımı miqdarda olmur.

Ancaq Avstraliyanın Sidney Nanotexnologiya İnstitutunun mühəndisi Maykl Kortye öz əməkdaşları ilə birgə işığın görünən spektrində işləyə bilən yeni nanokatalizatorlar yarada bilmişlər. Əldə olunan bu nailiyyətə görə elə nano-tərkibli təmizləyicisi yaratmaq mümkün olmuşdur ki, onu həmin səth üzərinə çəkildikdə orada olan bakteriyalar uzun müddət məhv olurlar.

Bu effektə titan nanohissəciyinin işığın görünən spektrində aktivləşdirilməsi nəticəsində nail olunmuşdur. Bundan ötrü onların atom quruluşunu dəyişmək lazım gəlmişdir. Belə ki, TiO_2 nanohissəciyi üzərinə foton düşür, hava və su ilə birlikdə orada kimyəvi reaksiyalar gedir. Bu proses bir növ süni fotosintezə çox oxşayır. Lakin burada bitkilərdən fərqli olaraq, TiO_2 sintez üçün işığı CO_2 -dən alır. Titan nanohissəciyinin daha bir müsbət

üstünlüyü onun hidrofiliyi ilə bağlıdır. Bu nanohissəcikli materiallar asanlıqla suda islanaraq üzərini örtən səth əmələ gətirirlər. Bu səth üzərində gedən kimyəvi reaksiyalar nəticəsində bütün bakteriyalar məhv olur. Maykl belə hesab edir ki, bundan sonra istehsal olunan bütün santexniki keramikanın üzəri nanohissəcik səthlə örtülür olacaq.

Almazlar Mur qanununu xilas edir

Almaz yarımkeçiriciləri mikrosxemlərin xarakteristikalarını kəskin artırmaqla uzun müddət Mur qanununun təsirini saxlamaq qabiliyyətinə malikdirlər.

Keçən il Vaşinqton Universitetinin alimləri tərəfindən 10 karatlıq süni almazların yaradılması istiqamətində yaxşı nəticələr əldə edilmişdir. Alınan bu almazlar təbii almazlardan yalnız dəyərinə görə fərqlənir. Hal-hazırda bir çox kompaniyalar süni almazın sintezi ilə məşğul olur. ABŞ Bostonda yerləşən Apollo Diamond Inc. kompaniyası süni almazlar əsasında silisiuma analogi yarımkeçirici lövhələr düzəltməyi planlaşdırırlar. Süni almazların istehsalına başlamazdan öncə onun əla yarımkeçirici olduğu müəyyən edilmişdir. Almaz yarımkeçirici əsasında yaradılmış çip 81 QHs tezlikdə işləyə bilər. Bu göstərici silisium əsasında yaradılmış çipdən bir neçə dəfə çoxdur. Bundan başqa, almaz yarımkeçiricilərinin istilik ötürməsi kiçik olduğu üçün, almaz çipinin soyudulması az enerji sərfi tələb edir. Ekspertlər belə hesab edirlər ki, bazarda süni almazların qiymətinin aşağı düşməsi ilə artıq 2011-ci ildən başlayaraq almaz tərkibli elektron qurğularının istehsalına başlanılacaq.

Yəqin ki, almaz çipləri ilk növbədə kosmik və hərbi mikroelektronikada öz tətbiq sahəsini tapacaqdır.

Fiziklər qızıl füllerenləri sintez etmişlər

ABŞ-da qızıl nanohissəciyindən ibarət və öz formasına görə "futbol topuna" bənzəyən metallik füllerenlər sintez edilmişdir.

Tərkibinə 16 və ya 18 atom daxil olan molekullar çoxbucaqlını xatırladır. Füllerenlər, yəni bir-biri ilə əlaqəli karbon atomlarından ibarət bağlı səthlər 20 ilə yaxındır ki, məlumdur. Onlar daxilində atom yerləşə bilməsi üçün lazım olan ölçüdədirlər. Atomun xassələrinin qəfəsin ölçü və formasından asılı olaraq dəyişdiyi üçün bu göstəricilərdən nanoelektron detalların, məsələn, tranzistorların hazırlanmasında istifadə etmək olar. Buna oxşar quruluşların metallardan hazırlanmasına nail olunmamışdır. Bir çox kompakt metallik nanohissəciklər və ya klasterlər, füllerenlərdən atomların "sıx qablaşması" ilə fərqlənirlər, yəni orada praktiki olaraq boş yer olmur. Kvant hesablamaları göstərdi ki, 30 atomdan ibarət qızıl klasterləri məhz bu cür quruluşa malikdirlər. Lakin bundan az sayda təpələrə malik qızıl klasterləri isə, 60 və 70 təpəli geniş yayılmış C 60 və C 70 füllerenlərindən fərqli olaraq, qızıl atomları diametrinin böyük olması ilə əlaqədar daha həcmli sayılırlar.

Fiziklər suyu otaq temperaturunda buza çevirdilər

Holland alimləri suyun otaq temperaturunda buza çevrilməsi qabiliyyətini aşkar etdilər. Leyden Universitetində mayeni qrafit kristalı ilə volfram iynəsi arasında yerləşdirməklə görmüşlər ki, xüsusi şəraitdə maye sərt kley xassələrinə malik olur. Daha dəqiq təcrübə göstərdi ki, su layında kristallik buz quruluşuna bənzər bərk "nanokörpülər" əmələ gəlir. Belə hər bir "körpünün" yaşama müddətinin çox kiçik (bir neçə saniyə) olmasına baxmayaraq, onların ümumi sayı birinin "sınması", digərinin "yaranması" nəticəsində dəyişməz qalır. Təcrübəni aparən alimlərin fikrincə, bu effektin yaranması suyun öz xassələri ilə yox, onun səthinin quruluşu ilə bağlıdır.

Çox kiçik ölçülü elektron "burun" yaradılmışdır

Berklı Universitetinin alimləri yeni çox kiçik ölçülü elektron qurğu - "elektron burun" yaratmışlar. Qurğu nazik silisium löv-

həsindən ibarətdir. Bu lövhənin köməyi ilə az zaman intervalında qaz qarışıqlarını dəqiq analiz etmək və havadakı bakteriyaları görmək mümkün olur. Siz kiçik ölçülərə malik olan və bir dəqiqə ərzində qazın həm keyfiyyət, həm də kəmiyyət xarakteristikaları haqqında məlumat əldə etmək imkanı yaradan bir laboratoriya təsəvvür edə bilərsinizmi? Bu məhz belədir. "Elektron burunu" istənilən yerdə, istənilən qaz mühitinə salmaqla, onun haqqında geniş məlumat əldə etmək mümkün olur. Adi laboratoriyada qaz haqqında qeyd etdiyimiz məlumatları yalnız bir neçə saatdan sonra almaq mümkündür. Ona görə də bu baxımdan "elektron burunu" daha sərfəlidir.

Bu qurğunun digər tətbiq sahəsi hava ilə daxil olan xəstəliklərin törədicilərinin vaxtında aşkar edilməsində istifadə olunması ola bilər. Kompaniyanın prezidenti qeyd edir ki, bu mini-laboratoriya buna da qadirdir. Bu qurğunun "elektron burunu" adlandırılmasına baxmayaraq, onun təsir prinsipi bioloji iy reseptorlarının funksiyasına çox oxşayır. Havada olan ixtiyari kolekulyar kombinasiya "burunun" 2200 özəyindən birinə düşdükdə, kodlaşdırılır və kompüter tərəfindən identifikasiya edilir. Bizim burunumuzun reseptorları da məhz bunaoxşar şəkildə işləyir: hər bir iy – molekulların müəyyən konfigurasiyası, beynimizə göndərilərək orada analiz (təhlil) olunur.

Bakteriyada reaktiv nanomühərriki aşkar edilmişdir

Konnektikut Universitetinin biofiziki Andrey Dobrının müəyyən etmişdir ki, mikrobakteriyalar (və ya "selikli bakteriya") səth üzərində hərəkət edərək seliyi hüceyrə divarındakı xüsusi ucluqdan buraxır. Əvvəllər belə hesab edilirdi ki, selik sürtünməni azaldır, bakteriya isə naməlum köməkçi mexanizmə görə yerini dəyişə bilər. Burada "reaktiv" hərəkət çox asta gedir: 250 ucluqdan buraxılan maddə mikroorqanizmlərin saniyədə millimetrin yüzdə biri qədər yerdəyişmə etməsinə imkan verir. Bu zaman seliyə özlülük verən xüsusi polisaxaridin polimerləşmə dərəcəsini artırıb-azaltmaqla sürəti tənzimləmək mümkün

olur. Tədqiqatçıların fikrincə, bu prinsip ilə tibbdə və elektronika-da geniş istifadə ediləcək süni nanomühərriklər yaratmaq mümkün olacaq. Hərəkətlərini tənzimləmək mümkün olan bu mikroskopik qurğular dərmanı əvvəlcədən qeyd edilmiş hüceyrə və ya toxumaya, həmçinin, miniatur elektron detallarının hazırlanması üçün əvəzedilməz tapıntıdır.

Yeni nanomaterial yer atmosferini zərərli qarışıqlardan təmizləyəcək

Miçiğan Universitetinin alimləri yeni tip material yaratmışlar ki, onunla zavodların tullantılarından karbon qazını yox etmək mümkündür. Yeni texnologiyaların inkişafı və onların istehsalatə tətbiqi nəticəsində getdikcə karbon qazının faizi atmosferdə çoxalır. Bu isə bildiyimiz kimi, canlı orqanizmlər üçün çox zərərli-dir. Ona görə də alimlər bu istiqamətdə, yəni karbon qazının atmosferdə faizinin (qatılığının) azaldılması istiqamətində aramsız təcrübələr aparırlar. Alınmış yeni material isə, məlum bir çox məsaməli materiallarla müqayisədə daha çox qatılıqda karbon qazını yığmaq qabiliyyətinə malikdir. Bu yeni maddə metal-üzvi quruluşlu karkaslar sinfinə aiddir. Onları həm də "kristallik qubkalar" da adlandırırlar.

Platin nanonaqillərinin diaqnostika və müalicə məqsədi ilə beyinə yeridilməsi

Bir qrup Yapon və Amerika tədqiqatçıları beyini nanotexnologiyaya üsulla tədqiq etmək üsulunu irəli sürmüşlər. Onlar belə hesab edirlər ki, tomoqrafiya, yəni beyinin xaricdən "skanlaşdırılması" – o qədər dəqiq olmayan məlumatlar olduğu üçün, ayrı-ayrı fərdi sinir hüceyrələrinin hərəkətini bu üsulla öyrənmək, onların fikrincə, o qədər də məqsədəuyğun deyil. Bu tədqiqatçılar Journal of Nanoparticle Research-dəki məqalələrində insan saçından 100 və daha artıq dərəcədə nazik olan platin nanonaqillərinin beyinin damarlarına yeridilməsinin effektivliyindən danışırlar.

Kapilyarlar hər bir neyrona məlumatı ötürə bildikləri üçün zəif elektrik impulslarını qeyd etmək imkanına malik sensoru nanoməftilə birləşdirməklə, beynin ixtiyari hissəsinin geniş "fəal xəritəsini" yaratmaq mümkün olar.

Adi kateterlə nanonaqıl "yumağını" arteriya vasitəsilə beyinə çatdırırlar və qanın axarı bu nanonaqıl yumağını açaraq, onu lazım olan kapilyara aparır. Nyu-York tibb məktəbinin əməkdaşı Rudolfo Linas Tokiya Universitetinin əməkdaşı Masayuki Nakao sinir toxumaları ilə buna bənzər ilk təcrübəni müvəffəqiyyətlə apara bilmişlər.

Alimlərin, bu üsulun müəyyən etik problemlərlə bağlı olduğunu etiraf etmələrinə baxmayaraq, onlar nanonaqıllərin beyinə yeridilməsi ilə əldə edilən nəticələrin də vacibliyini xüsusi vurğulayırlar. Tədqiqatçıların biri söyləyir ki, platin nanonaqılləri siqnalları hər 2 tərəfə ötürmək imkanına malik olduqları üçün, burada həm diaqnostikadan, həm də terapiyadan söhbət gedə bilər.

Qeyd etmək yerinə düşər ki, bir müddət bundan əvvəl Vandervult Universitetinin neyrofizioloqları görmə informasiyasını birbaşa müvəffəqiyyətlə hesablaya bildikləri haqqında məlumat vermişlər. Bu yeni üsul yəqin ki, düşüncə tərzi mexanizmi haqqında daha dəqiq və geniş məlumat əldə etməyə kömək edəcək.

ӘДӘБИҮҮАТ

1. **Кобаяси Н.** Введение в нанотехнологии. М., Бином. 2005, 134с.
2. **Пул Ч., Оуенс Ф.** Нанотехнологии. М.: Техносфера 2004, 327с.
3. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005, 410с.
4. **Андреевский Р.Г., Рагуля А.В.** Наноструктурные материалы М.: Академия, 2005, 179с.
5. **Суздаев И.П.** Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: 2006, 592с.
6. **Стадник А.Д., Кирик Г.В.** Полимерные композиты и нанокомпозиты в магнитных полях. Сумы, 2005, 231с.
7. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / *под ред. Роко М.К. и др.* М.: 2002, 291с.
8. **Миронов В.** Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004, 144с.
9. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника / *под ред. Мальцева П.П.* М.: Техносфера, 2006, 152с.
10. **Неволин В.** Зондовые нанотехнологии в электронике М.: Техносфера, 2005, 152 с.
11. **Сергеев Г.Б.** Нанохимия. М.: Изд. МГУ, 2003, 285с.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz	3
I Fəsil. Nanotexnologiyaya giriş	6
1.1. Nanotexnologiya nədir, nanotexnologiya necə yaranıb və nanotexnologiyanın praktiki tətbiqləri	6
1.2. Nanotexnologiyanın inkişaf xronologiyası, imkanları və quruluşları	11
II Fəsil. Bərk cisimlər fizikasına giriş	17
2.1. Atomar quruluş haqqında məlumat	17
2.2. Dielektriklər, yarımqeçiricilər və keçiricilərdə enerji səviyyələrinin quruluşları	25
2.3. Lokallaşmış hissəciklər və kvazihissəciklər	31
III fəsil. Ölçmə üsulları	37
3.1. Kristalloqrafiya və nanohissəciklərin ölçülərinin təyini	37
3.2. Mikroskoplar	45
3.3. Spektroskopiya	54
IV Fəsil. Fərdi nanohissəciklərin xassələri	66
4.1. Metal nanoklasterlər	67
4.2. Yarımqeçirici nanohissəciklər	81
4.3. Təsirsiz qazların atom klasterləri və molekulyar klasterlər	86
4.4. Sintez üsulları	90
V fəsil. Karbon nanoquruluşları	95
5.1 Karbon molekulları	95
5.2 Karbon klasterləri	98
5.3. Karbon nanoboruları	106

5.4 Karbon nanoborularinin tətbiqləri117

VI fəsil. Nanoquruluşlarda ferromaqnetizm123

6.1. Ferromaqnetizmin əsasları123

6.2. Nanomaqnitlərin dinamikası128

6.3. Nanoölçülü maqnit hissəcikləri131

6.4. Nanokarbon ferromaqnitləri133

6.5. Qiçant maqnit müqaviməti136

6.6. Ferromaqnit mayeləri137

VII fəsil. Kvant çuxurları, naqilləri və nöqtələri144

7.1 Giriş144

7.2 Kvant nanoquruluşların hazırlanması145

7.3 Nanoobyektlərin ölçülərindən asılı effektlər146

7.4 Fermi-qaz və halın sıxlığı151

7.5 Potensial çuxurlar155

7.6 Hal sıxlığından asılı olan xassələr158

7.7 Eksitonlar158

7.8 İnfraqırmızı detektorlar160

7.9 Kvant nöqtələrində lazerlər161

VIII fəsil. Nanohissəciklərin kimyəvi üsullarla

alınması və stabilləşdirilməsi163

8.1 Giriş163

8.2 Kimyəvi reduksiya164

8.3 Foto- və radiasiya üsulu ilə kimyəvi reduksiya168

8.4 Kriokimyəvi sintez172

8.5 Plazmokimyəvi sintez180

8.6 Fiziki üsullar181

8.7 Müxtəlif formalı hissəciklər182

IX fəsil. Üzvi birləşmələr və polimerlər184

9.1 Üzvi birləşmələr184

9.2 Polimerlər186

X fəsil. Bioloji materiallar	191
10.1. Giriş	191
10.2. Bioloji quruluş materialları	192
10.3. Nuklein turşuları	200
10.4. Bioloji nanoquruluşlar	207
10.5. Nanotexnologiyadan tibbdə istifadə edilməsi	214
10.6. Gen mühendisliyi	216
Nanotexnologiyanın "möcüzələri"	
<i>(əlavə oxu materialları)</i>	220
Ədəbiyyat	228
Mündəricat	229

Abel Məmmədəli oğlu Məhərrəmov
Məhəmmədəli Əhməd oğlu Ramazanov
Lalə İslam qızı Vəliyeva

NANOTEKNOLOGİYA

Ali məktəblər üçün dərslik

Nəşriyyatın direktoru
Mətbəənin direktoru
Kompüter dizaynı

E.A. Əliyev
S.O. Mustafayev
V.F. Nağıyev

Yığılmağa verilib 04.02.2007. Çapa imzalanıb 13.03.2007.
Formatı 60x90 ¹/₁₆. F.ç.v. 14,5. Ş.ç.v. 14,5. Ofset çapı.
Sifariş №133. Sayı 1000 nüsxə.

“Çaşıoğlu” mətbəəsi
Bakı ş., M.Müşfiq küç., 2a.
Tel. 447-49-71