

M Ü H A Z İ R Ə – 9 və 10

Nano obyektlərin (quruluşların, və ya zərrəciklərin) xassələri

Nanoobyektlərin qeyri-adi xassələrinin formalaşmasında bir çox faktorlar mühüm rol oynayır ki, bunlardan bir neçəsinin adlarını xüsusi qeyd etmək istərdim:

1. Nanoobyektlərin elektron quruluşu;
2. Nanoobyektlərin həndəsi quruluşu;
3. Fluktuasiyalar.

Bu faktorlar içərisində birinci yerdə nanoquruluşların elektron quruluşu durur.

1. Nanoobyektlərin elektron quruluşu

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunub ki, nanoquruluşların unikalığı (qeyri-adi xassələr biruzə verməsi) ilk növbədə onların səthinin və həcmnin elektron quruluşundan asılıdır. Nanoquruluşların elektron quruluşunu adi ölçmələrlə müəyyən etmək mümkün olmadığı üçün, alınan nəticələr həyəcanlanma enerjisinin qiyməti, rentgen və optik spektrlər, NMR və EPR spektrləri əsasında formalaşır. Bunun üçün hər bir fakt ayrılıqda təhlil edilərək, ümumi nəticə əldə olunur. Lakin bəzi hallarda bu nəticə belə elektron quruluşu haqqında real məlumat vermir. Nanozərrəciklər haqqında ən dolğun məlumatı kvant-mexaniki hesablamalardan almaq mümkündür. Nanozərrəciklərin elektron quruluşu o zaman xassələrə öz təsirini göstərir ki, sərbəst yükdaşıyıcıların lokallaşma oblastının ölçüləri de-Broyl dalğa uzunluğu tərtibində olsun:

$$\lambda_B \approx h / \sqrt{2m \cdot E}$$

λ_B - de-Broyl dalğa uzunluğu, h -Plank sabiti, m -elektronun effektiv kütləsi, E -daşıyıcı enerjidir.

Metal nanozərrəcikləri üçün $\lambda_B \sim 0.1 \div 1$ nm, yarımkəçirici nanozərrəciklər üçün isə $\sim 0.1 \div 100$ nm tərtibindədir.

Molekulyar və Van-der-Vaals kristalları üçün elektron xassələri zərrəciyin ölçülərindən zəif asılıdır, çünki onların molekullararası qarşılıqlı təsir enerjiləri atomlararası qarşılıqlı təsirlər vasitəsilə formalaşır.

Klaster zərrəciklərinin elektron nəzəriyyəsi isə hal-hazırda inkişaf mərhələsindədir. Bir çox nəzəri işlərdə xassələrin, klasterə daxil olan atomların təbiətindən və sayından asılılığı “jele” modeli ilə izah edilir.

Bu modelə əsasən N zərrəcikdən ibarət klaster kvaziasılı olmayan 2 alt sistemlər kimi qəbul edilir: valent elektronlar sistemi və müsbət yüklü ionlar sistemi. Burada klaster, atom kimi, 3 kvant ədədi (radial, orbital və maqnit) ilə müəyyən edilən diskret səviyyələrin varlığı ilə xarakterizə olunur.

Klasterə əlavə atom birləşdikdə o, sistemə əlavə valent elektronu gətirmiş olur ki, bu da klasterin enerji səviyyələrini doldurur. Xarici səviyyə tam dolduğu halda atomlararası rabitə enerjisi artır və klasterin quruluşu stabilləşir, yəni o dayanıqlı olur. Klasterdə atomların bu cür sayı “**elektron sehirlə ədədləri**” adlanır.

Bu elektron sehirli ədədlər müxtəlif atomlardan ibarət klasterlərdə müxtəlif ədədlər sırası ilə xarakterizə olunur. Məsələn, **Na** klasterləri üçün elektron sehirli ədədlər **3, 9, 20, 36, 61**-dən ibarətdir.

Əgər klasterdə atomların sayı elektron sehirli ədədlərinə uyğundursa, onda bu klasteri amorf halda almaq ehtimalı çoxdur.

Daha dəqiq tədqiqatlar göstərdi ki, elektron quruluşda elektronlararası və mübadilə qarşılıqlı təsirləri xüsusi rol oynayır.

Bundan başqa, klasterlərin elektron xassələrinə müəyyən payı $k_B T$ istilik enerjisinin üzərinə düşür. Çünki bu cür sistemlərdə qadağan olunmuş zona mövcuddur. Əgər $k_B T$ enerjisi elektronu yuxarı səviyyələrə ötürməyə kifayət edirsə, bu cür klaster yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olur. Daha böyük qadağan olunmuş zona halında elektrik keçiriciliyi aşağı düşür.

Zərrəciyin elektron quruluşuna, onun formasının da təsiri çoxdur. Belə ki, forma atomların yerləşməsinin qeyri-ekvivalentliyini və elektronların lokallaşma ölçülərini¹ müəyyən edir.

2. Nanoobyektlərin həndəsi quruluşu

Nanoquruluşların xassələrinin formalaşmasında digər faktor həndəsi quruluşla bağlıdır. Nanodispers zərrəcikləri həndəsi quruluşu zərrəciyin təbiəti, ölçüsü, atomların sayı, atomlararası və ətraf mühitlə qarşılıqlı təsirlərin xarakteri ilə müəyyən olunur.

Atomlar birləşərək nanozərrəcik əmələ gətirdikdə elektron və nüvələrin qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisinin qiyməti aşağı düşür. Bu enerjinin minimal qiyməti, ancaq atomların müəyyən fəza düzümündən - yerləşməsindən asılıdır ki, buna da konformasiya deyilir. Bu o deməkdir ki, nanoquruluşun stabilliyini (dayanıqlılığını) enerjinin minimal qiymətinə uyğun gələn konformasiya təmin edir. Bu konformasiya halında nanozərrəcikəki atomlar elə vəziyyət almağa çalışır ki, maksimum həcm minimal səthdə yerləşsin (yəni sıx qablanma baş versin). Bu vəziyyətə uyğun gələn atomlar sayı **quruluş (həndəsi) sehirli ədədləri** adlanır. Yan səthlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəs quruluşu üçün sehirli ədədlər aşağıdakı düsturları təyin edilir:

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

Burada N - həndəsi (quruluş) sehirli ədədlər adlanır (yəni zərrəcikdə olan atomların minimal səthi tutan sayını göstərir), n -atom laylarının sayıdır.

Bu cür qəfəsdə səthi atomların sayı

$$N_{səth} = 10n^2 - 20n + 12$$

düsturu ilə, nanozərrəciyin diametri isə $D(2n - 1)d$ düsturu ilə hesablanır. Burada d -yaxın qonşuların mərkəzləri arasındakı məsafə olub, $d = a\sqrt{2}$ -yə bərabərdir, a - isə qəfəs sabitidir.

¹ Lokallaşma ölçüləri dedikdə, elektronların sərbəst yerdəyişmə edə bilmədikləri kiçik ölçülü oblast başa düşülür.

Klasterlər üçün ən dayanıqlı quruluş **ikosaedrik** quruluş hesab olunur. İkosaedrik qablanmış quruluşlarda atomların sayı 300-dən çox olmur. Bu cür quruluşda atomların ümumi sayı

$$N = 10 \sum_{i=1}^L n_i^2 + (2L + 1),$$

hər bir laydakı atomların sayı isə

$$N_n = 10n^2 + 2$$

düstürü ilə hesablanır (burada L atom laylarını, n - layın nömrəsini göstərir).

İkosaedrik qablanmış quruluşda ilk sehirlə ədədin 13 olması fikri ilk dəfə öz dövründə Nyuton tərəfindən söylənilməsinə baxmayaraq, bu öz təsdiqini yalnız 20-ci əsrdə tapdı.

Bu o deməkdir ki, I layda mərkəzdə yerləşən atom 12 atomla əhatə olunarsa, ilk sehirlə ədəd $N(s)=13$ olacaq. II layda $N_2=10 \cdot 2^2 + 2 = 42$ atom varsa, bu klasterə uyğun sehirlə ədədlər 13 və $N(s)=42+13=55$ olacaq. III layda $N_3=92$ atom varsa, bu klaster isə 13, 55 və $N(s)=92+55=147$ sehirlə ədədlər sırasından ibarət olacaq.

Çox az hallarda **dodekaedr** quruluşlu klasterlərə də rast gəlmək olur ki, onlara uyğun sehirlə ədədlər arıcılılığı 7, **29**, **66**, **118** və s. kimidir.

Kiçik klasterlər üçün quruluş sehirlə ədədlər uyğun gəlməyə də bilər. Bu isə onunla izah edilir ki, bu cür sistemlərdə dayanıqlılıq (stabilitet) ancaq elektron quruluşu ilə müəyyən olunur və burada elektron sehirlə ədədlərindən söhbət gedə bilər.

Ölçüləri 10 nm-dən yüksək olmayan nanozərrəciklərdə quruluş və faza ölçü effektləri də biruzə olunur. Buna səbəb odur ki, makroskopik materialdan fərqli olaraq, nanozərrəciklərdə səthi atomların həcmi atomlara təsiri daha çox olur.

Quruluş ölçü effekti qəfəsin parametrlərinin atomların sayından asılılığı ilə müəyyən edilir. Belə ki, səth yaxınlığında 5-6 atomdan ibarət müstəvilərdə müstəvilərarası məsafə kristalın həcmi ilə müqayisədə daha kiçik ölçülərə ($\sim 1 \dots 3$ nm) malik olduğu üçün quruluş ölçü effektinin rolu danılmazdır.

Faza ölçü effekti isə nanozərrəciyin ölçüsü kiçildikcə onda yüksək temperaturlu fazaların olma ehtimliliyi ilə bağlıdır.

Daha yüksək tərtibli zərrəciklər üçün hər 2 ölçü effekti öz mahiyyətini itirir.

3. Fluktuasiyalar (əsas vəziyyətdən kənara çıxmalar)

Qeyd etdiyimiz kimi, nanozərrəciklərin xassələri səthi atomlardan asılıdır. Çünki nanozərrəciyin səthində yerləşən çoxlu sayda atomlar, həcmdəki atomlarla müqayisədə, öz qonşuları ilə daha zəif bağlıdırlar, (yəni onlar daha sərbəstdirlər). Ona görə də bu atomlar öz tarazlıq vəziyyətlərindən daha çox kənara çıxmalara məruz qalırlar. Bu isə zərrəciyin həndəsəsinin dəyişməsinə gətirib çıxarır.

Rəqsi enerjinin bir atomdan digərinə ötürülməsi səthin özünəməxsus dalğa ilə əhatə olunması ilə nəticələnir. Nanozərrəciyin bükülməsi zamanı, əgər dalğanın rəqs periodu bu dalğanı özü ilə qapaya bilirsə, onda sistem qeyri-adi rezonans hesabına dayanıqlı olur. Rezonans olmadıqda isə nanozərrəcik ya özünə atom birləşdirir, ya da özündən atom verir. Bu da öz növbəsində, defektlərin yaranmasına gətirir, və ya bəzi hallarda onun kiçik fraqmentlərə bölünməsinə səbəb olur.

Çoxkomponentli materialda quruluş və tərkib fluktuasiyaları daha çox hiss olunduğu üçün, onların tərkibini dəyişən üsullar həmişə effektiv hesab olunmur.

4. Mexaniki xassələr

Bildiyimiz kimi, nanomateriallar və nanokompozitlər qeyri-adi mexaniki xassələrə malikdirlər. Mexaniki xarakteristikalara bərklik, möhkəmlik, sərtlik, plastiklik, kövrəklik, elastiklik və son illər dəbdə olan yeni termin – materialın yorğunluq, və ya qocalıq parametrləri aiddir. Nanomateriallarda bu göstəricilər birbaşa onların quruluşundan və onlarda mövcud olan defektlərdən asılıdır. **Defektlər** dedikdə nanomaterial və nanokompozitin zərrəcikləri arasındakı sərhəddə yaranan mikroçatlar və bu çatlar arasında mövcud olan mikroboşluqlar başa düşülür.

Məlumdur ki, bəzi nanoborularda və ipşəkili kristallarda praktik olaraq defektlər olmur. Ona görə də bu quruluşlar daha yüksək mexaniki xassələrə malik olurlar. Lakin bir çox nanozərrəciklər ideal quruluşa malik olmadıqları üçün, onlarda müxtəlif növ defektlərin olma ehtimalları çoxdur. Bizə məlum bəzi defektlərin olma ehtimalları çoxdur. Bizə məlm bəzi defektləri (0D-düyünlərarası atomlar, 1D-dislokasiyalar, 2D-ayırılma sərhədləri və 3D-məsamələr) nəzərdən keçirək:

0D: nanoquruluşlarda zərrəciklərin ölçülərinin kiçik olması ilə əlaqədar, 0-ölçülü defektlərin olması az ehtimallıdır. Çnki düyünlər arasına atomların yerləşməsi, və ya girməsi böyük enerji sərfi ilə bağlıdır.

1D: bildiyimiz kimi, plastik deformasiyalar dislokasiyaların² hərəkəti ilə bağlıdır. Dislokasiyaların hərəkəti isə, öz növbəsində, defektlərin yaranmasına səbəb ola bilər. Lakin zərrəciklərin bəzi ölçülərində dislokasiyalar sərhəddə “itələnilib çıxarıldıqları” üçün həcmdə 1D defektlərinin yaranma ehtimalı az olur.

Dislokasiyalar qeyri-tarazlıq defektləri olduğu üçün, onların varlığı 2 faktorla – deformasiyaya uğramış bərk cisimdə yaranan və dislokasiyaları səthə çıxaran qüvvələr ilə, və dislokasiyaların hərəkətini tormazlayan elastiki qüvvələrlə müəyyən edilir. Zərrəciklərin ölçüləri kiçildikcə, dislokasiyaların hərəkətinin qarşısını alan qüvvə azalır, və nəticədə ölçülərin müəyyən bir qiymətində dislokasiyalar konformasiya qüvvələri hesabına səthə itələnilirlər. Bu zaman sürtünmə qüvvəsi zərrəciklərin ölçülərindən aşağıdakı kimi asılı olur:

$$\sigma \sim \frac{\theta G b}{l}$$

Burada σ - qəfəsin sürtünmə qüvvəsi, θ - dislokasiyadan asılı sabit, G – yerdəyişmə modulu, b – Bürgers vektoru³, l – kristalın xarakterik ölçüləridir. Bu tənlikdə l ilə σ -nın yerini dəyişməklə zərrəciklərin hansı ölçülərində bu defektlərin olma ehtimalının aşağı düşdüyünü müəyyən etmək olar.

² Dislokasiya kristal atom qəfəsinin xətti defektinə deyilir.

³ Bürgers vektoru dislokasiya ətrafında kristal qəfəsin əyintilərini (defektlərini) göstərən kəmiyyət xarakteristikasıdır.

2D: nanozərrəciklər yüksək nisbi səth ilə, nanostrukturlaşmış⁴ materiallar isə dənələrarası sərhədlə xarakterizə olunduqları üçün, 2-ölçülü defektlərin mexaniki xassələrə təsiri güclüdür. Çünki müəyyən şəraitdə, yüksək səthi enerji hesabına daha iri dənələr yaranar ki, bu da materialın kristallaşmasını dəyişə bilər, yəni başqa formada kristallaşmasına baş verə bilər. Ona görə də 2D defektlərinin əksəriyyəti dənələrin böyümə xarakterindən və materialın alınma şəraitindən birbaşa asılıdır. Hal-hazırda bu defektlərin fizikası öyrənilmə mərhələsindədir və bu istiqamətdə tədqiqatlar davam edir.

3D: nanosrtukturlaşmış materialların sıxlığının ölçülməsi nəticəsində onlarda boşluqların- məsamələrin varlığı faktı ortaya çıxdı ki, bunun yaranması tədqiqatçılar tərəfindən üçtərəfli birləşmə oblastlarının varlığı ilə və dənələrarası sərhəddin kiçik sıxlığa malik olması ilə izah olunur. Boşluqların - məsamələrin mexaniki xassələrə təsiri geniş şəkildə tədqiq olunduğu üçün, bu haqda daha ətraflı məlumat vermək istərdim.

Ümumi halda, nanozərrəciklər daxilində sanki rəqabət gedir: bir tərəfdən yüksək daxili enerjili qeyri-tarazlıq vəziyyətində olan zərrəcik defektlər əmələ gətirməklə öz artıq enerjisindən azad olmağa çalışır; digər tərəfdən, zərrəciyin ölçüsünün kiçilməsi ilə səthi gərilmənin rolu artır ki (1 nm ölçülü zərrəciyin səthindəki əlavə təzyiq 109 Pa-a bərabər olur) bu da nanozərrəciyi defekt yaratmağa, və ya yaratmamağa sövq edir.

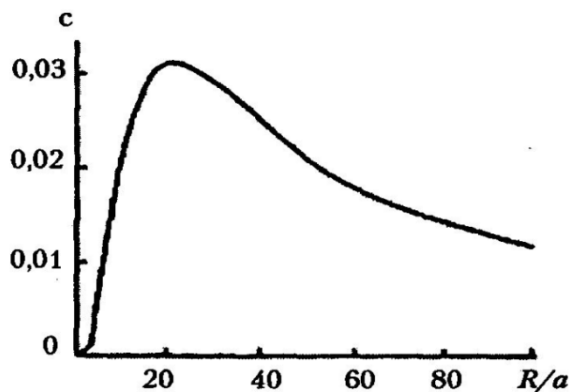
Qibbs-Tomson bərabərliyindən istifadə etməklə nanozərrəcikdəki defektlərin c konsentrasiyasını qiymətləndirmək olar:

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{2\sigma V}{Rk_B T}\right)$$

Burada R -nanozərrəciyin radiusu, σ -səthi gərilmə, V -defektin həcmi (atom həcmi), k_B -Bolsman sabiti, T -mütləq temperatur, c_0 -defektlərin ilkin konsentrasiyası olub, aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$c_0 = \frac{\alpha(3R^2 - 3\alpha R + \alpha^2)}{R^3}$$

Burada a – səthdəki layın qalınlığıdır. Bu tənliklərdən istifadə etməklə, defektlərin konsentrasiyasının R/a parametrindən asılılıq qrafikini qurmaq olar.



Qrafikdəki maksimum 10-50 nm ölçüyə uyğundur. 10 nm-dən kiçik ölçülərdə defektlərin konsentrasiyası kəskin azalır. Bu nəticə təcrübələrdə də öz təsdiqini tapır.

Qeyd etmək lazımdır ki, Qibbs-Tomson bərabərliyini nanodünyaya tətbiq etmək o qədər də doğru hesab olunmur. Lakin daha mürəkkəb bərabərliklərdən istifadə etdikdə də eyni nəticələri almaq olar. Defektlərin konsentrasiyası

⁴ Nanostrukturlaşma, periodik olaraq müxtəlif nanoölçülü materiallardan ibarət layların təkrarlanması deməkdir

nanozərrəciklərin yalnız exaniki xassələrini deyil, həm də optiki və elektrik xassələrini də dəyişə bilər. Məsələn, nanotozlarda mövcud olan oksigen boşluqları elektronları tuturlar.

Nanoquruluşlu materialların mexaniki xassələri içərisində ən çox öyrəniləni mikromöhkəmlik xarakteristikasıdır. Materialın mikromöhkəmliyi isə materialın təşkil olunduğu dənələrin (zərrəciklərin) ölçülərindən asılıdır. Belə ki, polikristallarda dənələrin ölçülərinin kiçilməsi onun möhkəmliyinin artmasına gətirir. Materialın özünü bu cür aparması Xoll-Petça düsturu ilə çox gözəl təsvir edilir. Xoll-Petça qanununa əsasən, materialın möhkəmliyi onun σ_a axıcılığı ilə müəyyən edilir ki, o da öz növbəsində dənələrin d ölçüsündən aşağıdakı kimi asılıdır:

$$\sigma_a = \sigma_0 + k_a d^{-\frac{1}{2}}$$

Burada σ_0 – zərrəcikdə plastikliyi tormozlayan daxili gərdinlik, k_0 isə mütənasiblik əmsəlidir.

Əgər nümunənin temperaturu onun ərimə temperaturunun yarısına bərabərdirsə ($T < 0,5T_{\text{er}}$), onda H_0 mikromöhkəmliyini Vikkersə görə $H_0 \approx 3\sigma_0$ empirik tənliyinə əsasən təyin etmək olar. Onda Xoll-Petça tənliyi

$$H_V \approx H_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

şəklə düşər. Burada H_V materialın, H_0 isə dənələrin möhkəmliyidir. Birinci tənlikdən aydın olur ki, dənələrin ölçüləri kiçildikcə nümunənin mikromöhkəmliyi artır.

Nanomaterialların mikromöhkəmliyinə termik emal o qədər də təsir etmir. Belə ki, metallik nanozərrəcikli materialların qızdırılması daxili gərginliyin götürülməsinə, dənələrin böyüməsinə, dislokasiya sıxlığının azalmasına (yəni iridənəli hala dönməyən keçid nəzərdə tutulur) və möhkəmliyin 2-3 dəfə azalmasına səbəb olur. Nanokeramik materiallar (məsələn, 10 nm ölçülü MgO zərrəciyi) 600°S kimi öz mikromöhkəmliyini praktik olaraq dəyişmir, yüksək temperaturlarda isə mikromöhkəmlik 30%-ə qədər artır.

Nanostrukturlaşmada materialın möhkəmliyi artır.

Qeyd etmək lazımdır ki, nanomaterialların mexaniki xarakteristikaları ölçülərkən defektlərin varlığı, qarışıqlarda həcm və sətharası qalıq gərginliyi, teksturanın xüsusiyyətləri, səthin qeyri-ideallığı, materialın alınma üsulu, və həmçinin, məsaməlilik də mütləq surətdə nəzərə alınmalıdır.

Məsaməliyin mikromöhkəmliyə təsiri aşağıdakı empirik tənliklə müəyyən edilə bilər:

$$H_V = H_{V0}(1 - \alpha P)$$

H_{V0} – məsamələri olmayan nümunənin mikromöhkəmliyi, α -empirik əmsal, P -məsaməliləkdir.

Yadda saxlamaq lazımdır ki, bu tənlik yalnız məsaməliyin çox kiçik intervallarında özünü doğruldur.

Tədqiqatlar nəticəsində o da məlum olub ki, nanosistemlərdə zərrəciyin ölçüsü kiçildikcə Yunq modulunun qıtməti də kiçilir, yəni material daha elastik olur.

Nanomaterial qızdırıldıqda isə elastiklik modulu həm arta bilər (ayrılma sərhədlərində mövcud olan nöqtəvi defektlər vasitəsilə dislokasiyanın möhkəmlənməsi hesabına), həm də azala bilər (dənələrin böyüməsi və məsamələrin əmələ gəlməsi hesabına).

Bir çox həcmli nanoquruluşlu materiallar həm kövrəkdirlər, həm də çox da yüksək olmayan plastiklik biruzə verirlər. Məsələn, adi iridənəli polikristallik mis plastikdir və 60%-ə qədər uzana bilər. Misin kompaktlanmış nümunəsində dənələrin ölçüləri 30 nm-dən kiçik olduqda, uzanma 5%-dən çox olur. Nanokristallik misdən ibarət kompakt quruluşda plastikliyin az olması yüksək daxili gərginliklə, defektlərlə və məsamələrlə izah edilə bilər.

Karbon Nanoborusunun mexaniki xassələri. Karbon atomları arasındakı kovalent rabitə çox möhkəm olduğu üçün karbon quruluşları əsasında yaranmış karbon ipləri də (karbin quruluşları və KNB) çox möhkəm olurlar. Hesablanmışdır ki, karbon quruluşlarından yaradılmış tros vasitəsilə sputnikdən Yerə kimi lifti hərəkət etdirmək olar və bu tros öz ağırlığı nəticəsində parçalanmaz.

Karbon nanoboruları üçün ox istiqamətində Yunq modulunun qiyməti 1,25 TPa-a bərabərdir. Dartılmaya davamlılıq həddü isə, yəni parçalanma həddi 62 QPa-dır ki, bu da yüksək keyfiyyətli poladla müqayisədə 50-60 dəfə çoxdur.

Müqayisə üçün nanotozları və nanokompozitləri göstərək. Nanotozların möhkəmliyi 100 QPa-a qədər çata bilər. Nanokompozitlərin isə möhkəmliyi həcmli nümunələrlə müqayisədə 2-7 dəfə çox olur. Bəzi nanoquruluşlar, məsələn, nanoölçülü nikel, qeyri-adi yüksək plastiklik xassələri biruzə verirlər.

Ən güclü mexaniki xassələrə çoxlaylı KNB-ı malikdir. Bu KNB-un daxilindəki layı və ya digər borunu asanlıqla önə və arxaya hərəkət etdirmək olur. Meydana çıxan teleskopik qüvvələr (bura Van-der-Vaals, statistik və dinamik sürtünmə qüvvələri daxildir) dönəndilər. Hesablamalar nəticəsində müəyyən olunub ki, sürtünmə qüvvələrinin qiyməti çox kiçik olub, 10^{-14} N/atom-a bərabərdir və bu qiymət dəyişməzdir.

KNB-nun mexaniki xassələri elektrik xassələrindən birbaşa asılıdır. Belə ki, daxili silindri xarici silindrə nəzərən hərəkət etdirdikdə sistemin tam müqaviməti eksponensial qanuna uyğun aşağıdakı kimi dəyişir:

$$R=R_0 \exp(X/L_0)$$

L_0 - borunun xassələrindən asılı xarakteristik uzunluq, R_0 - boruların bir-birinin içərisinə tam girdiyi zaman müqaviməti. X - isə hərəkət zamanı yerdəyişmənin koordinatıdır.

5. Termik xassələr və termodinamika

Əksər nanomateriallar (supramolekulyar quruluşlardan başqa) təbiət etibarını ilə metastabilirlər, yəni temperaturun təsiri altında onlarda aşağıdakı proseslər baş verir:

- 1) Rekrystallaşma⁵,
- 2) Seqreqasiya⁶,
- 3) Homogenizasiya⁷,
- 4) Relaksasiya⁸,
- 5) Faza keçidləri,
- 6) Köhnə fazaların parçalanması,
- 7) Yeni fazaların yaranması,
- 8) Amorflaşma,
- 9) Birləşmə,
- 10) Nanokapilyarların üzə çıxması.

Əvvəlki mühazirələrimizdə dəfələrlə qeyd etmişdik ki, zərrəciyin ölçüsünün kiçilməsi ilə nisbi səth artır. Bu da, öz növbəsində, nanozərrəciyin səthi enerjisinin sərbəst enerjiyə (və ya ümumi enerjiyə) verdiyi payın artmasına gətirib çıxarır:

$$E_{sərb} = E_h + E_s = E_h + \sigma \cdot S$$

Burada E_h -həcmi pay, E_s -səthi enerji, σ -səthi gərilmə, S -səthin nisbi sahəsidir.

Səthi enerjinin rolunu tədqiqatçılar belə izah edirlər: nanozərrəciyin ölçüsünün kiçilməsi ilə termodinamik funksiyalar qeyri-additiv olur və termodinamik kəmiyyətlərdə ölçü effektləri meydana çıxır; bu da, əsasən, termodinamik şəraitdə faza keçidlərinə daha çox təsir göstərir.

Müəyyən olunub ki, nanozərrəciklərdə, onun makro ölçülü nümunəsində olmayan fazaların meydana gəlmə ehtimalı böyükdür. Məsələn, Fe, Cr, Cd, Se zərrəciklərinin ölçüləri kiçildikcə onlar amorf hala keçirlər. Yeni fazanın əmələ gəlməsi o zaman mümkündür ki, bu fazanın səthi gərilməsi, həcmli nümunə ilə müqayisədə kiçik olsun. Belə ki, 300 atomdan çox olmayan ikosaedrik quruluşa malik kiçik klasterlərin enerjisi kubik yan səthlərə mərkəzləşmiş quruluşun enerjisindən ~ 5-17% kiçikdir.

Termodinamik ölçü effektlərinin bu növü onunla bağlıdır ki, zərrəciyin ölçüsü kiçildikcə nanozərrəciyin səthi enerjisini dəf etmək üçün, faza keçidlərinin təzyiqi artır.

Digər termodinamik ölçü effekti isə onunla xarakterizə olunur ki, nanozərrəciyin ölçülərinin kiçilməsi ilə temperaturun kiçilməsi baş verir.

Ədəbiyyatda ərimə temperaturunun zərrəciyin ölçülərindən asılılığını ifadə edən bir çox tənliklər irəli sürülür. Bunlardan ən sadəsi Qibbs-Tomson bərabərliyidir (bu tənlik haqqında biz əvvəlki mühazirəmizdə məlumat vermişdik):

$$T_{er}(r) = T_{er}(\infty) \left(1 - \frac{2v_b - m}{\Delta H_{er} \rho_b r} \right)$$

⁵ Rekrystallaşma eyni fazada hər hansı kristallik dənələr hesabına digərlərinin yaranma və böyüməsi prosesidir; T-nin artması ilə bu proses eksponensial artır; bu proses quruluş defektlərini də aradan götürür

⁶ *segregacio* — ayrılma deməkdir; bircins olmayan mühitin fiziki halının dəyişməsi prosesidir

⁷ homogen bircins mənasını verir. Homogenizasiya isə bircins quruluşun yaradılması deməkdir.

⁸ Relaksasiya çoxlu sayda zərrəcikdən ibarət sistemdə termodinamik tarazlığın yaradılması prosesidir

Burada $T_{er}(r)$ - r radiuslu nanozərrəcikdən ibarət nano obyektin ərimə temperaturu, $T_{er}(\infty)$ - adi metalın (həcmli fazada) ərimə temperaturu, σ_{b-m} - maye və bərk faza arasında səhti gərilmə, ΔH_{er} - xüsusi ərimə istiliyi, ρ_b - bərk cismin sıxlığıdır.

Tədqiqatlar nəticəsində həm də müəyyən olunub ki, nanokristallik materialların termik genişlənmə əmsala da, istilik tutumu kimi, zərrəciklərin ölçüsünün kiçilməsi ilə təqribən 2 dəfə artır. Belə ki, nanokristallik misin termik genişlənmə əmsalı $\alpha=31 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, iridənəli zərrəciklər üçün isə bu qiymət $\alpha=16 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ -yə bərabərdir.

Nanokristallik materialın termik genişlənmə əmsalı α_{nm} -in kristallitlərin ölçülərindən asılılığı aşağıdakı tənliklə hesablanı bilər:

$$\alpha_{nm} = \alpha_{sərh} f_{sərh} + (1 - f_{sərh})$$

Burada α_{nm} , $\alpha_{sərh}$ – uyğun olaraq, nanokristalların və ayrılma sərhəddinin termik genişlənmə əmsalları, $f_{sərh} = c / d$ – ayrılma sərhəddinin həcmi payı, c – sabit əmsaldır.

Zərrəciklərin ölçüsünün kiçilməsi ilə qeyd etdiyimiz termodinamik ölçü effektləri ilə yanaşı, aşağıdakı digər ölçü effektləri də meydana gəlir:

- nanomaterialların rekristallaşması nəticəsində həcmli polikristallik nümunə ilə müqayisədə, daha çox istilik ayrılır;
- faza dəyişmələri kiçik temperaturalarda baş verir; bəzi hallarda isə (məsələn, polimorf halında) faza keçidləri ümumiyyətlə baş vermir;
- ərimə zamanı entalpiya artır, entropiya isə azalır.

6. Maqnit xassələri

Bilirik ki, maqnit xassələrinə görə bütün makro cisimlər aşağıdakı qruplara bölünürlər:

1. **Ferromaqnetiklər;**
2. **Ferrimaqnetiklər;**
3. **Antiferromaqnetiklər;**
4. **Diamaqnetiklər;**
5. **Paramaqnetiklər.**

Bildiyimiz kimi, maqnit momentləri müxtəlif istiqamətə yönəlmiş üçün, tam maqnit momenti sıfıra bərabər olan maddələr **paramaqnit** maddələr, maqnit momentləri sahə istiqamətində yönələn və tam maqnit momenti sıfırdan fərqli olan maddələr **ferromaqnit** maddələr adlanır. Ona görə də bu maddə və ya kristal maqnit momentinə malik olur və ətrafında sabit maqnit sahəsi yaradaraq özünü mil maqnit kimi aparır. Kristal müxtəlif maqnit momentlərinə malik iki tip atomdan ibarət olduqda isə



(a) paramaqnit



(b) ferromaqnit



(c) ferrimaqnit



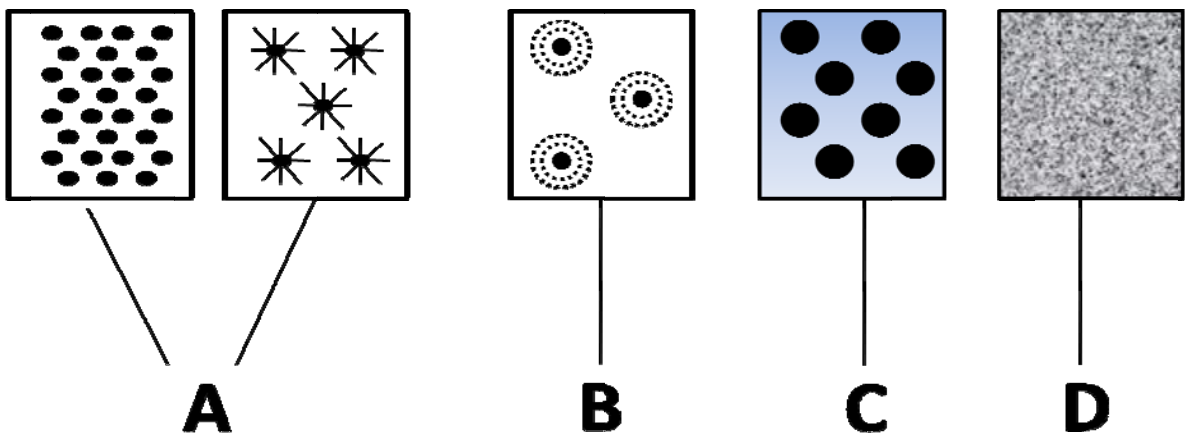
(ç) antiferromaqnit

ferrimaqnit halı yarana bilər (burada oxun uzunluğu atomun momentinə uyğun götürülmüşdür). Belə kristallar özlərini sabit maqnitlər kimi aparır. **Antiferromaqnitlərdə** isə qonşu momentlər bir-birinə qarşı antiparalel yerləşdikləri üçün bu cür material maqnit momentinə malik olmayacaq.

Qeyd etdiyimiz bütün növ cisimlər makro ölçülərdən nano ölçülərə keçdikdə, onlarda mövcud olan maqnit xassələri dəyişir. Bunlar içərisində ferromaqnetiklər, ferrimaqnetiklər və antiferromaqnetiklərdə bu dəyişikliklər daha qabarıq hiss olunur. Çünki onların xassələri maqnit zərrəciklərinin ölçülərindən birbaşa asılıdır. Diamaqnetiklərin və paramaqnetiklərin maqnit xassələri isə ölçülərdən əsla asılı deyillər. Bütün maqnit xassəli cisimlər içərisində ən çox öyrəniləni ferromaqnit maddələrdir. Məhz onlardan inkişafda olan informasiya texnikasında yaddaş daşıyıcı qurğularda istifadə ediləcəyi nəzərdə tutulur.

Maqnit xassələrini biruzə verən nanomaterialları onların bu xassələrini təyin edən faktorlara görə aşağıdakı qruplara bölürlər:

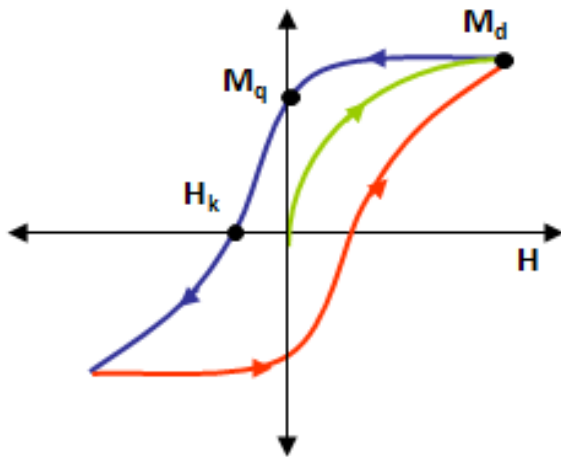
- İzolə olunmuş, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan maqnit zərrəcikləri (maqnit mayelər, kiçik konsentrasiyalı maqnit fazaları olan “ferromaqnetik/qeyri-maqnit dielektrik kompozitləri). Bu cür nano sistemlərin xassələri yalnız ölçü faktorundan asılıdır.
- “Örtük içərisində nüvə” nanozərrəcikləri (oksid qatı ilə örtülmüş metal nanotozları). Bu cür nano sistemlərin xassələri birbaşa nüvə ilə örtük arasındakı qarşılıqlı təsirin xarakteri ilə müəyyən edilir.
- Maqnito-fəal və ya qeyri-fəal matrisə çökdürülmüş maqnit zərrəcikləri. Bu sistemlərin xassələri həm zərrəciklərin ölçülərindən, həm də zərrəciklərin özləri və matrislə qarşılıqlı təsirindən asılıdır.
- Yüksək konsentrasiyalı nanozərrəcikli nanosistemlər (öz-özünə qablanmış nanosistemlər). Bunların xassələri zərrəciklərarası qarşılıqlı təsirlərlə müəyyən olunur.



Nanoölçülü ferromaqnit sistemləri xarakterizə etmək üçün aşağıdakı parametrlərdən istifadə edirlər: 1) doynuş maqnitlənmə M_d –dən, 2) qalıq maqnitlənmə M_q –dən, 3) koersitiv qüvvə H_k –dən və 4) histerezis ilgəyinin forması ndan.

Aşağıdakı qrafikdə ferromaqnit materialın maqnitlənmə əyrisi (yəni M nümünəsinin tam maqnitlənməsinin H xarici sabit maqnit sahəsinin gərginliyindən

asılılıq qrafiki) verilib. H-ın ilkin artması ilə M maqnitlənmə M_d doyma nöqtəsinə kimi artır. H-ı M_d doyma nöqtəsindən azaltdıqda azalma artma prosesi kimi getmir (əyri ilkin əyridən yuxarıda yerləşir). Bu, **histerzis** 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_q nöqtəsi). Buna **qalıq maqnitlənmə** deyilir. Bu maqnitlənmənin «0» olması üçün H_K sahəsi tətbiq olunmalıdır. **Koersitiv** adlanan bu sahə domenləri ilkin vəziyyətə qayıtmağa məcbur edir. Ferromaqnitlərin maqnitlənmə

əyrisinin xarakteri maqnit materiallardan istifadə edildikdə böyük əhəmiyyət kəsb edir.

M_d özü sistemdə olan hər bir atomun maqnit momenti və onların qarşılıqlı yerləşməsi ilə təyin edilir, lakin ölçü faktorundan asılı deyil. H_k -nin qiyməti və maqnit histerzisi ilgəyinin forması isə zərrəciklərin ölçü və formalarından birbaşa asılıdır. Xarici maqnit sahəsində materialın maqnitlənməsinin dəyişməsi hər hansı bir enerji çəpərindən keçidlə bağlıdır. Enerji çəpərindən keçidə cavabdeh olan fiziki mexanizm isə korrelyasiya radiusu, yəni məhz ona məxsus ölçü ilə izah edilir. Maqnitlənmə dərəcəsi ilə bağlı 3 fundamental ölçünü xüsusi göstərir: kristallik anizotropluğu l_k , xarici maqnit sahəsinin xətti ölçüsü, və ya boyu l_H və maqnitostatik uzunluq l_S .

$$l_k = \sqrt{\frac{J}{K}}, \quad l_H = \sqrt{\frac{2J}{HM_d}}, \quad l_S = \sqrt{\frac{J}{2\pi M_d^2}}$$

Burada J-həcmli enerjinin sıxlığı, K-həcmli materialın maqnit anizotropluğu sabiti, H-xarici maqnit sahəsinin gərginliyi, M_d -doymuş maqnitlənmədir. Əgər 1 tip enerji çəpəri mövcuddursa, onda bu cür sistemdə maqnit xassələrinin xarakterik ölçülərinin qiyməti kiçik diapazonda dəyişir. Bir çox maqnit materialları üçün bu qiymət 1-100 nm tərtibindədir. Məsələn, nikel üçün otaq temperaturunda maqnit sahəsinin 1000 ersted gərginliyində $l_S \approx 8\text{nm}$, $l_k \approx 45\text{nm}$, $l_H \approx 19\text{nm}$.

Son illər ferromaqnit mayelər kimi **qıqant maqnit müqaviməti** də alimləri daha çox cəlb edir. 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 uzunluğunda⁹ hiss olunacaq dərəcədə əyilir.

Materialın müqaviməti toqquşmalarla əlaqədar elektronların səpilməsi nəticəsində meydana çıxır. Çünki belə toqquşmalar nəticəsində onların hərəkət istiqaməti dəyişir. Metallarda maqnit müqaviməti ancaq kiçik temperaturlarda çox güclü sahənin təsiri altında müşahidə olunur. Məsələn, təmiz misdə 4 K-də və 10 T induksiya sahəsində keçiricilik 10 dəfə dəyişir.

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

Ancaq 1988-ci ildə, materiallara qalınlığı nanometr diapazonunda olan ferromaqnit və qeyri-ferromaqnit metallar layının süni sürətdə çökdürülməsi nəticəsində nəhəng maqnit müqavimətinin aşkar edilməsi ilə, vəziyyət tam dəyişdi. Effekt, ilk öncə, dəmir və xrom laylarının bir-birini əvəz edən lövhələrdə müşahidə olunmuşdur. Lakin sonra layların digər mümkün kombinasiyalarının mümkünlüyü aşkar edilmişdir. Belə ki, kobalt və misdən ibarət laylı materialda maqnit müqaviməti çox böyükdür.

Bu qrafikdə sabit maqnit sahəsinin çoxlaylı dəmir-mis sisteminə təsiri göstərilib. Müqavimətin dəyişməsi dəmir layının qalınlığından asılı olub, 7 nm-də ən maksimum qiymətə malik olur.

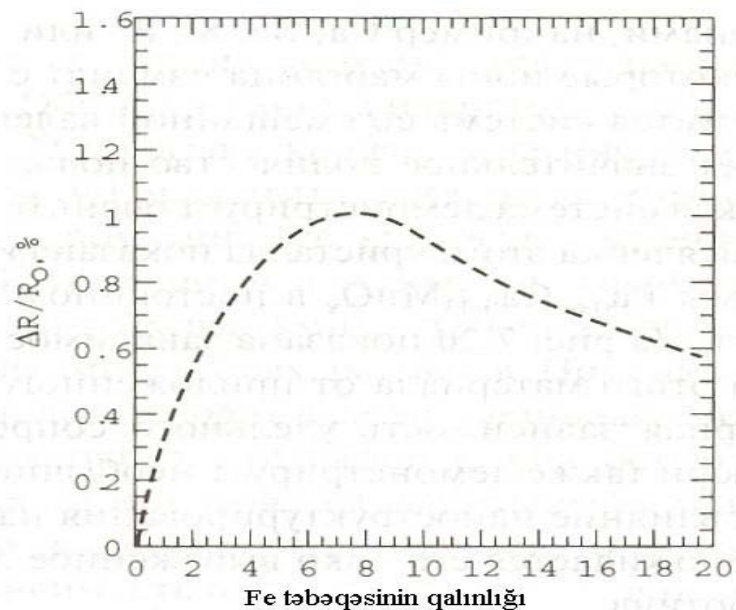
Tədqiqatçıları cəlb edən daha bir hadisə **superpara-maqnetizm** hadisəsidir. Bu hadisənin əsasında $k_B T$ istilik enerjisinin təsiri altında maqnit momentləri istiqamətinin nizamlılığının pozulması durur.

Superparamaqnetiklər üçün maqnit sahəsində yaranan tam maqnitlənmə,

sahə götürüldükdə aşağıdakı qanunla sıfır qədər relaksasiya edir:

$$M = M_d e^{-t/\tau}$$

Burada f_0 tezlik faktoru, τ isə relaksasiya vaxtıdır. f_0 tezlik faktoru nanozərrəciyin maqnit momentinin fırlanma tezliyini xarakterizə edir və onun qiyməti maqnit sahəsinin qiymətindən və anizotropluğuundan asılıdır. əsasən f_0 $10^9 \div 10^{13}$ san^{-1} tərtibində qiymətlər alır.



⁹ Sərbəst yürüş uzunluğu – metalda elektrik sahəsinin təsiri altında qəfəsin atomları, defektləri, və ya qarışığın atomlarının 2 toqquşması arasında elektronun sürüşməsinin orta məsafəsinə deyilir.

τ - relaksasiya vaxtı maqnit zərrəciyinin ölçüləri ilə müəyyən olunur. τ - relaksasiya vaxtı maqnit zərrəciyinin ölçüləri ilə müəyyən olunur və

$$\tau^{-1} = f_0 e^{-\Delta E/kT}$$

tənliyi ilə hesablanır. Belə ki, $f_0 = 10^9 \text{ san}^{-1}$, $k=10^6 \text{ erq/sm}^3$, $T=300 \text{ K}$ üçün $R=5,7 \text{ nm}$ radiuslu zərrəcik üçün relaksasiya vaxtı $0,1 \text{ san-yə}$, $R=7,3 \text{ nm}$ üçün isə 10^8 san-yə bərabərdir. Tənlikdəki ΔE enerji çəpərinin hündürlüyüdür. Sadə halda o, nanozərrəciyin maqnitokristallik anizotropluğu ilə müəyyən edilir:

$$E = kV \sin^2 \theta$$

k -verilmiş istiqamətdə birlaylı anizotrop luq sabiti, θ -maqnit momenti ilə verilmiş istiqamət arasındakı bucaq, V - isə maqnit zərrəciyinin həcmidir:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Bir çox hallarda maqnit momentinin relaksasiya vaxtı ölçmə vaxtı ($\tau_{\text{ölçmə}}$) ilə eyni olur. $\tau > \tau_{\text{ölçmə}}$ olduqda isə zərrəciyin maqnit momenti maqnit sahəsinin dəyişməsi ilə relaksasiya etməyə vaxtı çatmır, yəni superparamaqnit halını tutmaq mümkün olmur; bu halda zərrəciyin maqnit momentləri sanki blokadaya düşürlər. Blokadaya düşmə temperaturunu müəyyən etmək üçün aşağıdakı asılılıqdan istifadə edirlər:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau f_0)} \cong \frac{kV}{25k}$$