

19. Kaplan M.F. Strains and stresses of concrete at initiation of crecing and hear failure. "ACU gournal", 1963, 60, №7, 863-877.

20. Дамс Э. Гипсовые строительные элементы, армированные стекловолокном в зоне растяжения. 1962.-17с.

Исаева Ж. А.

Композиттік дисперсия-күшейтілген гипс материалдар

Түйіндеме. Бұл мақалада гипс композициялық материалдарына тән негізгі мәселелеріне арналған түрлі ғалымдардың зерттеу жұмыстары сипатталған. Сылақ жарықтар бар бетонды қоспалары мен ерітінділері және проблема жарықтар толық болмауы мүмкін емес. Бірақ ол сол арқылы бетон және гипс материал беріктігі арттыру, жаңа талшықтар енгізу арқылы сызаттар пайда болуын тежейді. Олар құрамын матрицада күшейту материалдың біркелкі бөлу (нақты) өнімділігі талшықтарының геометриялық орталықтарының арасындағы орташа қашықтық квадрат түбірін кері пропорционал екендігін тапты теориялық және эксперименттік зерттеулер негізінде.

Түйін сөздер: гипс, композициялық материал, байланыстырғыш заттар, бөлшектердің нығайту, талшықты.

Исаева Ж.А.

Композиционные дисперсно-армированные гипсовые материалы

Резюме. В настоящей статье проводится анализ и исследования различных ученых, посвященные основным проблемам, которые характерны для композиционных гипсовых материалов. Актуальной проблемой при работе как и с бетонными смесями, так и с гипсовыми растворами является образование трещин, нельзя избежать полного отсутствия трещин, но можно сдерживать появление новых трещин путем введения волокон, тем самым повышая прочность бетона и гипсового материала. На основании теоретических и экспериментальных исследований ими было установлено, что при равномерном распределении армирующего материала в матрице (бетоне) эффективность работы композиции обратно пропорциональна корню квадратному их среднего расстояния между геометрическими центрами волокон.

Ключевые слова: гипс, композиционный материал, вяжущие, дисперсное армирование, волокна.

Issayeva Zh. A.

Compositedispersion-reinforced gypsum materials

Summary. This article analyzes and studies of various scientists dedicated to the basic problems that are characteristic of gypsum composite materials. Urgent problem when working with a concrete mixtures and solutions with plaster cracking is impossible to avoid the complete absence of cracks, but it can restrain occurrence of cracks by the introduction of new fibers, thereby enhancing the strength of concrete and gypsum material. Based on theoretical and experimental studies they have found that a uniform distribution of the reinforcing material in the matrix (concrete) performance of the composition is inversely proportional to the square root of the average distance between the geometric centers of the fibers.

Key words: gypsum, composite material, binders, particulate reinforcement, fiber.

УДК 539.216; 620.3

¹Б.А. Байгимбетова, ²Ю.А. Рябкин

¹Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева,

²Физико-технический институт, Алматы, Республика Казахстан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА ГРАФИТ

Аннотация. В статье рассмотрено химическое взаимодействие органического растворителя бензола с графитом в ультразвуковом поле, приводящее к разрушению слабых углеродных связей между графитовыми плоскостями. Ультразвуковое поле способствует более эффективному разрушению ван-дер-Ваальсовских связей. В работе приведена методика получения графеновых структур и исследования структурных особенностей методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей растровой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Приводятся результаты исследований полученных образцов по этой методике и их обсуждения.

Ключевые слова: графен, ультразвуковое поле, органические растворители и графитовые плоскости.

Введение

Графен перспективный материал при решении ряда проблем в области нанoeлектроники, а также при создании высокоэффективных накопителей водорода в водородной энергетике [1-3]. Как механические, так и электрические свойства графеновых комплексов существенно зависят от деталей их структуры на наноуровне, которые, в свою очередь, определяются способом получения этого материала. Статья посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме по получению графена.

Известен способ получения графена в условиях научной лаборатории, который основан на механическом отщеплении или отшелушивании отдельных слоев графита. Он позволяет получать качественные образцы графена с высокой подвижностью носителей. К недостаткам этого способа можно отнести тот факт, что образцы графена имеют малые размеры и получаются ручным способом, что ограничивает его использование для масштабного производства графена, необходимого для развития соответствующих областей нанoeлектроники [4]. В предлагаемой методике по получению графена путем ультразвуковой обработки чистого графита с использованием ароматических углеводородов этот недостаток устраняется.

Известен также способ получения графена, который основан на интеркалировании порошка графита концентрированной серной кислотой с последующим окислением под воздействием KMnO_4 и H_2O_2 [5]. Недостаток способа заключается в длинной цепочке формирования графеновых структур, при этом для получения чистых образцов графена необходимо проводить его восстановление под действием спиртов при высоких температурах и давлении порядка 50-150 атмосфер в течение длительного времени. Это усложняет процесс получения чистого графена и удорожает его стоимость. Следует также отметить длительность процесса получения графена этим методом.

В другом способе проводится низкотемпературный синтез графена путем внедрения аммиаков натрия в графит [6]. Данный метод обеспечивает сохранение структуры монослоев исходного графита, а также исключает процессы окисления. При выдержке поликристаллического графита в растворе натрия в жидком аммиаке при температуре около -30°C происходит интенсивное поглощение аммиаков натрия графитом, сопровождающееся тепловым эффектом и многократным увеличением объема исходного графита. При этой реакции аммиаката натрия сольватированные электроны внедряются в межслоевое пространства графита, образуя соединения внедрения. Образование интеркалата графита осуществляется только при совместном действии этих двух компонентов. Образовавшееся соединение энергично взаимодействует с водой с большим выделением тепла и газообразных продуктов. Созданное газообразными продуктами давление расщепляет структуры графита в конечном счете на графеновые листы. Из этого следует отнести использование низких температур, а также большой период времени, необходимый для перехода полученного продукта из аморфной фазы в кристаллическую.

Предлагаемая методика получения графена с использованием ароматических углеводородов в ультразвуковой обработке графита в значительной мере устраняют недостатки их получения описанными методами.

Целью настоящей работы является получение графеновых структур путем воздействия бензола и некоторых других растворителей, неиспользуемых ранее другими авторами, на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности и использования ультразвукового поля для усиления эффекта расслоения.

Методика эксперимента

В качестве растворителя был взят бензол как наиболее предпочтительный в предположении химического разрушения наиболее слабых связей между слоями в графитовых структурах. В тигелек загружался порошкообразный графит высокой чистоты и заливался бензолом. Затем тигелек устанавливался с помощью сетчатого держателя в ультразвуковой ванне Elmasonic 100H, частота облучения генератора ультразвука составляет 37кГц, мощность – 150Вт, объем ванны – 9,5л. Воздействие ультразвука на графит с бензолом усиливает эффект расслоения графита. Облучение исходных образцов проводилось в течение 5 мин, 10 мин и 120 минут.

Структурные исследования проводились на электронном микроскопе JEM-100CX с разрешением по линиям 2 E фирмы JEOL (Япония) и на низковакуумном растровом электронном микроскопе с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Jeol JSM-6490 LA. В качестве эффективного метода экспериментального исследования полученного материала

хорошо себя зарекомендовал метод комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющий определять не только число слоёв, но также взаимное расположение слоёв в графеновой структуре. Полученные структуры исследовались на приборе MT-MDT Ntegra Spectra при комнатной температуре. Спектры возбуждались полупроводниковым лазером ($\lambda=473$ нм).

Результаты и обсуждение

Рамановская спектроскопия дает большую информацию о колебательных свойствах и структуре ближнего порядка углеродных материалов, являющиеся полезным источником информации об исследуемых материалах. Известно, что комбинационное рассеяние упорядоченного графита состоит из двух полос вблизи 1582 см^{-1} (так называемая полоса G) и 42 см^{-1} , соответствующих двум типам решеточных колебаний симметрии E_{2g} в плоскостях графеновых слоев с sp^2 – гибридными валентными связями [7-10].

В таблице приведены результаты КРС спектров полученных образцов с бензолом в ультразвуковом поле. В таблице I_G и I_{2D} интенсивности спектров линии G (графита) и 2D (графеновых структур).

Таблица 1 Параметры рамановских спектров исследованных образцов

№	Образец Время обработки ультразвуком, минут	G-линия		2D-линия		I_{2D}/I_G
		ω , см^{-1}	Ширина на полувысоте, см^{-1}	ω , см^{-1}	Ширина на полувысоте, см^{-1}	
1	10	1588	32	2741	42	0,41
2	20	1580	28	2755	47	0,57
3	120	1581	23	2752	50	0,63

Как следует из таблицы с увеличением времени обработки графита с бензолом ультразвуковым полем происходит увеличение числа графеновых структур.

На рисунках 1-4 представлены результаты исследования этих образцов на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) и сканирующем растровом микроскопе (СРМ). На рисунке 1 показана трехслойная структура, которой соответствует меньшая величина пика рамановского рассеяния в области 2D таб.1.

В образце, обработанном ультразвуком 10 мин начинается распад структуры (рис.1а). В частицах, снятых ПЭМ снимках при больших увеличениях, видны отдельные плоскости, часть пластинок изогнута. На снимках сканирующего микроскопа, кроме параллельных пластинок, а также видны пластинки с загнутыми краями (рис. 1б).

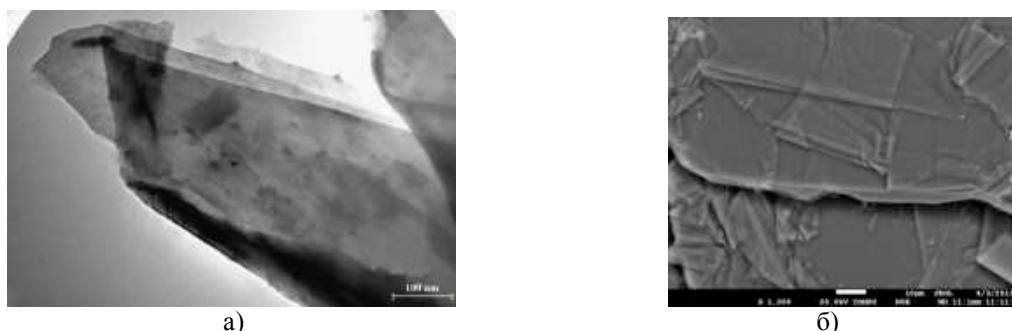


Рис. 1. Снимки ПЭМ (а) и СРМ (б) образца, обработанного 10 мин.

На рисунке 2 представлен элементный состав образца, обработанного 10 минут ультразвуком на чистый графит в бензоле. Образец состоит в основном из углерода, наличие в спектре меди отражает состав материала сетки при приготовлении и снятии спектров по условиям ПЭМ. Также в

образце наблюдается железо, кремний и алюминий в небольшом количестве за счет зольности исходного графита.

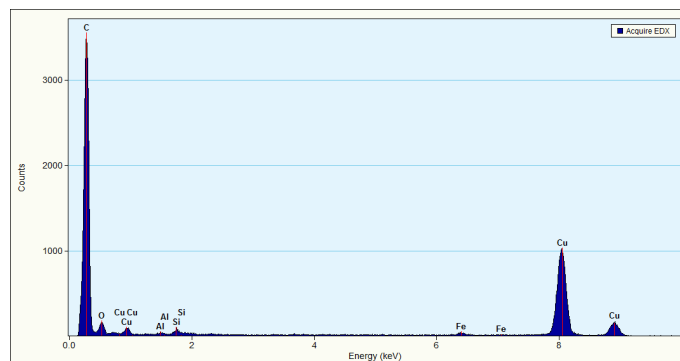


Рис. 2. Элементный состав образца, обработанного 10 мин.

В материале образца, обработанном ультразвуком 20 мин, на снимках ПЭМ видны муаровые полосы [11], которые соответствуют наложению нескольких пластинок, содержащих собственную структуру и кристаллических доменов (рис.2-3).

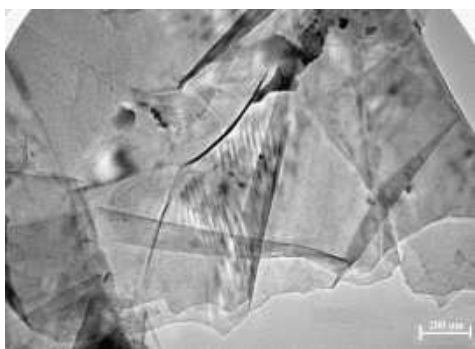


Рис. 3. Снимки ПЭМ образца, обработанного 20 мин

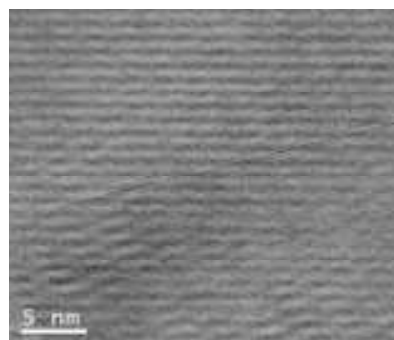


Рис. 4. Микрофотография высокого разрешения муаровых полос образца, обработанного 20 мин.

Пластинки могут быть немного развернуты относительно друг на друга. Таким образом, показано, что в образцах существуют отдельные пластинки, не связанные структурно. Это объясняется тем, что процессы структурирования плоскости ускоряются при ультразвуковой обработке. Встречаются перпендикулярно расположенные пластинки, с видимым размером около 1-2 мкм. ПЭМ снимках образцов, обработанных ультразвуком 120 мин видны разрыхленные границы частиц (рис.4).

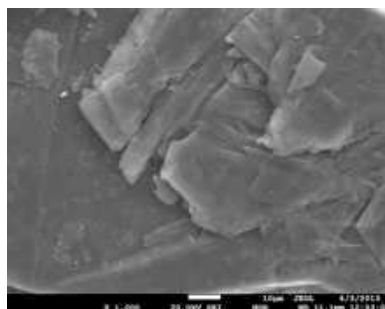


Рис. 5. Снимок СРМ образца, обработанного 120 мин.

Некоторые углеродные частицы имеют округлые формы (от 20 нанометров и выше). Снимки сканирующего растрового микроскопа свидетельствуют о наличии слоистых структур, а также встречаются расщепленные удлинённые частицы (рис.4).

ПЭМ ВР является мощным инструментом для определения кристаллической структуры отдельного зерна. В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристалла во всех образцах рис.5.

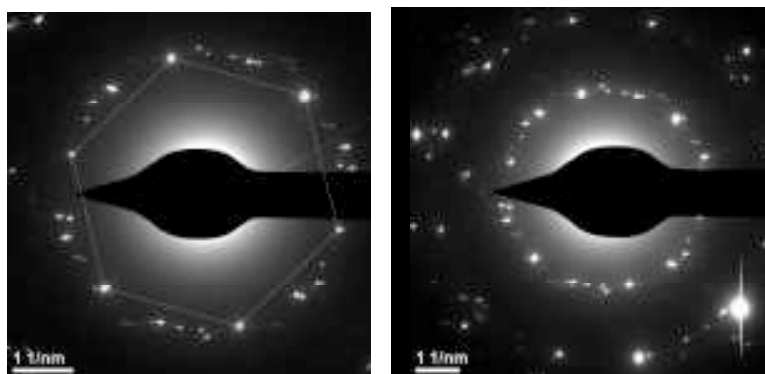


Рис. 6. Снимки электронной дифракции на ПЭМ образцов, обработанного ультразвуковым полем

Значения углов между плоскостями и межплоскостных расстояний являются неопровержимыми доказательствами кристаллита с гексагональной структурой образца, обработанных ультразвуковым полем во всех образцах. В образцах присутствуют поликристаллические домены углерода рисунок 6.

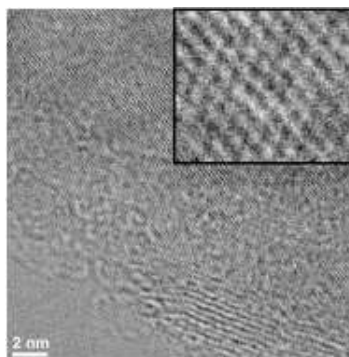


Рис. 6. Микрофотография высокого разрешения образца, обработанного ультразвуковым полем

ПЭМ изображения показывают регулярное расположение углеродных структурных образований рис.6.

Профиль поверхности пластинки нанографита вдоль линии сканирования в образцах показывает, что поверхность нанографита неоднородна, разница высот поверхности составляет около 10 нм, что соответствует высоте ступенек, обычно наблюдаемых на поверхности компактного графита. Можно предположить, что в таких пластинках содержится от 3 до 5 графеновых слоев.

Заключение

В статье проанализирована новая методика получения графеновых структур при воздействии на графит с бензолом ультразвукового поля. Экспериментальные результаты показали, что с увеличением времени обработки графита с бензолом ультразвуковым полем происходит увеличение числа графеновых структур. Данная методика получения графена имеет ряд преимуществ по

сравнению с другими известными методами получения графена. К ним относится простота метода, экономия времени эксперимента, отсутствие окисления, и соответственно необходимости восстановления этих образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. //Nature Materials. 2007. -V6 (3). -P. 183–191.
2. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Графен – новый углеродный наноматериал //Неорганические материалы, 2011, том 47, № 1, с. 5–14
3. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах //Успехи физических наук, -2007№ -Т177. -№7.-С.721-735
4. Патент WO 2012/166001 A1, кл. B82B3/00, B82Y40/00, C01B31/02. Способ получения графена. Губин С.П., Чеглоков А.В., Буслаева Е.Ю., Ткачев С.В.
5. Письма в ЖТФ. -Т.37, -№12. -2011. -С.44-49. Низкотемпературный способ получения графена. Новиков В.П., Крик С.А.
6. Байтімбетова Б.А., Верменичев Б.М. Способ получения графена. //Патент 2013/0559.1
7. Reich S., Thomsen Ch. Raman spectroscopy of graphite // Phil. Trans. the Royal Society London A, 2004, -P. 2271-2288.
8. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. -2007. –V.143. –P.47–57.
9. Ni Zh., Wang Y., Yu T., Shen Z. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene //Nano Res. -2008. -№1. - P.273-291.
10. Luican A., Li Guohong, Reina A., Kong J., Nair R. R., Novoselov K.S., Geim A.K., Andrei E.Y. Single-layer behavior and its breakdown in twisted graphene layers // Phys. Rev. Lett., -2011, -Issue 106, -126802-4.
11. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Гос. изд-во тех.-теор. Литературы, -1952. -588 с.

REFERENCES

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. //Nature Materials. 2007. -V6 (3). -P. 183–191.
2. Tkachev C.V., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P. Graphene- – novyi uglerodi nanomaterial //Neorganicheskie materialy, 2011, -Tom 47, № 1, -S. 5–14
3. Andrievskii R.A. Vodorod v nanostrukturach //Uspechi chimicheskikh nauk, -2007№ -Т177. -№7.-S.721-735
4. Patent WO 2012/166001 A1, кл. B82B3/00, B82Y40/00, C01B31/02. Sposob polucheniya graphena. Gubin S.P., Cheglokov A.V., Buslaeva E.Yu., Tkachev C.V.
5. Novikov V.P., Krik S.A. Niskotemperaturnyi Низкотемпературный sposob polucheniya graphena //Pisma v JTF. -Т.37, -№12. -2011. -S.44-49.
6. Baitimbetova B.A., Vermenichev B.M. Sposob polucheniya graphena. // Patent 2013/0559.1
7. Reich S., Thomsen Ch. Raman spectroscopy of graphite // Phil. Trans. the Royal Society London A, 2004, -P. 2271-2288.
8. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. -2007. –V.143. –P.47–57.
9. Ni Zh., Wang Y., Yu T., Shen Z. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene //Nano Res. -2008. -№1. - P.273-291.
10. Luican A., Li Guohong, Reina A., Kong J., Nair R. R., Novoselov K.S., Geim A.K., Andrei E.Y. Single-layer behavior and its breakdown in twisted graphene layers // Phys. Rev. Lett., -2011, -Issue 106, -126802-4.
11. Kitaigorodskii A.I. Rentgenostruktury analis melkokristallicheskikh I amorfnych tel. M.-L.: Gos. Isd. tech.-teor. Literatury, -1952. -588 s.

Байтімбетова Б.А., Рябкин Ю.А.

Графитке ультрадыбыс өрісінде әсер ету арқылы түзілген графен құрылымдарын зерттеу

Түйіндеме. Ультрадыбыс өрісінде графит жазықтықтары арасындағы әлсіз көміртекті байланыстарды үзуге әкеліп соғатын органикалық бензол еріткіші мен графиттің химиялық әсерлесуі қарастырылған. Ультрадыбыс өрісі ван дер Ваальс байланыстарын эффективті үзуге барынша ықпалын тигізеді. Жұмыста графен құрылымдарын алу әдісі мен рұқсаттылығы жоғарғы сәуле түсіру электронды микроскопы, сканерлі растр микроскопы мен жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопы әдістерімен оның құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу. Осы әдіспен алынған үлгілердің нәтижелерін зерттеу мен талқылау келтірілген.

Түйін сөздер: графен, ультрадыбыс өрісі, органикалық еріткіштер және графит жазықтығы.

Байтимбетова Б.А., Рябикин Ю.А.

Исследование графеновых структур, образующегося при воздействии ультразвукового поля на графит

Резюме. В статье рассмотрено химическое взаимодействие органического растворителя бензола с графитом в ультразвуковом поле, приводящее к разрушению слабых углеродных связей между графитовыми плоскостями. Ультразвуковое поле способствует более эффективному разрушению ван-дер-Ваальсовских связей. В работе приведена методика получения графеновых структур и исследования структурных особенностей методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей растровой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. This paper gives that the results of investigation obtained samples by this technique and discuss them.

- графен, ультразвуковое поле, органические растворители и графитовые плоскости.

Baitimbetova B.A., Ryabikin Yu.A.

Investigation graphene structures formed under the influence of ultrasonic field on graphite

Summary. The article shows the chemical interaction of the organic solvent of benzene on the graphite in an ultrasonic field, which leads to the destruction of the weak carbon bonds between the graphite planes. Ultrasound field contributes to more efficient destruction of the van der Waals linkages. The paper describes a method of obtaining graphene structures and studies the structural features of the methods of Raman spectroscopy, scanning microscopy, scanning and transmission electron microscopy, high-resolution. This paper gives that the results of investigation obtained samples by this technique and discuss them.

Key words: graphene ultrasound field, organic solvents and graphite plane.

УДК 621.382.822

З.Ж. Жанабаев, М.К. Ибраимов, Е. Сагидолда
(Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан)

**РЕЗОНАНСНЫЕ ТУННЕЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ
ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Аннотация. Пленки пористого кремния получены электрохимическим травлением. Морфология пленок, изученная сканирующим зондовым микроскопом, показывает наличие самоподобных структур на разных масштабах от сотен нанометров до микрона. Вольтамперная характеристика нанопленок имеет несколько минимумов в отличие от известного эффекта отрицательного сопротивления туннельных диодов. Предложено новое понятие «нелинейный фрактал» для теоретического описания результатов эксперимента

Ключевые слова: пористый кремний, нанопленки, отрицательное сопротивление, туннельный эффект, нелинейный фрактал.

Введение. Пористый кремний является перспективным материалом наноэлектроники, фотоники, оптоэлектроники и других направлений новых технологий[1]. Пленка пористого кремния может состоять из набора вертикальных нитеобразных структур (квантовых нитей). В этом случае можно получить условия максимального поглощения фотонов в пористой пленке с целью повышения эффективности солнечных элементов[2]. Для детального понимания оптических явлений в нанопленках необходимо знать физические основы электрических явлений. Электрические свойства нанопленками по себе могут иметь непосредственные практические приложения. Например, нанопленки пористого кремния могут использоваться, наряду с полупроводниковыми диодами, для получения хаотических, широкополосных, высокочастотных колебаний в электронных схемах.

Иерархические структуры нанопленок создают множество потенциальных барьеров электрического поля. Известны теоретические и экспериментальные исследования процессов туннелирования электронов в многобарьерных структурах – сверхрешетках заданными регулярными формами распределения потенциала[3]. При этом отмечается, что процесс туннелирования является также резонансным: через потенциальный барьер проходят электроны, энергия которых близка к собственным квантовым энергетическим уровням барьера. Если структура барьеров не строго упорядочена, например, фрактальна, то собственные энергетические уровни неизвестны,