



UDK: 546.26.043:535

Urol MAXMANOV,

Ion plazma va lazer texnologiyalari instituti professori, "Optika va spektroskopiya" laboratoriyasi mudiri, f.-m.f.d

Email: urolmakh@gmail.com

Bobirjon ASLONOV,

Ion plazma va lazer texnologiyalari instituti tayanch doktoranti

Tohirjon CHO'LIYEV,

Guliston davlat universiteti tayanch doktoranti

Elyor TURSUNQULOV

Ion plazma va lazer texnologiyalari instituti stajyor tadqiqotchisi

O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, f.-m.f.n., T.Axmadjanov taqrizi asosida

C₇₀ NANOSTRUKTURALARI SINTEZI VA ULARNING BARQARORLIGINI TADQIQ QILISH

Аннотация

Yarim o'tkazgich xususiyatli C₇₀ fullerenga asoslangan nanomateriallar zamonaviy fanda katta qiziqish uyg'otadi. Ushbu ishda ilk bor taglik sirtida nanostrukturali C₇₀ fulleren nanoagregatlari va nanoviskerlarini sintez qilish usuli taklif qilindi. Taglik sirtida C₇₀ eritmasi tomchilarining bug'lanishi bilan C₇₀ nanostrukturalari sintezining boshlanishi taglik haroratiga bog'liqligi aniqlandi. Xususan, ham eritmadagi C₇₀ konsentratsiyasining, ham taglik haroratining ortishi C₇₀ nanoviskerlarining geometrik o'lchamlarining oshishiga olib kelishi haqida tajribaviy dalillar keltirildi. Olingan nanostrukturalarning yuqori haroratga barqarorligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: C₇₀ fullereni, nanovisker, nanoagregat, fulleren eritmasi, o'z-o'zidan tashkillanish, barqarorlik.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР C₇₀ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТАБИЛЬНОСТИ

Аннотация

Наноматериалы на основе полупроводникового фуллерена C₇₀ представляют большой интерес в современной науке. В данной работе впервые предложен метод синтеза наноструктурированных наноагрегатов и нановискеров фуллерена C₇₀ на поверхности подложки. Установлено, что начало синтеза наноструктур C₇₀ при испарении капель раствора C₇₀ на поверхности подложки зависит от температуры подложки. В частности, представлены экспериментальные доказательства того, что увеличение как концентрации C₇₀ в растворе, так и температуры подложки приводит к увеличению геометрических размеров нановискеров C₇₀. Определена стабильность полученных наноструктур к воздействию высоких температур.

Ключевые слова: Фуллерен C₇₀, нановискер, наноагрегат, раствор фуллерена, самоорганизация, стабильность.

SYNTHESIS OF C₇₀ NANOSTRUCTURES AND STUDY OF THEIR STABILITY

Аннотация

Nanomaterials based on fullerene C₇₀ with semiconductor properties are of great interest in modern science. In this work, a method for synthesizing nanoaggregates and nanowhiskers of fullerene C₇₀ on a smooth substrate surface is proposed for the first time. It is established that the onset of synthesis of nanostructures containing C₇₀ depends on the substrate temperature. In particular, experimental evidence was obtained that an increase in the concentration of C₇₀ and the substrate temperature leads to an increase in the geometric dimensions of C₇₀ nanostructures. It was found that the synthesized C₇₀ nanostructures are stability to high temperatures.

Keywords: Fullerene C₇₀, nanowhisker, nanoaggregate, solution of fullerene, self-organization, stability.

Kirish. C₆₀/C₇₀ fullerenlar diametri 1 nm dan kam bo'lgan ichi bo'sh sfera/ellipsoid uglerod molekulasi bo'lib, sp² uglerod atomlari kesilgan ikosaedral uchlarida joylashgan. Bu molekularining ajoyib xususiyatlaridan biri ularning vaqt o'tishi bilan sof erituvchilarda o'z-o'zidan yig'ilib turli shakl va o'lchamdagi nanoklasterlar hosil qilish qobiliyatidir [1]. Aytib o'tish joizki, bu jarayonda erituvchining tabiati muhim rol o'ynaydi. Molekulyar o'z-o'zini yig'ish, elektron akseptorlik va yetuk reaktivlik xususiyatlari fullerenlarga elektrokatalizatorlar va superkondensatorlar kabi ilovalarda beqiyos afzalliklarni beradi [2]. Bundan tashqari, ular juda yuqori fotosezgirlik, elektron harakatchanligi, antioksidant faollik va radikallarni tozalash qobiliyatiga ega [3]. Bu xususiyatlari tufayli fullerenlar sensorlar, fotodetektorlar, quyosh batareyalari, biomeditsina va dori vositalarini yetkazib berish kabi keng ko'lamli ilovalarga jozibador hisoblanadi [4-6].

Nanoviskerlar, nanoagregatlar, nanonaychalar, nanorodlar, nanosimlar va nanoqatlamlar kabi fullerenga asoslangan supramolekulyar nanotuzilmalar alohida e'tiborda hisoblanadi [7-8]. Nanoviskerlar shartli holda ko'ndalang kesimi 100 nm gacha bo'lgan va uzunligi ko'ndalang o'lchamdan ancha kattaroq bo'lgan filamentli kristallar deb qaraladi [9]. Bugungi kunda yarimo'tkazgichli nanoviskerlar olish uchun molekulyar nurli epitaksiya, bug' qatlami olish, lazer ablatsiya, magnetron yotqizilish, yuqori vakuumda kimyoviy epitaksiya va boshqa usullar qo'llanilmoqda [10-12]. Nanoviskerlar oddiy kristallardan bir necha baravar mustahkamroqdir va yuqori o'tkazuvchanlik, moslashuvchanlik, suvni qaytaruvchanlik va korroziyaga chidamlilikka ega [13].

Yarimo'tkazgichli nanoviskerlar bugungi kunda mikroelektronika, optoelektronika, nanoinjeneriya, quyosh energiyasi, biomeditsina, nanoelektromexanika va gaz sensorlari kabi sohalaridagi qurilmalar elementlarini yaratish uchun keng qo'llaniladi [14-16].

C_{60} fullerene nanoviskerlarini ($C_{60}NW$) sintez qilishda C_{60} ning to'yingan eritmasiga kuchsiz erituvchi qo'shiladi, bu esa suyuqlik-suyuqlik interfeysining shakllanishiga olib keladi [17]. Natijada o'ta to'yingan eritma hosil bo'lib, suyuqlik-suyuqlik interfeysida C_{60} embrion kristallari yadrolanadi va uzun $C_{60}NW$ sintezlanadi. Bu usul dastlab "statik" (tashqi ta'sirsiz) bo'lsada, keyinchalik "dinamik" (ultratovush, qo'lda aralashtirish va hokazo ta'sirlar) va boshqa o'zgartirilgan usullar ishlab chiqildi [18]. Xuddi shunday, C_{70} fullerene nanoviskerlar ($C_{70}NW$) tuzilmalari shu usullarda sintez qilingan [19]. Nano o'lchamdagi fullerenerlar asosida hosil bo'lgan NWlar pastdan yuqoriga texnologiyaga asoslangan bo'lib, bunda NW larning o'lchami va tuzilishini tartibga solish va nazorat qilish katta ahamiyatga ega. Eritmada sintez qilingan fullerene NW qattiq taglik yuzasiga o'tkazilganda esa ularning morfologiyasida o'zgarishlar yuz beradi [20]. Shuning uchun fullerene eritmalarini tomchilarining bug'lanish hajmida sodir bo'ladigan jarayonlarni o'rganish dolzarb hisoblanadi.

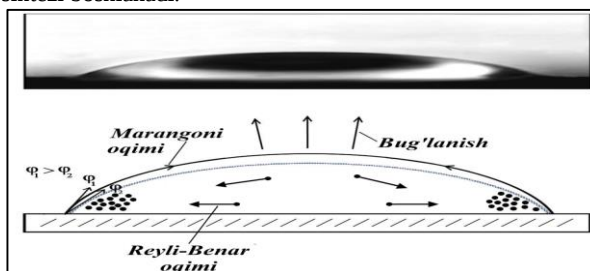
Ushbu ishda taglik sirtida C_{70} eritmasi mikrohajmli tomchisi bug'lanishi orqali C_{70} fullerene nanoviskerlari va nanoagregatlari sintezi hamda ularning strukturaviy barqarorlik xususiyatlari bo'yicha ilmiy natijalar bayon etiladi.

Material va metodlar. Tajribalarda biz yuqori $\sim 99,8\%$ tozalikdagi C_{70} fullerene kukunlari (Sigma-Aldrich, AQSh) hamda dioxlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$, Sigma-Aldrich) organik erituvchisidan foydalandik. C_{70} kukunlarining xona haroratida dioxlorbenzolda erishi maksimal qiymati $\sim 18,5$ mg/ml ni tashkil etadi. Eritmani dastlab MS-11H markali WIGO (Polsha) magnit aralashtirgichi yordamida $\sim 2,0$ Hz chastotada 1,2 soat davomida uzluksiz mexanik aralashtirib, shundan so'ng, uni DC-120H markadagi ultratovushli vanna yordamida 15 daqiqa davomida sonikasiya qilish orqali olindi.

C_{70} eritmasining tomchilari $\sim 24 \pm 1$ °C haroratda va tomchilar to'liq bug'lanishgacha konvektiv havo oqimlaridan himoyalangan sharoitda VITLAB pipet dozatori (VITLAB GmbH, Germaniya) yordamida taglikka joylashtirildi. Issiqlik bilan ishlov berish bo'yicha tajribalar uchun Peltte effektida 140°C gacha qizdirish imkoniyati bilan termostatik boshqariladigan (± 1 °C aniqlikda) stol ishlatilgan. MS8217 raqamli multimetriga o'rnatilgan termopara yordamida shisha taglikdagi harorat $\pm 2\%$ xatolik bilan nazorat qilindi.

Biz bir o'lchovli $C_{70}NW$ larning morfologik xususiyatlarni o'rganishda va aniq geometrik o'lchamlarini aniqlashda JSM-IT200 (Joel, Tokio, Yaponiya) markali yuqori aniqlikdagi skanerlovchi elektron mikroskopidan (keyingi o'rinlarda SEM) dan foydalandik. Turli o'lchamli C_{70} nanostrukturalarining hosil bo'lish va o'sish jarayonlarini doimiy yozib oluvchi raqamli kamera bilan jihozlangan MotiC B1-220A optik binokulyar mikroskopi (1000 marta kattalashtirishga ega) yordamida o'rganildi.

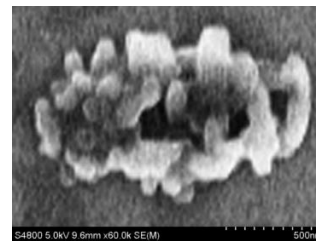
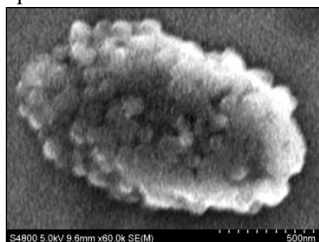
Olingan natijalar va ularning tahlili. Shuni ta'kidlash kerakki, fullerene eritmasining tomchisi issiqlikdan bug'lanishning butun muddati davomida tomchi asosi doimiy maydonini saqlab qoladi. Ammo tomchining aloqa burchagi (φ) asta-sekin (nol gradusgacha) kamayadi. "Tomchi-havo" interfeysi bo'ylab Marangoni effekti va bug'lanayotgan tomchilar hajmi bo'ylab Reyli-Benar effekti (1-rasm, pastda) tufayli kuchli kapillyar oqimlar paydo bo'ladi va fullerene nanozarralari yig'ilishi, shuningdek, ularga asoslangan turli nanostrukturalar sintezi boshlanadi.



1-rasm. C_{70} eritmasining mikrotomchisi fotosurati (yuqorida) va bug'lanayotgan tomchi ichida sodir bo'ladigan oqimlarning sxematik tasviri (pastda).

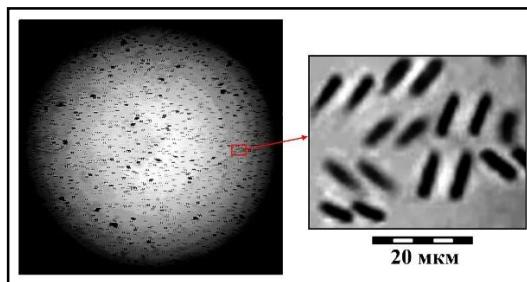
Dioxlorbenzoldagi C_{70} eritmasi tomchilarining xona haroratida taglik sirtida bug'lanishi natijasida hosil bo'lgan strukturalarining SEM tasviri (2-rasm) mikrotomchining doimiy asos maydoni tufayli, erituvchining butunlay bug'langanida tomchining tagida kofe halqasiga o'xshash C_{70} nanostrukturalarining izi qolishini ko'rsatadi. Bunda tomchining sirt va sirtga yaqin qatlamlari keskin so'vib ketganda yuzaga keladigan harorat gradienti muhim rol o'ynaydi. Ko'rinib turibdiki, C_{70} eritmasining mikrotomchisidan erituvchi to'liq bug'langandan so'ng, taglik sirtida ellipsoid shaklidagi C_{70} agregatlari hosil bo'lgan (2-rasmga qarang). Bu holda C_{70} agregatlarining o'rtacha qutbiy va ekvatorial diametrlari mos holda ~ 1500 nm va ~ 900 nm ni tashkil etdi. Olingan C_{70} agregatlari g'ovakli bo'lib, o'rtacha diametri $\sim 50 \pm 60$ nm gacha bo'lgan diskret oraliq nanoagregatlardan iborat.

3-rasmida $\sim 24 \pm 1$ °C haroratda sintez qilingan C_{70} nanoagregatlarini taglik sirtida ~ 185 °C haroratda qizdirilgandan so'ng olingan SEM tasviri keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, ushbu holda sintez qilinganda g'ovak va fraktal strukturali bo'lgan nanoagregatlarning umumiy tashqi ko'rinishi hamda o'lchamlari saqlangan, ammo agregatlarning ba'zi joylarida g'ovak yoriqlar hosil bo'lgan. Bu bizning fikrimizcha ushbu haroratda nanoagregatlar hajmi bo'ylab erituvchi molekularining to'liq uchib chiqishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.



2-rasm. $\sim 24 \pm 1^\circ\text{C}$ haroratda C_{70} mikrotomchisi bug'lanishi natijasida hosil bo'lgan C_{70} nanoagregatlarining SEM tasviri.

Bir o'lchovli C_{70} strukturalarini sintez qilish uchun taglikda C_{70} eritmasi tomchisining bug'lanish jarayonini turli haroratida olib borildi.

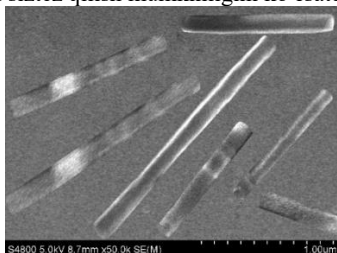


3-rasm. $\sim 24 \pm 1^\circ\text{C}$ haroratda sintez qilingan C_{70} nanoagregatlarini $\sim 185^\circ\text{C}$ haroratda qizdirilgandan so'ng olingan SEM tasviri.

4-rasm. Taglik sirtida dioxlorbenzoldagi C_{70} molekulyar eritmasining bug'langan tomchisida sintez qilingan bir o'lchovli strukturalarining optik mikroskopik tasviri

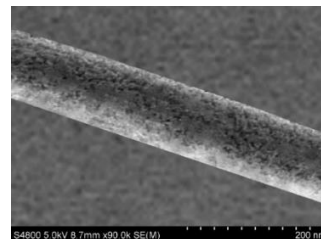
Qattiq taglik $\sim 32^\circ\text{C}$ ga qizdirilganda taglik sirtida optimal shakldagi C_{70} fullerennin nanostrukturali filamentlari (viskerlar) sintez qilindi (4-rasmga qarang). Bunda eritmaning dastlabki tomchisidagi fullerene C_{70} konsentratsiyasi $\sim 5,0$ mg/ml ni tashkil etdi. 32°C haroratda mikrotomchidan erituvchining intensiv bug'lanishi jarayonida harorat gradienti $C_{70}\text{NW}$ hosil bo'lishida ba'zi energiya qiyinchiliklarini yengish imkonini beradi. Bu holda $C_{70}\text{NW}$ ning o'rtacha geometrik o'lchamlari kengligi $\sim 1,6$ μm va uzunligi $\sim 9,2$ μm ni tashkil etadi.

Horizontall joylashgan $T=36^\circ\text{C}$ gacha qizdirilgan taglik sirtida sintez qilingan $C_{70}\text{NW}$ larning SEM tasviri 5-rasmda keltirilgan. Bu holda eritmaning boshlang'ich tomchisidagi C_{70} konsentratsiyasi $\sim 2,5$ mg/ml ni tashkil etadi. Shuni ta'kidlash kerakki, tomchi bug'lanishida uning hajmi va sirt qatlamlarida paydo bo'ladigan kuchli kapillyar oqimlar natijasida bevosita fullerene zarralarining o'z-o'zidan yig'ilishi va C_{70} filamentlarining sintezi boshlanadi. 5-rasmda olingan $C_{70}\text{NW}$ larning yuzasi molekulyar tekisdir. Ularning uzunlik va kengligi bo'yicha o'rtacha geometrik o'lchamlari mos holda $\sim 1,75$ μm va ~ 100 nm ekanligi aniqlandi. Olingan natijalar eritmadagi fullerennin dastlabki konsentratsiyasini o'zgartirish orqali turli o'lchamdagi C_{70} nanoviskerlarini sintez qilish mumkinligini ko'rsatdi.



5-rasm. C_{70} molekulyar eritmasining bug'langan tomchisida ($T \approx 36^\circ\text{C}$) sintez qilingan nanoviskerlarning SEM tasviri

6-rasmda taglik sirtida $T \approx 36^\circ\text{C}$ haroratda sintez qilingan C_{70} nanoviskerlarini $\sim 185^\circ\text{C}$ haroratda qizdirilgandan so'ng olingan SEM tasviri ko'rsatilgan. Ko'rinib turibdiki, ushbu haroratda $C_{70}\text{NW}$ larning umumiy tashqi ko'rinishi hamda o'lchamlari to'la saqlangan, ammo uning sirtida kichik o'lchamli nanokraterlar hosil bo'lgan. Bu esa $C_{70}\text{NW}$ lar ushbu haroratga yetarlicha bardoshli va barqaror bir o'lchovli strukturalar ekanligini bildiradi.



6-rasm. $T \approx 36^\circ\text{C}$ haroratda sintez qilingan $C_{70}\text{NW}$ ni $\sim 185^\circ\text{C}$ haroratda qizdirilgandagi SEM tasviri.

1-jadval. $C_{70}\text{NW}$ larning o'rtacha o'lchamlarining taglik haroratiga va C_{70} konsentratsiyasiga bog'liq ravishda o'zgarish evolutsiyasi

^aEritmadagi C_{70} konsentratsiyasi. ^bTaglik harorati (T) tomchi to'liq bug'lanib ketguncha doimiy bo'lib qoladi.

C , (mg/ml) ^a	T , ($^\circ\text{C}$) ^b	O'rtacha uzunlik, mkm	O'rtacha kenglik, nm
2.5	35	1.65	100
	38	2.0	150
	42	2.5	180
3.1	35	1.85	123
	38	3.1	155
	42	3.5	188

Tajribalar davomida taglik haroratini va fullerennin konsentratsiyasini o'zgartirib, hosil bo'lgan $C_{70}\text{NW}$ larning geometrik o'lchamlarini nazorat qilish mumkinligi aniqlandi (1-jadval). Xususan, taglik haroratining oshishi nafaqat kristalli nanoviskerlarning hosil bo'lishi va o'sishining tezlashishiga olib keladi, balki sintezlangan nanoviskerlarning geometrik o'lchamlari sezilarli darajada o'sadi.

Xulosa. Taglik sirtida bug'lanayotgan tomchi hajmida C_{70} fullerene asosida nanostrukturalarni sintez qilishning tejamkor va moslashuvchan usuli ishlab chiqildi. Elektron mikroskopik tahlillar natijasida xona haroratida taglik sirtida tomchi bug'lanishi jarayonida ellipsoidal nanoagregatlar hosil bo'lishi, 32°C da qizdirilgan taglik sirtida tomchi bug'lanishi davomida esa bir o'lchovli $C_{70}\text{NW}$ shakllanishi aniqlandi. Tadqiqot shuni ko'rsatdiki, dastlabki fullerene konsentratsiyasi hamda taglik haroratini o'zgartirish orqali $C_{70}\text{NW}$ ning geometrik o'lchamlarini talab qilinadigan qiymatlarga moslashtirish mumkin. Shuningdek, mazkur usul mikro- va nanoo'lchamdagi fullerene asosli viskerlarni sintez qilishda yuqori samaradorlikka ega ekani va ularning "pastdan yuqoriga" texnologiyasining turli maqsadlarida qo'llash imkoniyati mavjudligi tasdiqlandi.

Ushbu tadqiqot O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligining FL-8323102108 "Uglerod asosidagi funksional nanomateriallarni sintezi va modifikatsiyasi, ularning atom zarralari bilan o'zaro ta'sirini tadqiq etish" loyihasi tomonidan qo'llab-quvvatlandi.

ADABIYOTLAR

1. S.D. Peroukidis, A.G. Vanakaras, D.J. Photinos. Self-organisation of fullerene-containing conical supermesogens // *Soft Matter*, 4(3), 493-499 (2008).
2. P.R. Birkett. Fullerenes // *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, 102, 420-448 (2006).
3. Y. Lahir. Impacts of fullerene on biological systems // *Clinical Immunology, Endocrine & Metabolic Drugs*, 4(1), 47-58 (2017).
4. M. Kumar, K. Raza. C₆₀-fullerenes as drug delivery carriers for anticancer agents: promises and hurdles // *Pharm. Nanotechnol.*, 5(3), 169-179 (2017).
5. F. Moussa. [60] Fullerene and derivatives for biomedical applications // *Nanobiomaterials*, 113-136 (2018).
6. B.C. Thompson, J.M. Fréchet. Polymer-fullerene composite solar cells // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(1), 58-77 (2008).
7. A. Kausar. Fullerene nanowhisker nanocomposite—Current stance and high-tech opportunities // *Polym.-Plast. Tech. Mat.*, 61(17), 1908-1923 (2022).
8. U.K. Makhmanov, A.M. Kokhkhlov, S.A. Bakhramov, S.A. Esanov. Synthesis of fullerene C₆₀ nanotubes in the volume of an evaporating drop of colloidal solution // *Russ. J. Phys.*, 67, 601–609 (2022).
9. A. Kausar. Polymeric nanocomposites reinforced with nanowhiskers: design, development, and emerging applications // *J. Plast. Film Sheeting*, 36(3), 312-333 (2020).
10. S. Kumar, R. Madhuri. Fundamentals for material and nanomaterial synthesis. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, 137-169 (2021).
11. S.A. Bakhramov, U.K. Makhmanov, B.A. Aslonov. The Synthesis of C₇₀ Fullerene Nanowhiskers Using the Evaporating Drop Method // *Condens. Matter*, 8, 62 (2023).
12. K. Siuzdak, Ł. Haryński, J. Wawrzyniak, P. Kupracz, K. Grochowska. Self-standing Nanoarchitectures // *Self-standing Substrates: Materials and Applications*, 1-56 (2020).
13. C. Borsoi, A.J. Zattera, C.A. Ferreira. Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline for epoxy coatings // *Appl. Surf. Sci.*, 364, 124-132 (2016).
14. C.L. Ringor, K.I. Miyazawa. High yield preparation of fullerene nanowhiskers and nanotubes by the solution route // *Nano.*, 3(05), 329-333 (2008).
15. K. Miyazawa. Synthesis and properties of fullerene nanowhiskers and fullerene nanotubes // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 41–50 (2009).
16. T. Xu, W. Shen, W. Huang, X.J. Lu. Fullerene micro/nanostructures: controlled synthesis and energy applications // *Mater. Today Nano*, 11, 100081 (2020).
17. K.I. Miyazawa. Synthesis and properties of fullerene nanowhiskers and fullerene nanotubes // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9(1), 41-50 (2009).
18. S. Inayath Basha, A. Ur Rehman, M.A. Aziz, J.H. Kim. Cement composites with carbon-based nanomaterials for 3D concrete printing applications—A review // *Chem. Rec.*, 23(4), e202200293 (2023).
19. U.K. Makhmanov, S.A. Esanov, B.A. Aslonov, Z. Bekmurodov, K.N. Musurmonov, A. Shukurov, A.M. Kokhkhlov. Controlling the size of C₇₀ fullerene whiskers by evaporation of solution droplets // *Russ. J. Phys.*, 68, 616 (2023).
20. S.A. Bakhramov, U.K. Makhmanov, A.M. Kokhkhlov. Synthesis of Nanoscale Fullerene C₆₀ Filaments in the Volume of an Evaporating Drop of a Molecular Solution and Preparation of Thin Nanostructured Coatings on Their Basis // *Appl. Sol. Energy*, 55(5), 309–314 (2019).