

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

М. Нажипқызы, Р. Е. Бейсенов, З. А. Мансуров

НАНОМАТЕРИАЛДАР МЕН НАНОТЕХНОЛОГИЯЛАР

Оқу құралы

Алматы
«Қазақ университеті»
2015

УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

ББК

Н

*Баспаға әл-Фараби атындағы химия және химиялық
технологиялар факультеті
мен РИСО ұсынған;
әл Фараби атындағы ҚазҰУ РОӘК базасында
гуманитарлық және ғылыми-жаратылыстану
мамандықтарының ҚР БҒМ жоғарғы және
жоғарғы оқу орнынан кейінгі білім беру
(хаттама №1 23.01.2015 ж.)*

Рецензенттер:

химия ғылымдарының докторы, профессор **С.Е. Құдайбергенов**

химия ғылымдарының докторы, профессор **Р. Искаков**

физика-математика ғылымдарының кандидаты

М.Т. Габдуллин

Нажипқызы М.

Нанотехнология мен наноматериалдардың физика-химиялық негіздері:
оқу құралы/ М. Нажипқызы, Р.Е. Бейсенов, З.А. Мансұров. – Алматы:

Қазақ университеті, 2015. – 214 б.

ISBN

Оқу құралы заманауи көміртекті материалдар мен олардың қасиеттері, алу технологиялары мен наноматериалдардың қолданылу аймағына арналады. Оқу құралында Жану проблемалары институтының наноматериалдар мен нанотехнологиялардың әл-Фараби атындағы ҚазҰУ мен дайындамалары мен зерттеу нәтижелері ұсынылған.

Нанотехнологиялар – қоғамның және өндірістің дамуының негізгі бағыттарының бірі болып табылады. Сондықтан аталған ғылым саласының дамуы әртүрлі мақсаттағы объекттерді алуды қамтамасыз етеді.

Оқу құралы «5В060600 – Химия» мамандығындағы студенттерге, сонымен қатар «6М074000 – Нанотехнологиялар мен наноматериалдар» мамандығының магистранттарына және «6D074000 – Нанотехнологиялар мен наноматериалдар» мамандығының PhD докторанттарына арналған. Сондай-ақ оқу құралы мамандар мен оқытушылардың арасында кеңінен қолданылуы пайдалы болуы мүмкін.

УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

©Нажипқызы М. және басқалар, 2016 ISBN

© КазНУ им. аль-Фараби, 2016

МАЗМҰНЫ

	Алғы сөз	6
	Кіріспе	8
1	1-ТАРАУ. ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ НАНОМАТЕРИАЛДАРЫНА КІРІСПЕ	
1.1	Наноәлемге кіріспе	10
1.2	Қасиеттерінің өлшемдеріне тәуелділігі	11
1.3	Наножүйелердегі кванттық физиканың негіздері	11
1.3.1	Электрон	14
1.3.2	Фотондар	16
1.3.3	Экситондар	17
1.3.4	Атомдардағы байланыстар	17
1.4	Кристалдық құрылым	18
1.5	Нанобөлшектердің өсу және түзілу модельдері	19
1.5.1	Сирстың дислокационды моделі	20
1.5.2	Бу-сұйықтық-кристаллдық (БСК) - Вагнер – Элис механизмі	23
1.6	Наноматериалдардағы өзін-өзі басқару	28
1.7	Жартылайөткізгішті гетероқұрылымдар мен наноқұрылымдар	31
1.8	Наноөлшемді гетероқұрылымдарды синтездеудің әдістері	32
1.9	Нанокластерлер	34
1.10	Мур заңы	37
1.11	Кванттық нүктелер	40
1.12	Сутегі энергетикасындағы наноқұрылымды отындық элементтер	41
1.13	2D-материалдар және олардың қасиеттері	43
2	2 ТАРАУ. КІШІ КӨЛЕМДЕГІ БӨЛШЕКТЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ӨЛШЕМДЕРІН СПЕКТРЛІК ӘДІСТЕРМЕН ӨЛШЕУ	
2.1	Шағын бұрышты рентгендік шашырау	47
2.2	Инфрақызыл және Раман спектроскопиясы	49
2.3	Оже - электронды спектроскопия	53
2.4	Рентгенді фотоэлектронды спектроскопия	56
3	ТАРАУ 3. КӨМІРТЕКТІ НАНОҚҰРЫЛЫМДАР	
3.1	Графенді және графен тектес материалдар	62
3.1.1	Графеннің құрылымы	66
3.1.2	Раман спектроскопиясы құралымен графеннің қасиеттерін сипаттау	67
3.1.3	Графеннің мүмкін болатын қолданысы	70
3.1.4	Графеннің аса гидрофобтылығы	71
3.2	Көміртекті нанотүтікшелер	74

3.2.1	Көміртекті нанотүтікшелердің аса гидрофобтылығы	81
3.2.2	Нанотүтікшелерді алу технологиялары	86
3.2.3	Нанотүтікшелердің қолданылуы	89
3.3	Фуллерендер	90
3.3.1	Фуллерендерді алу технологиялары	92
3.3.2	Нанотүтікшелерді қолдану	95
3.4	Нанотехнологияны көміртекті талшықтар мен олардың негізіндегі өнімдерді өндіруге қолдану	96
3.4.1	Көміртекті талшықтардың әлемдік нарығы	97
3.4.2	Көміртекті талшықтардың құрылымдары	99
3.4.3	Көміртекті талшықтардың классификациясы	101
3.4.4	Полиакрилонитрил көміртек талшықтар	102
3.4.5	Гидратцеллюлозды көміртекті талшықтары	104
3.4.6	Өрілген көміртек талшықтары	106
3.4.7	Пиролитикалық көміртекті талшықтар	109
3.4.8	Көміртекті талшықтардың аса гидрофобтылығы	111
3.4.9	Көміртекті талшықтардың қолданылуы	116
3.5	Композициялық материалдардың классификациясы	117
3.5.1	Композициялық материалдардың қасиеттері	118
3.5.2	Композициялық материалдарды дайындау технологиясы	120
3.5.3	Композициялық материалдарды қолдану	121
4	ТАРАУ 4. НАНОБӨЛШЕКТЕРМЕН НАНОКРИСТАЛЛДЫҚ ҰНТАҚТАР	
4.1	Асфальтенді наноагрегаттар	124
4.2	Алтынның нанобөлшектері	125
4.3	Күмістің нанобөлшектері	127
4.4	Микро- және нанобөлшемді бор карбиді: синтез, құрылымы және қасиеті.	131
4.5	Органикалық нанобөлшектер	133
5	ТАРАУ 5. КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ НАНОМАТЕРИАЛДАР	
5.1	Тиімділігі жоғарғы және энергия үнемдегіш ток көздеріне арналған жаңа материалдар	137
5.2	Күн элементтері	137
5.3	Арглабин формалы дәрі-дәрмек үшін нанотехнология	144
5.4	Коллоидты наноматериалдар	145
5.5	Полимер-протекторленген және металдардың гельді имобилизделген нанобөлшектері.	146
5.6	Каталитикалық жүйелер	148
5.7	Аэрогельдер. Графен және көміртекті нанотүтікшелердің негізінде синтездеу және олардың қасиеттері.	152
5.7.1	Көміртекті аэрогелдердің қолданылуы	162

6	ТАРАУ 6. ЖАНУ ПРОБЛЕМАЛАРЫ ИНСТИТУТЫНЫҢ НАНОМАТЕРИАЛДАР МЕН НАНОТЕХНОЛОГИЯ ОБЫЛЫСЫНДАҒЫ ДАЙЫНДАМАЛАРЫ МЕН ЗЕРТТЕУЛЕРІ	
6.1	Фуллерендерді көмірсутектердің жану режимінде алу әдісі	168
6.2	Аса гидрофобты көміртекті беттерді жану режимінде синтездеу	169
6.3	Күн элементтері (тақырып қайталануда)	170
6.3.1	Жалында синтезделген металл оксидтерінің нанобөлшектерін пайдаланып кремнийлі күн элементтерінің параметрлерін жақсарту	178
6.4	Графеннің жалында түзілуі	180
6.5	Электроспиннинг әдісі бойынша әртүрлі қоспалармен полиметилметакрилат наноталшықтарын алу	181
6.5.1	Импульсті электроспиннинг әдісімен талшықтарды алу	182
6.6	Пиролиз әдісімен КҚКНТ синтезі	187
6.7	Наноматериалдардың механохимиялық синтезі	192
6.8	Наноөлшемді материалдардың ӨЖ-синтезі	194
6.9	Газ синтезіндегі метанның көмірқышқылды конверсиясы үшін наноөлшемді катализаторлар синтезі	195
6.10	Графен және көміртекті нанотүтікшелер негізінде алынған аэрогельдер	196
6.11	Күміс нанобөлшектерінің алынуы	201
6.12	Әртүрлі табақшаларда кремний карбидінің жұқа қабаттарын синтездеу әдісі	203

АЛҒЫ СӨЗ

Нанотехнология - бұйымның өзінің жаңа мүмкіндіктеріне сәйкес молшылыққа әкелетін жаңа өндірістік төңкерістің негізі ретінде қарастырылып жатыр. «Нанотехнология» термині, өзінің логикалық құрылымымен наноөлшемді объектілер негізіндегі материалдар мен бұйымдардың өндірісіндегі технологияға жатады.

Аталған термин 1974 ж ұсынылды және сол кезде макроскопиялық бөлшектерді нанометрлік рұқсаттармен технологиялық өңдеулерді анықтады. Тек өткен ғасырдың 80 - жылдары ғана мүлде жаңа мағына берілді. Шын мәнінде технологиялық бағытқа қарағанда ғылыми пәнаралық дәрежесінің басымдығымен анықталды, яғни қасиеттерінің құрылымы нанометрлік диапазонда анықталатын қондырғылар мен материалдардың физикалық, химиялық және биологиялық мүмкіндіктерін қолдануды зерттеу. Дәл осы себепті халықаралық 2006 жылы қабылданған «Нанотехнологияға арналған терминологияда» жиі қолданылатын «нанотехнология» терминінен бөлек «наноғылым» термині де бар.

Наноғылым мен нанотехнология өзара байланысқан физика, химия және биологияның күрделі кешенді үш ғылыми бағытымен бірге жүреді.

Объектілердің өлшемдері кеміген сайын жүйенің потенциалды әсер ету жылдамдығы артады, ал бұл өз кезегінде электроника мен есептегіш техниканың маңызды аспектісі болып табылады. Реалды қондырғылардағы қол жеткізген жүйелердің жылдам әсер етуі 1 нс (10^{-9} с) құраған, бірақ әлі де бірнеше ретке, ал нанокұрылымдар үшін – фемтосекундтарға дейін азаюы мүмкін.

Үлкен және аз меңгерілген макродеңгейден (мұнда тұтас ортаның жақсы дайындалған континуальды теориялары мен инженерлік есептеу әдістері мен конструкциялаулар пайдаланылады) бірқалыпты микродеңгейге ауысатын және одан әрі атомарлық (кванттық механика заңдарына бағынады) деңгейде кең материялар құрылымынан тұратын – наноөлшем бар. Дәл осы деңгейде өте маңызды биохимиялық үдерістер ДНҚ, РНҚ макромолекулалары, ақуыздар, ферменттер және терең түсінікті қажет ететін субжасушалық құрылымдар арасында жүреді. Наноөлшемде бұрын белгісіз болған өнімдер мен адамдар қауымдастығын түбегейлі өзгерте алатын технологиялардың жасанды түрде алынуы мүмкін. Кішкене өлшемдегі және төменгі температуралардағы пайда болатын спецификалық кванттық өлшемдік эффекттер электроникада, оптикада, есептегіш техникада пайдаланылуы мүмкін.

Ұсынылып отырған оқу құралының басқа көптеген нанотехнология саласындағы оқу құралдары мен монографиялардан айырмашылығы авторлар жекелеген наноэффекттердегі мәселелерді талқыламай жалпы нанотехнология мен наноөлшемге түсініктер мен концептуалды тәсілдерді көрсетуге тырысады. Біздің нанотехнология жөніндегі ұғымымыздың негіздері мен ғылымның осы бағытының бүгінгі құндылықтары және оның алдағы уақыттағы келешегі максималды жалпыланған түрде қарастырылады.

Нанотехнологияның Қазақстандағы дамуының маңызы еселеп артуда. Нанотехнологияның пайда болуы қарапайым көзге көрінбейтін заттар мен қондырғыларды алудың философиялық жаңа сапалы деңгейін білдіреді.

Қазіргі таңда бүкіл әлемде нанотехнологиялық төңкеріс жүріп жатыр. Қазақстандық ғалымдар бірқатар жылдар бойы наноматериалдар саласын зерттеуді сәтті дамытып жатыр. Біз тек мамандықтар дайындап, дәрістер оқып, курстар ұйымдастырып қана қоймай заманауи қондырғыларды пайдаланып іргелі және қолданбалы зерттеулер жүргізе аламыз.

Наноматериалдар мен нанотехнологиялардағы іргелі және қолданбалы түсініктердің дамуы жақын уақыттың өзінде адам өміріндегі көптеген салаларда түбегейлі өзгерістерге әкеледі: материалтануда, энергетикада, электроникада, информатикада, машина жасауда, медицинада, ауыл шаруашылығында, экологияда. Компьютерлік-ақпараттық технология және биотехнологиямен бірге нанотехнология XXI-ғасырдағы ғылыми - техникалық төңкерістің іргесі болып табылады.

2014 жылы З.А. Мансуров, М.Т. Габдуллин редакциясымен Қазақстандық ғалымдардың осы бағыттағы зерттеулері мен заманауи деңгейін көрсететін «Белая книга по нанотехнологиям» (Нанотехнологияның ақ кітабы) атты еңбегі жарық көрді.

Оқу құралының бірінші тарауында наноматериалдардың химиясы мен физикасына кіріспе келтірілген, екіншісіне – кішкене бөлшектердің өлшемдері мен қасиеттерін анықтауға арналған спектрлік әдістер жазылған, үшіншісінде – көміртекті нанокұрылымдарға материалдар, төртіншісінде - нанобөлшектер мен нанокристалдық ұнтақтар қарастырылған, бесінші тарауда – көпфункционалды наноматериалдар, алтыншы тарауда - Жану проблемалары институтының наноматериалдар мен нанотехнологиялар саласындағы зерттеу нәтижелері мен дайындамалары көрсетілген.

Осы оқу құралының авторлары – Жану проблемалары институты мен әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Химия және химиялық технологиялар факультетінің, университеттік бағдарламадағы нанотехнологиялық зерттеулерге белсенді қатысатын жаңа материалдар алудан тәжірибелері мол ғалымдар.

КІРІСПЕ

Аталмыш оқу құралының негізгі мақсаты – мамандарды нанотехнология зерттеулерінің жай-күйімен таныстыру, сондай-ақ, «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» бағытында оқитын магистранттар мен докторанттар келешекте наноматериалдардың дамуына үлес қосады және оларды қоғамдық өмірде пайдалануға қадам жасайды.

Қазіргі таңдағы заманауи технологиялардың дамуы ЖОО студенттеріне (1-100 нм) наноөлшемге ие бөлшекті материалдар мен заттардың қасиеттеріне тікелей байланысты пәндерді оқытуға бағытталуда. Бұл өз кезегінде, көрсетілген өлшемдегі бөлшектер ірі дисперсиялы күйдегі бөлшектерден гөрі едәуір жақсы қасиеттерін айқын көрсетеді. Осының арқасында заманауи электронды құрылғыларда, медицинада, биотехнологияда, каталитикалық үдерістерде сәтті қолданылып жүр және аса берік, асқын өткізгіштік, асқын сусымалы қасиеттерге ие.

«Наноматериалдар мен наноқұрылымдарды алудың физико-химиялық негіздері» пәнін негізгі оқу бағдарламасына енгізу жоғарғы дисперсиялы жүйелерді жүйелелілік оқудың маңыздылығын атап көрсетеді және арнайы пәндердегі нанообъектілер, наноқұрылымдар қасиеттерін қарастырумен байланысты сұрақтарға терең түсіну үшін қажетті теориялық негіздерді жасауға септігін тигізеді.

Нанотехнология дамуының іргелі мағынасы, онымен іргелес ғылым шеңберінде жаңа қасиеттер мен берілген параметрлерден тұратын жаңа материалдар синтезі мен зерттеулерден тұрады. Бұл саланың дамуы бүкіл заманауи ғылымның даму болашағын анықтайды. Жаңа синтезделген материалдарсыз ғылымның барлық салаларында даму мүмкін емес.

Дамыған елдердегі нанотехнология дамуының маңызды көрсеткіштерінің лездік және сәтті дамуы оқу курстары мен бағдарламаларын жаңарту болып табылады, ол өз кезегінде, зерттеушілердің жаңа буынын, күрделі және көпсалалы ғылым мен техника саласында еңбек етуге қабілетті инженерлер мен мамандарды кәсіби түрде жетілдіруге септігін тигізеді.

Наноматериалдар құрылуы мен нанотехнология дайындамаларының мүмкіндіктері туралы адамзат ертеректе ой елегінен өткізе бастаған. Ежелгі Рим ақыны және ғалымы Тит Лукреций Кар «Табиғат дүнелері туралы» атты туындысында «Белгілі бір шекараға дейін өлшемдері бойынша заттардың алғашқылығы әр тектес екеніне көз жеткізесің» деп, - әртүрлі қасиеттерге ие әртүрлі заттар алуға болатынын ескере және қорыта келе «заттардың алғашқылығы» деген ұғым енгізеді. Қажетті құралдар мен материалдарды құру үшін жеке дара аса ұсақ бөлшектерді қолдану туралы ой орта ғасырдағы алхимиктер, XVII-XVIII-ғасырлардағы атақты ғалымдар М.В. Ломоносов пен француз П. Гассендиден туындаған [1,2]. Заманауи ғылыми-әдістемелік жоспарларда шағын объектілерді (атомдар, молекулалар немесе олардың топтары) жинақтау жолымен жаңа материалдар құру мүмкіндігін Нобель сыйлығын иеленген Р. Фейнман 1959 жылы көрсетті.

1974 жылы «Нанотехнология» терминін ең алғаш жапондық ғалым Н. Танигучи ұсынған болатын [1]. Дәстүрлі микроқұрылымды материалдармен салыстырғанда көптеген қызықты, әрі пайдалы қасиеттерді иеленуі тиіс дән өлшемдері 100 нм кіші емес материалдарды құру мүмкіндігін неміс ғалымы Г. Глейтер 1981 жылы ұсынды [3]. Ол және оған тәуелсіз ғалым И.Д. Морохов екеуі нанокристалдар туралы көзқарастарды ғылыми әдебиеттерге енгізді [3,4]. Кейіннен келе, Г. Глейтер ғылыми пайдалануда нанокристалдық материалдар, нанокұрылымдар, нанофазалылар, нанокомпозиттер терминдерін енгізді [5].

Американ физигі Нобель сыйлығының лауреаты Ричард Фейнман 1959 жылы келесідегідей негізгі нанотехнологиялық идеяны атап өтті – атомдық деңгейде жүргізілген, әрі дефектісі жоқ шындықты тұжырымдау. «Қай ғылым саласы біздің болашағымызды қамтамасыз етуге қауқары жетеді деген сауалға нанотехнология деп жауап берер едім». Нанотехнологияның құрылуы және жаппай таралуы ақпараттық технология мен электрдің пайда болуымен салыстырғанда ғылым мен техникадағы жаңа революция болып есептелінеді. Нанотехнология жаңа, алтыншы технологиялық тәртіп ядросына кіреді (биотехнология, мембранды және кванттық технологиялар, фотоника, микромеханика, термоядролық энергетикамен қатар). Болжамға сүйенсек, жаңа технологиялардың таралу кезеңі 2020 жылға таман, ал өтеу кезеңі - 2040 жылдары аяқталады. Нанотехнология көмегімен 2009 жылы әлемдік нарық тауарлары 254 млрд. долларды құрады. 2015 жылы 1 трлн. долларға жетсе, 2020 жылдары 3 трлн. долларды құрайды деп күтілуде. Осындай позиция қоғамдық санада кең тарап қана қоймай, сонымен қатар, еліміздегі мемлекеттік саясатпен - технологиялық инновациялық даму басшылары тарапынан қолдау көрсетілуде, сонымен қатар, ақпараттық технологиялар қалай жүзеге асырғаны сияқты, нанотехнологияның келешекте экономика мен қоғамды күрт өзгертетіндігіне күмәнданатындар да бар.

1-ТАРАУ. ФИЗИКА ЖӘНЕ ХИМИЯ НАНОМАТЕРИАЛДАРЫНА КІРІСПЕ

1.1. Наноәлемге кіріспе

Наноматериалдар нанотехнологияның ғылыми іргетасы болып табылады. Келешекте бізді наноматериалдар ауқымында революция күтіп тұр. Олардың негізіндегі өнімдер, материалдар мен құралдар, наноробот тектестер біздің өмірімізді гүлдендіреді. Мұнымен бәрі келіседі, алайда осының боларын ешкім де кесіп айта алмайды. Бүкіл әлем бойынша қазіргі таңда наноматериалдар зертханалардағы көптеген өңдеулер мен зерттеулерде негізгі пән болып табылады. Олар едәуір ұсақ компонентті өнімдердің өнімділігін арттыруға талпынуда. Әлбетте, мұның бәрі максималды түрде төмен бағада болуы тиіс. Наноөнімдер жасап шығаратын компаниялар саны күн санап артып келеді. Сондықтан да наноматериалдар эволюциясын заманауи әлемдегі көптеген салаларға біртіндеп ықпал ететін процесс ретінде қарастырғанымыз жөн.

Наноматериалдарда осындай масштабтарда материалдардың бірегей механикалық, оптикалық, магниттік, электрлік қасиеттерге ие болатындығымен қызықты. Ал, туындаушы қасиеттері электроникада, медицинада және басқа да маңызды салаларда кеңінен қолданылатын мәнге ие. Кейбір наноматериалдар табиғатта кездеседі, алайда, нақ қолданыстары бар және көптеген өнімдер мен процестерде қолданылып жүрген синтезделген наноматериалдарға ерекше ден қойылуда. Оларды күнделікті тұтынатын өнімдерден табуымызға болады: күн көзінен қорғайтын кремдер, косметика, спорттық тауарлар, киімдердегі кір жұқпайтын заттар, шиналарда, электроникаларда, сондай-ақ, басқа да тұрмыстық заттарда, медицинада диагностика, визуализация және дәрілік құралдарды жеткізу мақсатында кеңінен қолданылады.

Наноматериалдар молекулалық (нанометр) 10^{-9} м деңгейде өңделген ресурс болып табылады және олардың ірі емес өлшемділігі мен жаңа қасиеттерінің арқасында өзінің күнделікті макроөлшемді күйлері байқалынбаған. Материалдар нанодоңгейде әр түрлі қасиеттерге ие болатындығының екі себебі бар. Біріншіден, салыстырмалы бетінің ауданының ұлғаюы, екіншіден, жаңа кванттық эффекттерінің пайда болуы. Наноматериалдар өзінің көлеміне макроөлшемдік формаларына қарағанда үлкен беттік ауданға ие, нәтижесінде, химиялық белсенділіктің жоғарылауына әкеп соғады. Сонымен қатар, нанодоңгейде кванттық эффекттері материалдардың сипаттамалары мен қасиеттерін анықтауда маңызды рөл атқарады, бұл өз кезегінде, материалдардың оптикалық, магниттік және электрлік жаңа түсініктеріне әкеледі.

Наноматериалдарға бағытталған орасан зор қызығушылық олардың механикалық, электрлік, оптикалық және магниттік қасиеттерінің соңғы жылдары көптеген зерттеулерге алып келді.

Нанофазалық керамиканың өңделуі ерекше қызығушылыққа ие, бұл материалдар ірі керамикалық дәндермен салыстырғанда жоғары температураларда едәуір иілгіш.

Наноқұрылымдық жартылайөткізгіштер алуан түрлі бейсызық оптикалық қасиеттер көрсетеді. Жартылайөткізгіш Q-бөлшектер кремний ұнтақтарындағы люминесценция немесе кремний-германийлі кванттық нүктелер, оптика-электрондық аспаптардағы инфрақызыл ерекше қасиеттеріне алып келетін квантты-өлшемді эффектілер көрсетеді. Наноқұрылымдық жартылайөткізгіштер күн элементтеріндегі қабат ретінде қолданылады.

Наноөлшемді металл ұнтақтар газға төзімді материалдар өндірісінде, тығыз бөліктерге және кеуекті жабындарға пайдаланылады. Суық балқытып пісіру қасиеттері иілгіштігін ескергенде металды металға пісіріп ұстатуға тиімді.

1.2 Қасиеттерінің өлшемдеріне тәуелділігі

Қатты денелердің қасиеттері көбінесе олардың өлшемдеріне тәуелді. Ауқымы кең материалдарды зерттеу барысында микроскопиялық бөлшектер орташаланады. Макромасштабты материалдармен жұмыс жасайтын оптика, электр магнетизм, механика, физиканың дәстүрлі ауқымында өлшемдері миллиметрден басталып километрге дейін аяқталатын үлгілер зерттелінеді. Мұндай материалдар орташаланған сипаттамаларға ие: механикадағы Юнг модулі мен тығыздық, электр магнетизмдегі электрлік кедергі мен магниттік қасиеттер, оптикадағы диэлектрлік өтімділік. Наномасштабты деңгейдегі қасиеттерді түсіну үшін макроскопиялық және мезоскопиялық деңгейде сәйкес қасиеттер туралы көзқарастарымыз болуы тиіс.

Көптеген маңызды наноқұрылымдар элементтердің IV тобы - *Si* және *Ge* синтезделетіні бізге мәлім, жартылайөткізгішті қосылыстар $A^{III}B^V$, мәселен, *GaAs* немесе $A^{II}B^{VI}$ (*CdS*). Осылайша, жартылайөткізгіштердің көлемдік қасиеттерінің өзгерісін наноқұрылымдарға қосқанда осы материалдарда қарастырылады [6]. Мәселен, MoS_2 тікелей емес зонадағы жартылайөткізгіштік қосылыстың қасиеттерін зерттеу барысында көлемді материалдармен салыстырғанда моноқабаттың тыйым салынған зонасының ені 0,5 эВ-қа жоғары екендігі анықталды.

1.3 Наножүйелердегі кванттық физиканың негіздері

Кванттық физика нанометрлік масштабта дәстүрлі физикада түсіндірілетін әлемнің мүлдем өзгеше қырын береді. Мәселен, «молекула» дискретті энергетикалық деңгейдегі электрондардың қатысуымен бұлттар ретінде сипатталынады; алайда, бұл модельдеу ретінде қарастырылуы ықтимал. Кванттық физика заңдарына сәйкес бүкіл өлшенетін элементтердің өлшемдері, олардың қасиеттері, біздің әлемдегі әр ағза, атомнан бастап материяның әр түрлі күйіне дейін, материяның барлық қасиеттері кванттық

физика көзқарастары арқылы түсіндірілген. Дәстүрлі физика біздің әлемнің макроскопиялық ауқымы жағынан эффективті және жеткілікті түрде түсіндіреді, әрі ірі объектілермен істес, ал, кванттық физика ұсақ дискретті объектілермен істес. Алайда, макроскопиялық объектілерді зерттеу әдістерінің эволюциясы және одан шығатын ғылыми жаңалықтар бізді әлемдегі кванттық табиғат шеңберінде білікті маман болуымызға септігін тигізеді. Біздің көзқарасымыз толыққанды түрлендірілді және нәтижесінде өмірлік көзқарастарымыз өзгерді.

Бүгінгі таңда микроэлектроника компоненттерінің миниатюризациясы күнделікті іске айналды. Мур заңы бойынша, әрбір чиптегі транзисторлар саны жыл өткен сайын екі есеге көбейіп отырады, бұл идеяның жұмысын көрсетуімізге болады. Бұл бізді зертханалардағы чиптер өндірісі жайлы ой өрбітуімізге негізделеді. Зертханадағы инженерлер мен техникалық тұлғаларды біздің кезеңіміздегі технологиялық бас біріктіру деп қарастырыуымызға болады. Микрокомпьютерлер, микропроцессорлар, ұялы телефондар мен USB-қосқышы бар MP3-плеерлер бүгін күллі жұртқа қолжетімді. Осы бірнеше он жыл ішінде негізінде субмикронды және наноэлектроника идеясы зертханаларда өңделінуде. Ағымдағы технологиялық шектеулер жуық арада алып тасталынады, осыған орай заманауи инновациялар техника мүмкіндіктерін кеңейтіледі. Көміртегілі нанотүікшелер секілді жаңа материалдар күнделікті тұрыста қолданысқа енгізіледі.

Наноәлем атомдар мен қатты денелер арасындағы дәнекер, ол үлкен молекуладан бастап үлкен емес қатты заттың зат құрылымы арасындағы берік байланысқа алып келеді. Нақтырақ айтқанда, наноәлем молекулалардың қасиеттері мен құрылымдары зерттелінгенге дейінгі бірнеше ұзақ уақыттан бұрын пайда болған. Оптикалық аспаптардағы прогресс (электрондық микроскоптар, сканирлеуші туннельді микроскоптар және атомды-күштік микроскоптарда), сондай-ақ, талдауға арналған қондырғыларда (әсіресе рентгендік, нейтрондық және масс-спектрометрлік) наноәлем ашылуында шешуші факторларға айналды. Ғалымдар оны басқаруды игерді және едәуір күрделі құрылымдар құруда. Наноскопиялық материалдар наноматериалдар құрау мақсатында жасалынатын үдерістер секілді күн санап артып келеді. Керамика, әйнек, полимерлер және талшықтар секілді наноэлементті жаңа материалдардың белгілі бір мөлшері нарықтық тауарлар қатарында бар және күнделікті өмірде кір жуу машинасынан бастап құрылысқа дейін қолданылады. 1959 жылғы Нобель сыйлығының лауреаты Ричард Фейнман «нано» атты керемет ұғымды енгізді; американдық физикалық қоғам конференция кезінде: «...мұның негізінде және де тағы бөлмелер бар» деген.

Наноәлем біздің әлемнің бір бөлігі болып саналады, мұны түсіну үшін, оны санамызға сыйдыруымыз қажет және күш, жылдамдық, салмақ секілді ұғымдарды ескеруіміз қажет. Ол кванттық физика заңдарына бағынады. Аталмыш бақылау макроскопиялық қасиеттерге қатысты физика заңдарына сүйенетін келешектегі теорияларды зерттеуімізге алып келді. Мәселен, «P»

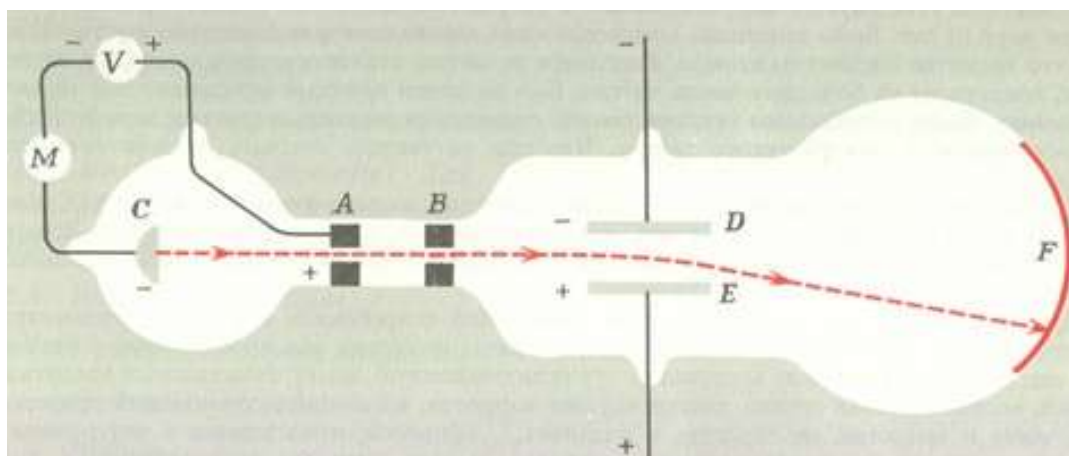
газ қысымы, оның көлемі « V » және температурасы « T » байланысты заң, T тұрақты температура жағдайында PV – теңдеу тұрақтысына тең. Бұл заң қозғалтқыштардың қалай жұмыс істейтінін бейнелейді. Атмосфералық қысым жағдайында газдың әр литрінде шамамен $10,000 \times 10^{18}$ атомды құрайды, атомдардың орасан зор мөлшері болғандықтан, біз әрбір жеке атомның қозғалысын жіті бақылап, алдын-ала кесіп айта алмаймыз. Бұл қозғалыс вакуум жағдайында және ерекше төмен температураларда бақыланады, әйтсе де, бұл жағдайда қалыпты жағдайдағы физиканың басқа да заңдары қолданылады. Сондай-ақ, электр шеңберінде сымдардағы белгілі бір бөлігіндегі « U » потенциалдар айырымы, оның кедергісі « R » және « I » электрлік ток ағыны сипатталынатын $U=R \times I$ Ом заңын қарастыруымызға болады. Осы теңдеудің қарапайымдылығы өткізгіштегі бағытталған электр ағыны туындайтын элементар бөлшектер электрондар екендігінен шығады. Ампер бір секундта шамамен 10^{19} ұсақ бөлшектер қозғалыста болатын электр тогының бірлігі. Кедергі электрондардың атомдармен әсерлесу нәтижесінде алынған статистикалық мәнге ие. Газдардағы электрондар саны едәуір мол. Бірлік электронның тәртібін бақылауымызға болады, алайда бұл жерде физиканың басқа да заңдары орындалады. Бұдан басқа, макроәлемдер өлшемдер үздіксіз; алайда, наноәлемде басқаша. Бұл масштабта не болып жатқандығын зерттеген және ұғынуға талпынғанда, нақтырақ айтқанда, біз қарайтын заттарға деген көзқарасымызды өзгертуіміз қажет. Кванттық физикадағы жаңа концепциялар бізді қоршайтындардан келіп шығатыны сөзсіз. Әйтсе де, біздің әлем кванттық механиканың іргелі заңдарының сипаты болып табылады. Наноәлемде болып жатқан үдерістер бір-бірінен ажыратылатындықтан, ондағы біздің ақылға қонымды ой-өрістеріміздің мән-мағынасы жоқ, бұл әлем шеңберінде жаңа ұғымдар енгізуіміз тиіс. Бұл бір сағат мезетінде емес, біртіндеп орындалады. Ғалымдарға ешқайсыларының күмәнін туғызбаған бүкіл белгілі құбылыстарды сипаттауға және оларға сай жалпы теориялар беруге мүмкіндіктері ашылды. 20-ғасырлардан бері ғалымдар дәстүрлі физиканың реал шектеріне жету және физиканың жаңа саласын құру мақсатында атомдық әлемді зерттеді. Кванттық физика кванттық немесе толқындық механика ретінде танымал. Бұл физиканың тармағына зат пен сәуле арасындағы энергия алмасу әрқилы мөлшерде (кванттар) жүретіндігін көрсеткен (Макс Планк жасаған ол физика бойынша 1918 жылғы Нобель сыйлығының лауреаты). Физик Луи де Бройль (физика бойынша 1929 жылғы Нобель сыйлығының лауреаты) толқындық механиканың негізін салды. Эрвин Шредингер мен Поль Дирак (физика бойынша 1933 жылғы Нобель сыйлығының лауреатын өзара бөлісіп алған) кванттық механиканың жалпы формуласын қорытып шығарды. Соңында, Вольфганг Паули (физика бойынша 1945 жылғы Нобель сыйлығының лауреаты) бүкіл әлем физиктері атомдық әлем құрылымының болжау нұсқаларының бірі ретінде қабылдаған, ол бөлшектердің күйін реттейтін, «тыйым салу» принципімен белгілі болған.

Осы уақытқа дейінгі зерттеулердің бірде біреуі кванттық физика теорияларының заңдарын жоққа шығарған жоқ, зерттеулердің бұл аймағы әлі

күнге дейін зерттелуде. Кванттық физика, сондай-ақ, көзге елестету қиын, алайда, бізге химия, транзисторлар және лазерлерді зерттеп білуге септігін тигізетін, жаңа қасиеттері бар таңғажайып әлемді толық сипаттайды [7].

1.3.1 Электрон

Бүкіл заттар біздің әлемде құрылыс кірпіші «наноәлем» атомнан басталады. Атом массасы оң электрлік зарядтан тұратын протондардан, массасы протондармен бірдей бейтарап зарядты нейтрондардан құралатын атом ядросында шоғырланған. Нейтрондар өзара электростатикалық тебіліс салдарынан протондарды ұстап тұруды қалыпқа келтіреді. Ядро маңайындағы бүкіл кеңістік теріс зарядталған бөлшек – электрондармен толтырылған. Электронды 1897 жылы Джозеф Джон Томсон ашқан. Газдық разряд сипаттамаларын зерттей отырып, Томсон разрядты түтікшеде түзілетін катодтық сәулелер теріс зарядталған бөлшектерден тұратындығын анықтаған. Электр және магнит өрісінде катодтық сәулелерді ығыстыра отырып, бұл бөлшектің зарядының массасына қатынасы $e/m = 2.71828183 \text{ м}^{-1}$ екенін Томсон анықтады. Оның тәжірибелік жолы: катодтық сәулелер газ құрамына тәуелсіз, атомдардан гөрі едәуір жеңіл бөлшектер екендігі көрсетілген (1.1-сурет). Бұл бөлшектер «электрондар» деп аталынды.



1.1-сурет. Томсон тәжірибесі

Электрондар саны протондар санымен тең. Сондықтан да атомдық бірлік бейтарап. Электрондардың таралуы атомдардың химиялық қасиеттерімен негізделген. Электрон массасы протон массасымен салыстырғанда шамамен $1/2,000$ есені құрайды, сонымен қатар, электр өрісін туғызатын бағытталған қозғалыс тудыратын негізгі электр зарядын тасымалдайды. Протон сияқты, ол «айналмалы» деп аталады және магнетизмге әкелетін магнит өрісіне ие. Электронды, жиілігі оның энергиясынан тәуелді толқын ретінде сипаттауға болады. Оның толқын тәріздес құрылымы атомдық құрылымды түсіндіреді: электрондар өздерінің толқындарына сәйкес стационар режимдерінен тәуелді зоналарға топтастырылады. Акустика аймағында резонанстық құбылыстарды

бақылау жолымен стационар режим жұмысын әрқайсысымыз көзбен көре аламыз, мәселен, гитара ішегінің вибрациясы. Электрондар квантты күйде не дискретті күйде болады. Кванттық әлемде үздісіздік жоқ және нөмірлеу мүмкін емес. Екі электрон екі мәннің туындауымен негізделген бір күйде болуы мүмкін. Егерде атомды егжей-тегжейлі қарастырсақ, ол өзі болатын салыстырмалы кеңістікте оның массасы орасан зор. Әр электрон ядроға едәуір жақын қабаттар түзе отырып ядро маңайына шоғырланады. Қабаттардың әрқайсысы шектеулі электрондар санына ие. Атомдар арасындағы әсерлесу барысындағы едәуір маңызы зор қабаттар бірнеше күйге ие (электрондар жетіспеуіне олардың артылуы) ішкі қабаттар, олар электрондарды толтыруға ұмтылады немесе керісінше. Атомдар реті Менделеев периодтық кестесіндегі олардың массаларына тәуелді химиялық қасиеттеріне байланысты құралады. Олайша, ішкі қабатта бір электрон болған жағдайда, сілтілік металдарға тоқталамыз: периодтық кестенің бірінші бағанында орналасқан литий, натрий, калий және рубидий секілді. Ал ішкі қабат толтырылған және онда 8 электрон болса, Менделеев кестесіндегі сегізінші бағандағы инертті газдарға тоқталамыз: гелий, неон, аргон секілді. Бір протон және бір электрон сутегі біздің әлемдегі молекулалық құрылыста елеулі рөл атқарады. Оның ішкі конфигурациясы басқа химиялық қасиеттерді анықтайды.

1.3.2 Фотондар

Фотондар – жарық жылдамдығымен қозғалатын электромагниттің квант бөлшегі. Заманауи физикада фотон электромагниттік әсерлесудің тасымалы, бүкіл электромагниттік сәуленің формалары мен жарық құраушысының негізі болып табылады. Фотондарда масса мен заряд жоқ және толқындар секілді бөлшек қасиеттеріне ие. Ол электрлік бейтарап, сәйкесінше антибөлшекпен іспеттес. Электромагниттік сәулелер фотондар түрінде шығарылады және жұтылады. Фотон энергиясы мынаған тең:

$$E = h\nu \quad (1)$$

мұндағы h – Планк тұрақтысы, $4.14 \cdot 10^{-15}$ эВ·секундқа тең, ν – электромагниттік тербеліс жиілігі, сәйкесінше, импульс келесі жүйеге тең:

$$p = \frac{E}{c} \quad (2)$$

мұндағы c – жарық жылдамдығы (3×10^8 м/с).

Фотон энергиясы өздігінен ыдырамайды, бөгде бөлшектермен әсерлесу барысында беріледі (немесе құрылады).

Реал фотондармен қоса, виртуалды фотондар да бар. Реал фотондар, жоғарыда атап өтілгендей, электромагниттік сәулелену энергиясын тасымалдайды, бұл энергияға сәйкес, радиотолқындар, әдеттегі жарық,

рентген сәулелері және гамма-кванттар түрінде болады. Виртуалды фотондар да электромагниттік сәулелену энергиясын тасымалдайды. Осындай фотондар үшін импульс пен энергия арасындағы тәуелділік $p=E/c$ орындалмайды. Виртуалды фотондардың массасы бар және тыныштық күйде бола алады. Кванттық механиканың анықталмағандықтар қатынасы барысында виртуалды бөлшектердің қысқа мезеттік пайда болуы орындалады.

Екі зарядталған бөлшектердің арасындағы электромагниттік әсерлесу бір не бірнеше виртуалды фотондардың алмасуы түрінде жүреді. Электромагниттік әсерлесу тасымалы ретінде фотон табиғаттың іргелі күшін тасымалдайтын калибрленген бозондар класына жатады.

1.3.3 Экситондар

Экситондар - жартылайөткізгіштердегі фотондардың жұтылуынан туындайтын электрон-тесіктік байланысқан жұптар болып табылады. Мәселен, жартылайөткізгіштің өткізгіштік зонасында электрон бар және валенттік зонада тесік бар делік. Экситондар потенциалды жұмылдырылған және бейтарап зарядталған бөлшектер болып табылады. Олардың екі типі бар: Мотт-Ванье экситондары және Френкель экситондары, олар электрондар мен тесіктердің жуықтықтарымен ерекшеленеді. Мотт-Ванье экситондарында тасымалдаушылар бір-біріне салыстырмалы жақын қашықта орналасқандықтан, үлкен емес Кулондық тартылыс туындауы тарапынан электрон-тесіктің әлсіз әсерлесуі жүреді. Сәйкес байланыс энергиясы шамамен 10 МэВ. Френкель экситондарында керісінше, тасымалдаушылар бір-бірінен салыстырмалы алыс қашықта орналасқандықтан, үлкен емес Кулондық тартылыс туындауы тарапынан электрон-тесіктің күшті әсерлесуі жүреді. Сәйкес байланыс энергиясы шамамен 100 МэВ. Жартылайөткізгіштерде көбінесе салыстырмалы үлкен диэлектрлік өтімділігіне байланысты Мотт-Ванье экситондары қарастырылады. Френкель экситондары әдетте органикалық жартылайөткізгіштерде бақыланады. Экситондарды ауқымды жартылайөткізгіштерде жұтылу спектрінен байқауымызға болады. Бұл дегеніміз экситондар байланыс энергиясымен тікелей әсерлесетін өткізгіштік диапазон аймағынан төмен энергияға ие екендігімен түсіндіріледі.

1.3.4 Атомдардағы байланыстар

Беттік электрондардың арқасында атомдардың едәуір күрделі құрылымы бар: жаңа қасиеттер туғызатын қатты заттар не молекулалар. Атомдар арасындағы байланыс – химиялық байланыс ретінде танымал. Байланыстар ұғымы, атомдағыдай көне болып келеді. Оның алғашқы сөздік талқылауы грек философы Демокриттен бастау алған, атомдар арасындағы байланыс олардың формаларына, бөгде атомдарды қармап алу икемділігі мен қабілеттілігімен байланысты. Химиялық байланыс электрондардың

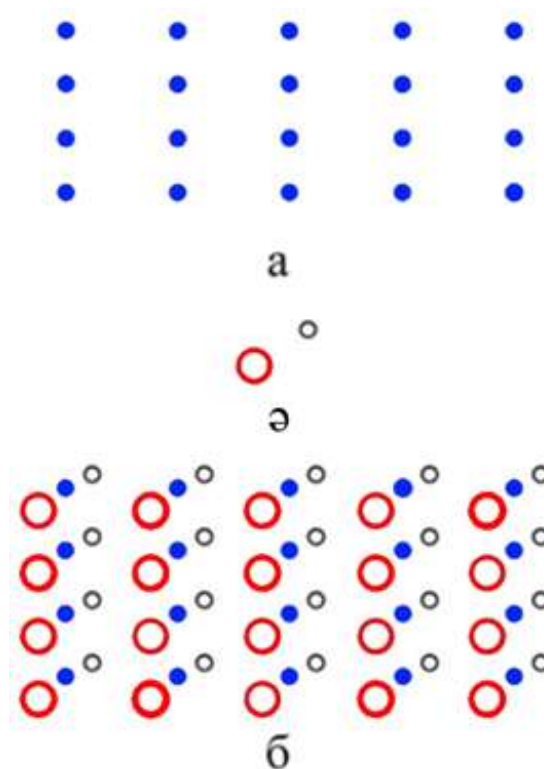
кванттық табиғаттарынан хабардар болсақ сонымен түсіндіріледі. Ішкі қабаттарда бірден бастап сегіз электронға дейін болатындығы белгілі. Атомдар арасындағы химиялық байланыс ішкі қабаттағы бір не бірнеше электрондардың бірігуімен негізделген, ондағы әр ішкі қабаттағы электрондар 8 электрондармен толтырылған. Бұл құбылыс *коваленттік байланыстың түзілуі* деп аталады. Бұл өз кезегінде, атомдарға бір-біріне жақындастырылуға алып келеді және күрделі атомдық қосылыстар – молекулалар туғызады. «LEGO» балалар конструкторының блоктарын едәуір ірі құрылымдар құру мақсатында құрастырып жинақтауын керемет мысал ретінде атап өтуімізге болады. Атомдар үшін ажырату күші екі жалпы электрондардан құрылған күй энергиясы екі тәуелсіз күйдегіден гөрі бәсеңдеу екендігіне негізделген. Атомдар бір-біріне жақындаған сәтте атомдық деңгейлерде бірі байланысқан, ал екіншісі байланыспаған энергетикалық деңгейлердегі атомдар екі молекулалық деңгейлер құру барысында коваленттік байланыс туындайды. Әр күй қарама-қарсы оң спинді екі электрон қабылдай алады, бірі толық молекулалық байланысқа ие, ал екіншісі анти-байланысқан – бос күйінде қала береді. Физиктердің пайымдауынша, молекулалық орбиталдар химиялық формулалар жолағында көрсетіледі, мәселен, көміртегінің екі атомының C-C байланысы. Бұл молекулалық орбита идеясы атомдар арасындағы визуалды байланыстары үшін пайдасы зор. Бұл химиядағы ең берік байланыс, жартылайөткізгіш материалдар негізін құрайтын әмбебап желім. Электростатикалық әсерлесу негізінде байланыстар түзетін басқа да типтері бар; әсіресе сутегі қатысатын байланыстар. Ірі органикалық-молекулалық құрылымдарда берік қосылыстар (коваленттік байланыстар), бір-бірімен байланыста, әрі бірін-бірі үзе алатын (сутектік байланыстар) қосылыстар әлемдегі тірі ағзалардың сенімділігі мен икемденуін қамтамасыз етеді.

1.4 Кристалдық құрылым

Кристалдық құрылымдар бетін түсіну үшін кристалдық құрылымдар классификациясы жайлы түсінігіміз болуы тиіс, ал ол үшін кристаллография негіздері ауқымында біліміміз болуы қажет.

Тор – кристалл заттардағы атомдардың, иондардың, молекулалардың белгілі бір ретпен орналасуы.

Кристалдық құрылым – кристал дисперсті бөлшектердің бірігу нәтижесінде пайда болған объектілерін айтады, бірақ сынғыш келеді. 1.2-сурет тор мен кристалдық құрылым арасындағы айырмашылықты бейнелейді.



a – кеңістіктік тор; ϑ – 2 түрлі атомды құрайтын базис;
 b – кристалдық құрылым: ϑ базисінің a кеңістіктік торының әр түрлі нүктелерінде бірігуі

1.2-сурет. Кристалдық құрылым сызбасы

Идеал кристалл кеңістіктегі бір және дәл сондай құрылымдық (кірпіш) элементтердің шексіз қайталану жолымен құрылуын сипаттайды, бұл элементар ұяшық деп аталады.

Кристалдар симметриясы – кристалл бөліктерінің симметрия жазықтығы, осі не нүктесі бойынша кеңістікте белгілі бір заңдылықпен қайталанып келуі. Симметрия өздігінен үйлесетін объектілердің түрленуін білдіреді.

1.5 Нанобөлшектердің өсу және түзілу модельдері

Наноөлшемді бөлшектерді алудағы көптеген эксперименттік мәліметтер модельдердің қалай түзілгендігін түсіндіретін әр түрлі модельдердің пайда болуымен негізделген. Бұл модельдер шектеулі қолданысқа ие, эксперименттегі қандай да бір нақты термодинамикалық жағдайларда пайдаланған абзал. Олардың кейбірі басқа бір жағдайларда қолдануға болатындығы жайлы расталмаған, ал басқалары келешекте дамуда. Наноөлшемді бөлшектердің негізгі жалпы қабылданған өсу және түзілу модельдерін келтірелік. Олардың әрқайсысының күшті жақтары бар, нанобөлшектердің даму жағдайлары ауқымын қамтиды және олардың белгіленген бір сипаттық морфологиялық ерекшеліктері барын түсіндіреді.

Жіп тәріздес кристалдар үшін жалпы ережелер тепе-тең емес формаға жуық: диаметрлері микроннан кіші, ал ұзындықтары 10 есе не одан да көп. Яғни, мұндай түзілудің беттік энергиясы массивті изометриялық кристалдарға карағанда бірнеше есе көп. Жіп тәріздес кристалдардың дамуы бір бағытта өсу жолымен жүріп келеді.

1.5.1 Сирстың дислокационды моделі

К. Херрингтің (1950 ж.) радиосхеманың қалайы жалатпасы үстінен радиоқабылдағыштың жұмыс істеуіне кедергі болған жіңішке кристалдық талшықтарды байқауы нанобөлшекті зерттеуге түрткі болды. Жалатпа үстіндегі ластанудан арылудың сәтсіз әрекеті бұл талшықтардың ерекше мықтылығын байқауға жол ашты. Олардың мықтылығы әдеттегі геометриялық параметрі осындай металлдық сымдармен салыстырғанда 1000-даған есеге артық екені анықталды. Бұл жағдай зерттеушілердің назарын аудартты.

Шыңдары өсетін модель жөнінде: табақшадан буланатын металл бөлшектері энергетикалық тұрғысынан тұрақтанбаған шың үстіне қонатыны (тұнатын) айтылды. Сирстің алғашқы жұмысы (1953-1955 ж.) вакуумда (шамамен 10^{-6} мм сын. бағ.) сынап пластинасының өз буынан өсуін зерттеуге арналды. Зерттеу барысында Сирс температура $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ жағдайында шыны табақшатың үстіне жіп (талшық) тәріздес кристал өсірді. Өсіру барысында кристалдың өсуі, бөлшектер өсетін будың қанықтығымен байланысты екенін тапты. Кейін микроскопиялық зерттеудің мәліметтеріне сәйкес кремний талшықтарының бастапқы өсу үдерісі $t=-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ жағдайында өтетіні анықталды. Бұл өз кезегінде будың аса қанығуы $\alpha = 20$ сәйкес келеді. Ескеретін жағдай: аса қанығу коэффициенті α нақты бу қысымның тепе-теңдіктегі бу қысымына қатынасы тең:

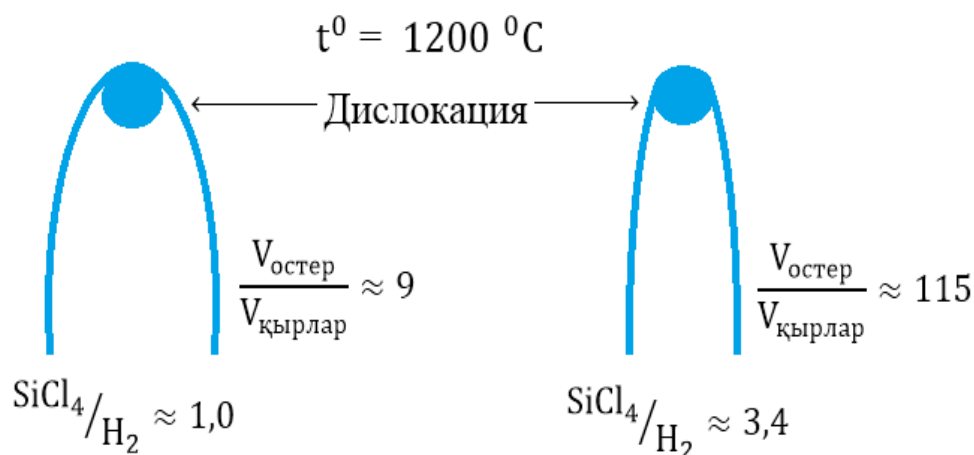
$$\alpha = \frac{P_{\text{реал}}}{P_{\text{тене-те}}} \quad (3)$$

Алайда кинетикалық зерттеулер кезінде жіп тәріздес кристалдардың өсу жылдамдығы $1,5 \cdot 10^{-4}$ см/с-ті құрап, шыңның өсу жылдамдығына ұсынылған моделден төрт есе артық болатындығы анықталды. Сәйкесінше жіп тәріздес кристалдардың өсу жылдамдығы шыңына соғылатын бөлшектерге ғана емес, сонымен қатар, жиек беттері мен (немесе) табақша мен ұшына диффундирлеуші адсорбциялық бу бөлшектеріне де байланысты. Модель кристалл өсі бойымен ұшында өспейтін деңгейді түзетін бұрандалы дислокация өтетінін болжайды. Сондықтан бөлшектердің кедергісіз үздіксіз өсуін қамтамасыз етеді (1.3-сурет).

Алайда ұзындық және ені бойымен өсу жылдамдығының мәніне карағанда өс бойымен өсудің жоғарғы жылдамдығы жіп тәріздес кристалиттердің жіңішке және ұзын болып өсуіне мүмкіндік береді.

Бұрандалы дислокацияның мейлінше ықтималды көздеріне табакшалар, нақтырақ айтсақ олардың жекелеген кристалдары жатады.

Диттмер мен Найманның кристалдардың өсуін зертеу кезінде көлденең кимасында бөлік және шыңдарда дұрыс кристаллографиялық пішіннің бары анықталды. Сөйтіп температура $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ден $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t_{\text{балқу}} K = +63,5^{\circ}\text{C}$) аралығындағы калиидің, аса қанығу коэффициенті $\alpha = 1,1-10$ бұдан конденсациялану кезінде үшбұрышты пирамидамен алты қабырғалы кималардың шыңында кристалдық талшықтар өседі.



1.3-сурет. Жіп тәріздес кристаллдың қаныққан ортаға қатысты өс және бүйір бойымен өсу жылдамдығы сұлбасының көрінісі [8]

Табакша ретінде қолданылатын массивті кристалдың жекелеген қырларында жіп тәріздес кристалдардың қарқынды өсуі баяндалады. Мысалы: егер жіп тәріздес кристалдар калийдің массивті кристалының үстінде өссе, онда бұл кристалдардың негізгі массасы 111 қырында пайда болды. Осы ғалымдар жіп тәріздес кристалдардың бұрандалы дислокациясы бар ұшынан өсу заңдылығын баяндайтын теңдеуін тапты

$$\frac{\partial n}{\partial t} = A \left(1 - \frac{n}{z}\right) - B_n + D_s \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (4)$$

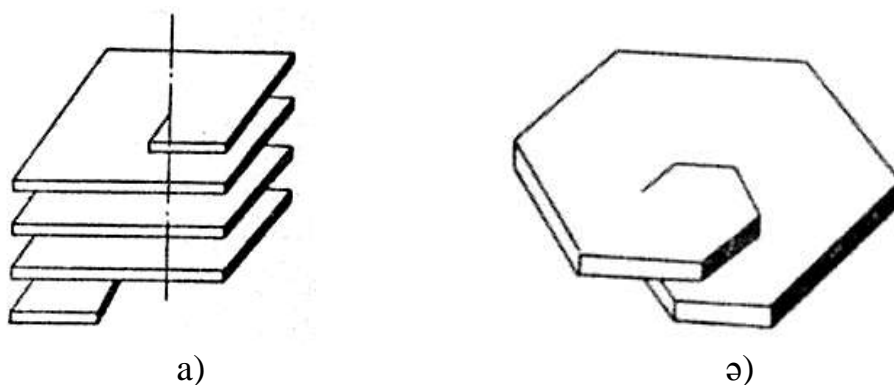
Мұнда: n – адсорбцияланған атомдардың беттік концентрациясы; A – соғылу саны ($\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$); z – тор түйінінің тығыздығы; $(1-n/z)$ – бос түйіндер үлесі; $A(1-n/z)$ – адсорбция жылдамдығы (конденсация коэффициенті 1-ге тең деп болжанады, яғни адсорбция жылдамдығы десорбция жылдамдығына тең); B_n – десорбция жылдамдығы; D_s – беттік диффузияның коэффициенті;

$D_s \cdot \partial^2 n / \partial x^2$ – беттік диффузия есебінен зат тығыздығының өсімі. Жіп тәріздес кристалдардың өсуінің екі кезеңі бар: экспоненциалды және сызықты сонымен қатар олардың тоқтатылу себептері анықталған.

Егер түбіне тұнатын атомдар шыңына жете алмайтын болса, онда экспоненциалды өсу тоқтатылу қажет. Бұл келесі жағдайда іске асады: 1 -

егер диффузия жылдамдығы кристалдың өсу жылдамдығынан едәуір үлкен болған жағдайда (атомдар шыңына жетпестен буланады); 2 - диффузия жылдамдығы кристалдың өсу жылдамдығынан төмен болғанда (түбінен диффузияланатын атомдар өсіп жатқан шыңға ілесе алмайды).

Диффузия жылдамдығы мен және беттік қабаттардың және түйіннің өте төмен немесе өте жоғары болған жағдайда сызықты өсуі тоқтатылады. Әрекет барысында тек үлкен (бірнеше миллиметр), көлденең қималы жіп тәріздес кристалдардың өсетіндігі белгілі болды. Сонымен қатар, белгілі-бір шарттарда (субмикронды диаметр, кристаллизацияланудың төменгі температурасы және т.б.) қимасы айналмалыға жақындайтын микро бөлшектердің өсетіндігі анықталды. Кристаллография курсында бұрандалы дислокация кезінде атомдық жазықтықтар шамамен параллель болатындығы ғана көрсетілген. Кристалл бір бұрандалы майысқан (иілген) жазықтықтан тұрады делік (сурет 1.4 а, ә). Бұрандалы өс (дислокация сызығы) бойымен әрбір айналдырған сайын, бұл жазықтық әдеттегі жазықтық арасындағы қашықтыққа сәйкес келетін бір бұранда қадамға көтеріледі (немесе түседі) [8].



а - идеалды кристалл; ә - алтын микрокристаллы

1.4-сурет. Бұрандалы дислокация механизм бойынша кристалдың өсу сұлбасы [14].

Бөлшектің өсуін қарқындататын үдерістер газдың температурасы мен қысымынан тәуелді үдерістер есептелініп және тәжірибе жүзінде дәлелденді. Атомдар кристалдың шетінен бастап буланбайды, ал қырында дифундириленеді және де сол жерде десорбцияланады. Сонымен қатар кристалл ұзындығының өсуі мен қысқаруы сызықты ережеге бағынады. Сәйкесінше, жұқа кристал жағдайында соңындағы конденсацияны ескермеуге болады, сол кезде өсу жылдамдығы оның радиусына пропорционал болады.

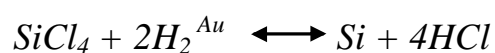
Алайда бұл модель бір өлшемді жіп тәріздес *Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag* және *Cd* бөлшектердің бір бағытта өсуін олардың булы фазасын негізге ала отырып түсіндіруге мүмкіндік бермейді. Осы кристаллдарды зерттеген доктор Уэббон тек *Pd* - да ғана бұрандалық өстің бар екенін анықтай алған.

1.5.2 Бу-сұйықтық-кристаллдық (БСК) - Вагнер – Элис механизмі

Жіп тәріздес кристалдарды әртүрлі орталарда және әртүрлі матрицада өсіру тәжірибелері көп жағдайда күтілген нәтижелер бермеді. Мысалы газды ортада бөлшектерді кремний кристалының әртүрлі қырларында өсіру тәжірибесі үлкен бөлшектер мен қабықшалардың түзілуіне әкеп соқты. Сөйтіп жіп тәріздес кристалдар өспеді. Екі фаза шекарасына тек алтынның кішкене мөлшерін ендіру наноөлшемді түтікшелі кристалдардың қарқынды өсуіне әкеп соғады. Жүйеде (*Au, Cu, Ni, Pd, Os*) сияқты бір металлдардың болуы кристаллдардың өсуіне ықпал етеді, сонымен қатар металлдардың концентрациясы артуына пропорционал жіп тәрізді кристаллдардың саны да артады. Осы кездерде басқаларының да (*Zn, Sn, Ge*) нанотүтікшелердің түзілуіне мұндай ықпал етпейді. Шағын мөлшердегі O_2 қатысуының өзі жіп тәрізді кристаллдардың өсуін толығымен тоқтатады. Жұмыстарының нәтижесінде Вагнер нанотүтікшелер екі саты бойынша өседі деген қорытындыға келді. Алғашында «көшбасшы» ұзындық бойымен жылдам өседі. Кейін баяу жылдамдықпен қабаттар өсіп, қалыңдайды. Көшбасшысындағы алға бастағыш қоспалар басқа қоршаған аймақтармен салыстырғанда әлдеқайда көп болады. Микрозондтық талдаулар жіп тәрізді кристаллдардың үстіңгі бөлігі - оның «басы» - (*Au, Cu* және с.с.) әртүрлі жеңіл балқитын металлдардан түзілген материалдар жиынтығы мен кремнийден (кремний түтікшелері үшін) тұрады. Сәйкесінше мұндай бөлшектер кристаллдану кезінде металл балқымасында кремний ерітіндісінен тұру керек.

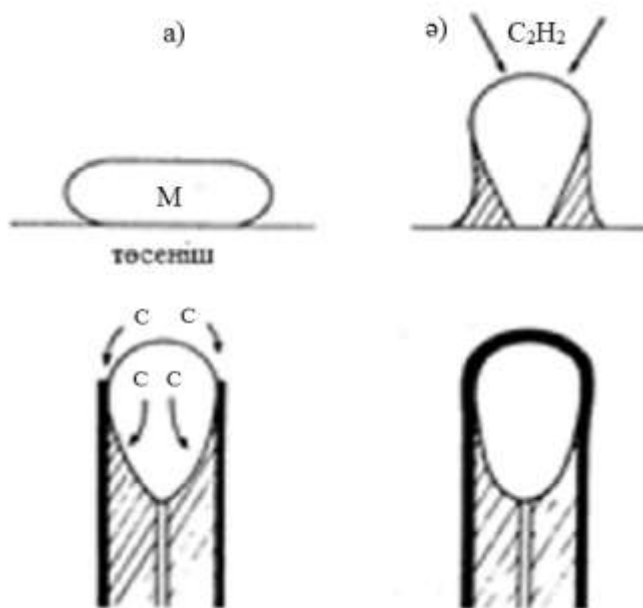
БСК-механизм сұйық фазадағы бөлшектердің каталитикалық әсерлеріне негізделген (1964ж).

Оның мағынасы (металл табақшадағы балқыма тамшыларының түзілуі – матрицада) эвтектикалық температураға жақын мәнде балқыманың тамшыларының түзілуіне байланысты. Мұндай жүйе квазитұрақты болып келеді, және ұзақ уақыт бойы сақталынуы мүмкін. Осы жүйеде булы газдық қоспалардың бар болуы химиялық қоспаларындағы ыдыраулардың тек қана тамшылардың бетінде жүретіндей жағдай жасауы мүмкін. Балқыма біртіндеп қанығып табақша бетіне кремний тұна бастайды, ал тамшы болса бетке қарай баяулап көтеріле бастайды. Тамшының өсуіне байланысты оның астына табақшадағы эпитаксиялық кристалл торының өсуін жалғастыратын кристаллдық текше өседі. Өсу негізінен сұйық фазамен «уланған» аймақта жүріп, өскен кристалдың диаметрін тамшының диаметрі арқылы анықталады. Соңғысы басқарылатын наноөлшемдегі кристалдарды өсіруге негізделген. Кристаллдарды өсіру шарттарына жүргізілген кинетикалық зерттеулер теориялық модельдерді тексеруге және атомдық-молекулалық деңгейдегі кристаллдардың өсу механизмін (түсіндіруге) анықтауға мүмкіндік береді. Нанотүтікшелердің өсуінде маңызды рөлді белсендіргіш металлдар атқарады. Бұл элементтер немесе заттар кристаллданушы материалмен кристаллдану температурасындағы сұйық фаза түзуі мүмкін:

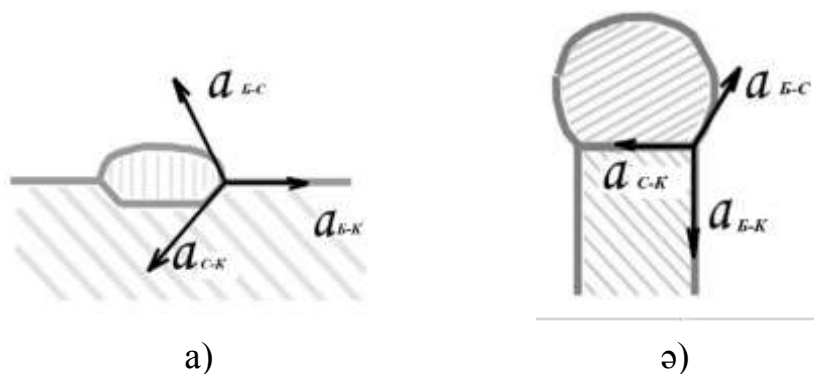


Термодинамикалық есептеулер бойынша бұл реакция ≈ 800 °С температурасында басталады, бірақ 1000 °С температурасында қатырылған. Жіп тәрізді кристаллдардың өсу үдерісі келесідей (сурет 1.5). Вакуумдағы тазартылған кремний табақшасына металл қабыршағын қояды (Au). Температураны эвтектикалықтан жоғарылатқан кезде табақша бетінде алтын балқымасындағы кремний ерітіндісінің сұйық қабыршағы түзіледі. Алайда бұл қабыршақ термодинамикалық тұрақсыз және беттік керілудің әсерінен бөлек тамшыларға (глобулаларға) бөлінеді. Олардың диаметрлері металдық қабыршақтардың қалыңдығы мен температурасына тікелей тәуелді. Тамшының түзілуіне келесідей тенденциялар қажет:

a – қабыршақтың жұқаруымен орташа және максималды диаметрлер өседі; *б* – сонымен қатар температураның жоғарылауы орташа және максималды өсу диаметрлерінің жоғарылауына алып келіп, түйінді бөлшектердің тығыздығын аудан бірлігінде азайтады.



1.5-сурет. Бейкер мен Харрис ұсынған каталитикалық көміртекті талшықтардың өсу моделі



а - массивті денеде, ә - түтікшелі бөлшекте

Сурет. 1.6. Фазалық шекаралардағы энергия векторы

Алынған $Si - SiAu$ жүйесі тұрақты және ұзақ уақыттар бойы өмір сүре алады. Егер оның үстінен бу-газды қоспамен қамтамасыз етілсе (мысалы, $SiCl_4 + H_2$), онда $SiCl_4$ тек тамшының бетінде ыдырайтындай жағдай жасауға болады (Оствальдтың бірінші ережесіне сәйкес). Табақшаға жақындатылған (әлдеқайда төмен температураға ие болатын) тамшыдағы ерітінді аса қаныққан болады. $Si - SiAu$ табақшасындағы тамшы ерітіндісінің шекарасында және Si табақшасында ерітіндіден кремний тұнады. Негіздерінде жиналып қалған тамшыларды табақшаның бетіне көтереді.

1) Мысалы ең қарапайым металл тамшыларын табақша бетіне отырғызу әдісіне оларды қабыршақ түрінде тозаңдату (немесе отырғызу) әдісін болып табылады. Бастапқы Au қабыршақтың қалыңдығы ыдырай беріп негіз рөлінде болып, тамшының диаметрі 100 \AA нен 300 \AA аралығынан бірнеше микронға дейін барады. Әрбір тамшы ережеге сәйкес жеке жіп тәрізді кристаллға тамшы диаметрінен айырмашылығы аз ғана айрықшаланатын диаметр береді.

Үдерістің жүру заңдылықтары энергетикалық сызбаларға сәйкесінше: 1) бу – сұйықтық пен әсіресе сұйықтық-кристалл фазалары арасындағы шекаралардағы беттік энергиялары температураның өсуіне байланысты; 2) газды қоспалардың концентрацияларының өсуімен бу-сұйықтық шекарасындағы беттік энергия беттік белсенді қоспаларды адсорбциялау әсерінен өседі ($SiCl_4$ және оның барлық туындыларын осылай деп санауға болады), және де сол кездерде кристалл-сұйықтық шекарасындағы энергия өзгермейді (сурет 1.6).

Барлық жағдайларда беттік кристаллдық энергиялар салыстырмалы түрде әлсіз өзгереді.

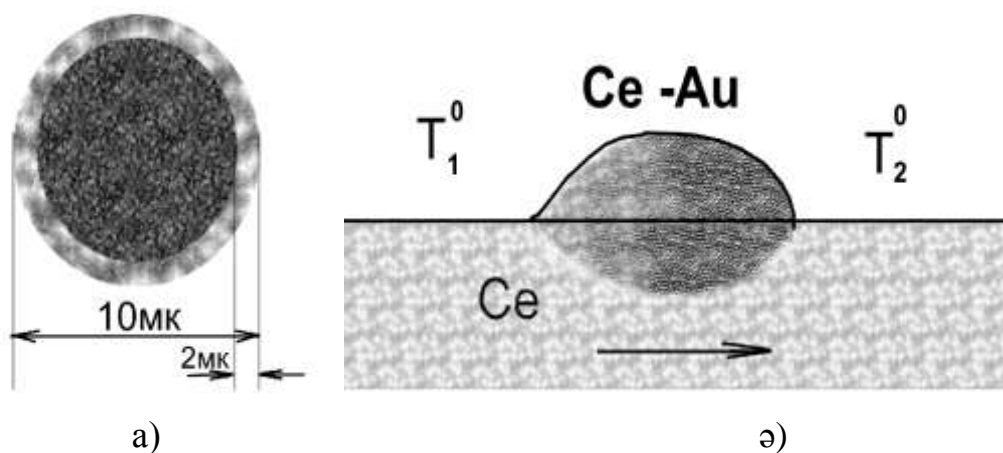
2) Нанобөлшектердің бастапқы түйіндерінің пайда болып түзілулерінің табақшаның өзінде сұйық тамшылар арқылы түзілуінің моделі бар. Кремний табақшада көмірсутекті газдар арқылы көміртегін тұндырып өсіруді қарастырамыз.

Жіп тәрізді SiC түзілуінің механизмін тек қана төменгі температураларда ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$ дейін) кремний мен көміртекті атомизациялау

арқылы алуға болады деген ұсыныс қарастырылады. *SiC* нанокұрылымының туындауы мен өсуі кезіндегі орталықтарындағы сұйық күйдегі кремнийдің болуы, мұндай жағдайда толығымен заңдылық болып табылады. Жарықтандырғыш электронды микроскопта *SiC* үлгісін мұқият бақылаулар нәтижесінде жеке жіпшелердің ұштарының пішіндері тамшылардан түзілгендігіне ешқандай күмән қалмайды. Әдеттегі нанотүтікшелі көміртегіне ғана тән болатын жіпшелердің ұштары тамшы тәрізділермен бір қатарда шам тәрізді (свечкообразные) және жазық түрде жабылғандары да байқалады.

Нанотүтікшелердің түзілуі кезіндегі БСК механизмінің рөлін растап бекіту үшін келесідей факт қолданылады: рентгенді құрылымдық, нейтронды, және электронды графикалық зерттеулер жалпы жағдайда ультрадисперсті бөлшектердегі орташа атомдар арасындағы қашықтықтар (жуықтап алғанда 10%) сәйкесінше массивті материалдармен салыстырғанда кем, ал ондағы лапластық сығатын қысымдар соншалықты үлкен шамаға ие болғандықтан (10^2 - 10^4 МПа) кристаллдық торларда ығысулар орын алып, көлемінің 10% -ға дейін төмендеп, көптеген үдерістердегі активация энергияларына әсер етеді, осылайша қорытып айтқанда ультрадисперсті орталар, әдеттегі бірдей құрамдағы материалдардан айтарлықтай айырмашылықтарға ие кешенді қасиеттермен сипатталады. Сұйық және кристаллдық беттердегі еркін байланыстардың тығыздығы тең (демек беттік энергиялар жуықтап алғанда өзара тең болады). Сәйкесінше, беттердегі химиялық қоспалардың копоненттерінің адсорбциясы осы копоненттердің сәйкес фазаларындағы ерітінділерімен беттің үстіндегі қабаттарында бірге жүреді (сурет 1.7).

Электрондар шоғырының әсерінен (электрондық микроскоптың көмегімен зерттеу нәтижесінде) металлдық фаза үлгі орналасқан амофты көміртекті табақшамен әсер етуі байқалады және жүзеге асады. Осындай бөлшектердің табақша бойымен орын ауысулары немесе визуалды түрде байланысатын аморфты көміртегінің құрылымдарының реттелуі (сурет 1.8 ә).



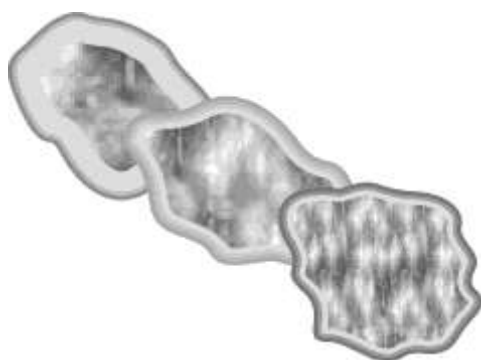
Сурет. 1.7. а - Тамшыдағы беттің үстіндегі қабаттың түзілуінің сызбанұсқасы, ә - зоналы *Ce-Au* балқытулар

Бұл қабаттың қалыңдығы бірнеше атомдық өлшемдерге дейін жетуі мүмкін. Дәл осындай қабатта бір жағынан бу фазасымен, ал екінші жағынан металлдағы табақша ерітіндісімен алмасатын қабаттарда реакциялар жүріп өтеді (кремний).

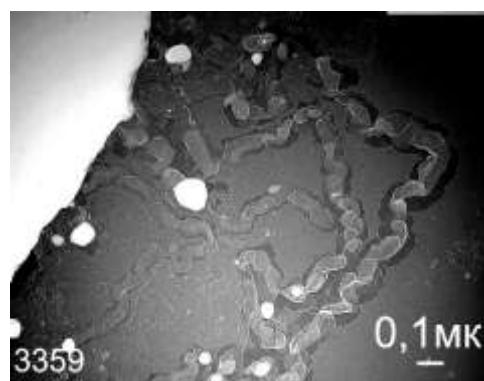
3) Нанобөлшектердің БСК өсу механизмімен көміртегінің каталитикалық түзілуінің сан алуан түрлерін 1972 ж. Бейкер мен оның әріптестері ұсынған болатын. Бұл жағдайларда бөлшектердің тек қана беткі бөлігі жұмыс жасамайды. Бұл механизмдер арқылы бөлшектердің түзілуі келесідей кезеңдерден тұрады: 1 – катализатордың беткі бөлігінде көміртек құрамды молекулалардың адсорбциясы; 2 – Көміртігі мен сутегін ала отырып оның металл бөлшегінің «фронтальды» бет жағында ыдырауы. Кейін көміртегі металл ери отырып хемосорбциялық көміртекқұрамды композит түзеді; 3 – ол металл бөлшектері арқылы диффузияланады; 4 – графит тектес көміртегінің бөлінуі (көміртекті талшықтардың өсуі).

Бұл механизм алғашында ацетилен атмосферасында никельде өсетін жіпшелердің өсуіне пайдаланылған болатын, алайда бұл басқа да көптеген жүйелер үшін де қолданылады (сурет 1.8 а). Қосылыстардың кристалдануы кезінде сұйық фаза стехиометрияның бұзылу әсерінен түзілуі мүмкін, және бұл ұшқыштығы біршама төмен қосылыс ерітіндісі ретінде түзіледі.

Белгілі Оствальд ережесінде айтылғандай, көптеген заттардың кристалдануы шарттарындағы кең интервалдарда булардың конденсациясы кезінде аморфты фаза түзіледі, олар біраз уақыттан кейін ғана (екінші реттік үдерістер нәтижесінде) кристаллға айналады. Алайда көптеген жағдайларда металдардың конденсациясы кезінде екінші реттік үдерістер тым жоғары жылдамдықта өтуі мүмкін, бірінші текті (аморфты) қабыршақты байқау мүмкін болмайды, бірақ бұл аталған ережені жоққа шығармайды.



а)



ә)

1.8-сурет. а -Температура градиентінің әсерімен ерітінді тамшыларының (миграция) жылжуының сызбанұсқасы, ә - жылжып бара жатқан тамшылар ізінің электронды-микроскоптық суреті [8]

БСК механизмі үшінші аймақтан (бу тәрізді, сұйық, қатты) жұқа ерітінді-балқыма аймағы арқылы заттың кристалдануы, оның диффузиясын жорамалдайтын аса кең класстың құбылыстарында сипаттайды және

аймақтың орын ауысуы оған түсірілген термодинамикалық потенциалдың градиентінен туындайды. Температуралық градиенттегі *Se* кристаллында орналасқан *Se-Au* ерітінді-балқыма тамшысы сол тамшылардағы қарама-қарсы жиектеріндегі химиялық потенциалдарының айырмашылығының болуы салдарынан температурасы жоғары бөлігіне қарай ығысады. «Ыстық» жиегіндегі заттар ериді, «салқын» жиегіне қарай диффундирленіп, ығысып сол жерде аса қанығудың қарқын алуының салдарынан тұна бастайды. Айтарлықтай градиенттің үлкен шамаларында (яғни, қозғалтқыш күштердің үлкен шамаларында) периодты түрде тамшылардың ерітінді-балқыма қозғалысының тұрақсыздығы байқалады: тамшы біресе созылады, біресе сығылады. Бұл құбылыс жіп тәрізді кристаллдардың өсуі кезіндегі тұрақсыздыққа сәйкес болып келеді.

1.6 Наноматериалдардағы өзін-өзі басқару

Өзін-өзі басқару – тривиальды емес жағдай орын алады, сонымен қатар сырттан ешқандай әсер етпей, көрінетін себептерсіз өздігінен жүзеге асатын үдеріс. *Синергетика* – дегеніміз өздігінен ұйымдасып дамитын жүйелерді зерттейтін ғылым. Жоғарыда аталған процедураларды жүзеге асыру үшін, нақты бір математикалық амалдарды орындау керек.

Синергетика деген сөзді грек тілінен аударған кезде «бірге әрекет ету» деген мағынаны білдіреді. Негізінде синергетика өздігінен ұйымдасу құбылыстарының математикалық модельдерінен тұрады. Көптеген әртүрлі аймақтарда болып жатқан құбылыстар ортақ бір базалық модельдермен сипатталады. Синергетикада құбылыстардың модельдерін жаңадан құрастыру жиі орын алады, себебі оларды алғашқы принциптерден алып шығару іс жүзінде мүмкін емес. Құрылымдарда ұйымдастырулардың әртүрлі деңгейлері кездеседі. Кейбір құрылымдарда басқа бір құрылымды сипаттайтын ақпараттар болады. Заттың барлық жүйелерінің ұйымдастырылуын құрудың алғашқы кезеңінің анықтаушы мағынасы атомистика болып табылады.

Наноәлемдегі құрылымдардың сан алуандығы бастапқы «ата-аналық» ұқсас құрылымдардың соңғы кезеңдерде жиналуында сыртқы көріністеріне байланысты анықталады, мұндағы үшөлшемді кеңістіктегі эквивалентінің болуы міндетті емес. Мұндай құрылымдарды біз іргелі деп атаймыз.

Жалпы жағдайда қабаттардың ажырауы сан алуандылыққа негіз болады. Ал, теоремаға сәйкес кез-келген сан алуандылық әрқашанда евклидті кеңістікте изометриялық түрде сәйкес (көп мөлшерде) өлшемдерде енгізілуі мүмкін, бұл жерде біз бастапқы іргелі құрылымын таңдап алуға мүмкіндігіміз бар. Осылайша, нанобөлшектердің үш өлшемді құрылымдары кейбір іргелі және өлшемді құрылымдармен салыстырғанда туынды мәнге ие болатыны анықталды; олармен нанобөлшектердегі құрылымдық трансформациялардың және бір қарағанда бір-бірімен өзара үйлеспейтін құрылымдық блоктарды (классикалық кристаллографияның ережелерінен тыс) когерентті біріктірудің ережесі анықталынады.

Қазіргі кезде атомдардың тығыз қапталуын бақылауға арналған тәжірибелік техниканың түрі де ақпараттылығы да дамығаны соншалықты (біз жаңа аспаптардың төңкерісінің бастапқы кезеңінде тұрмыз), өлшемдері бірнеше ангстремнен бірнеше миллиметрге дейін өзгертін объекттер мен көптеген ғажайып құрылымдарды байқауға алып келді. Кристаллдарды енді ұйымдасқан біріккен материяның көптеген күйлерінің бірі ретінде қарастыруға болады. Бұл құрылымдық сан алуандылықтар зат құрылымдарына атомдық деңгейден бастап ары қарай әр деңгейдің құрылу иерархиясына жаңа қадамдарды талап етеді.

Бұл қадамдардың элементтері қазіргі кезде дамып, математикалық базистер, үлкен көлемдегі жаңа тәжірибелік бақылауларға арналған теориялық есептеулер мен спецификалық модельдерден тұрады. Химиялық заттардың (зерттелген жағдайларда) өзін-өзі басқаруы тығыз кеңістікте қаптамалардың түзілуіне атомдар мен басқа да бірліктердің (құрылыс блоктары) тенденцияларымен анықталады. Бұл өзара әсерлесулердің потенциалдары кең көлемде математикалық түрде қатаң дәлелденген, сондықтан орнатылған атомдар немесе атомдық топтардың химиялық немесе физикалық табиғаты тек екінші ретті болып табылады. Кеңістік ішінде өздігінен ұйымдасып жиналатын құбылысы бар болатын болса, онда оны наноәлем немесе нанокүй деп атауға болады. Бұл нанотехнологиялық үдерістерді туынды эмпирикалық «метрикалық» анықтамалардан түсінікті физикалық мағыналармен анықтауға мүмкіндік береді (1 ден 100 нм аралығында).

Жоғарыда аталған геометриялық концепциялардың «квази эквиваленттілікті», сонымен қатар, өзін-өзі ұйымдастыру ретін түсінуге мүмкіндік беретін кілт, «зат пен ақпараттардың сұхбаты» элементтеріне қосу керек.

Соңғы жылдары біз наноәлемнің кейбір қасиеттерін зерттеп, меңгеріп «наноәлемнің құрылымдық сан-алуандығы», «құрылымдық біртексіздік», «геометриялық құрылымдық кешендер», «локальды-минимальді сан алуандылық» деген терминдерді енгізе алдық. Осы ұсыныстардың негізінде кентавр нанобөлшектерінің, органометаллдық кеплераттардың, палладийдің алып кластерінің, исокаэдрлі алмаздың, папиллом вирусының капсидінің және көптеген т.б. құрылымдары түсіндіріліп, визуалды сұлбалары салынды. Көрініп тұрғандай, бұндай маңызды болып табылатын бейорганикалық, органикалық және биологиялық объекттерге бірдей қолданылады.

Наноқұрылымдардың түзілу технологиясын негізінде күрделі жүйелердің өздігінен ұйымдасу үдерістері жатыр, 30-50 нм өлшемдеріндегі деңгейлерде «жоғарыдан төмен» технологиясы өте қымбат болғандықтан оны «төменнен жоғары» технологиясымен ауыстыру керек. Сонымен қатар, табиғи орталардан ДНК кодтары бар биологиялық объекттерді синтездеген кезде көшіру барысындағы кездейсоқ қателіктерді түзеткенде, сәйкесінше бейорганикалық заттардың өздігінен ұйымдасуы үшін ұқсас типтегі бағдарламаларды зерттеп қарастыру керек.

Сыртқы факторлардың әсерінсіз, олардың жергілікті өзара әсерлесуі салдарынан жеке компоненттердің өздігінен ұйымдасу жолымен күрделі құрылымдарды құру идеясы «жасушалық автоматтар» әсерлесу негізінде жатыр. Қазіргі уақыттарда құрылымдардың түзілуі кездейсоқ сипатта емес екені анықталды, және кездейсоқ болуы мүмкін емес. Силикаттар мен лиотропты коллоидтардың периодты минималды беттері мен арнайы спецификалық сипаттағы беттері арасындағы сәйкестіктерді ең алғаш рет 1979 және 1982 жылдарда А. Маккей мен С. Андерсон байқаған болатын. Периодты минималды беттер миниралдарда да, тірі ағзалар әлемінде де жиі кездесіп, құрылымдық инвариант болып табылатыны белгілі.

Эквипотенциалды бет тек қана нүктелік зарядтардың таралуымен анықталады, және керісінше, электростатикалық эквипотенциалды бет $CsCl$ бетінде P -бетіндегідей периодты болуы керек. Алайда, жалпы айтқанда эквипотенциалды бет минималды бет болып табылмайды. Бейорганикалық және басқа да көптеген құрылымдардың өздігінен ұйымдастыруын түсіндіру үшін төрт концепцияны қарастырамыз.

Ұяшықты құрылым (локальді принцип)

Қазіргі кезде Воронды (Коркина-Золотарева) және қырлары тегіс Полиэдрлер құрылымдардың белгілі қималары болып табылады. Келесі кезеңде – қырлары бұралған ұяшықтарға бөліп алу. Периодты минималды беттер. Пластиналар немесе беттер екінші ретті деңгейдегі доминанттық қасиеттерін тек қана биологиялық объекттерде – липидтер мен лиотропты коллоидтарда көрсетіп қана қоймай, сонымен қатар, силикаттарда, сферолиттерде, цилиндрлік хризотилдерде де байқалады.

Жасушалық автомат

Көршілес элементтердің әсерлесулері кезінде кеңістік пен уақытта түзілген қабаттар. Біздің білетін классикалық кеңістіктегі торлар туралы қатаң қағидалы шекарадан шығуға көмектесіп, оның тек классикалық симметриясынан бөлек оның биологиялық морфогенезі мен нанодоңгейдегі локальді периодты құрылымдардың болуын түсіндіріп, оларға ортақ тәсілдерді дамытады.

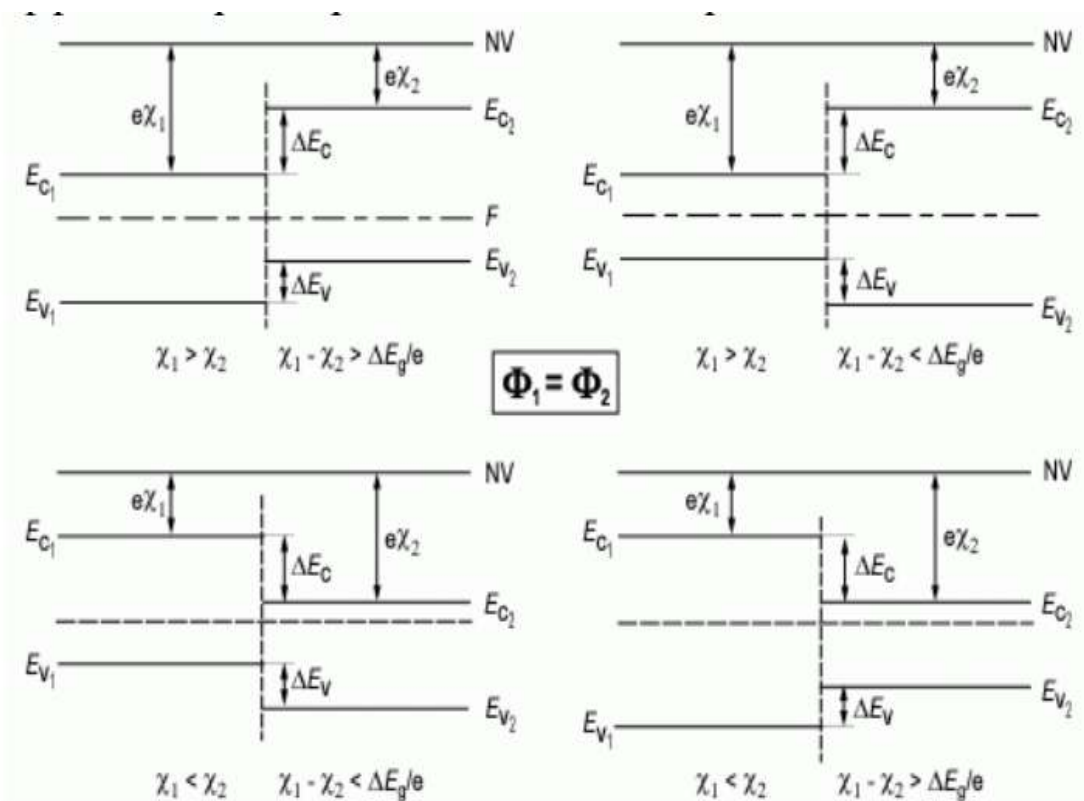
Ішкі қисықтық

Ішкі қисықтық өздігінен ұйымдасудың жиналу маңызды факторы болып табылады, себебі ол кеңістік қасиеттермен тікелей байланысты. Бұл даму идеясын Коксетер (1961) айтқан, мұнда ол кездейсоқ құрылымдарда (додекаэдр) кейбір конфигурациялар басқа өлшемдердегі кеңістіктегі тығыз қаптамалармен сәйкес келеді. Құрылымдардағы кернеулер үлкен өлшемділіктегі кеңістіктегі қисықтық сияқты өрнектеледі. Қисықтары әртүрлі екі құрылымдардың бірігуі (немесе әртүрлі өлшемдердегі) әлсіз түйін бөліктерінің еріп кетуіне алып келеді. Көптеген құрылымдық қасиеттер алыс және жақын реттіліктердің бір – бірімен жарысуы нәтижесінде пайда болады.

1.7 Жартылайөткізгішті гетероқұрылымдар мен нанокұрылымдар

Жартылайөткізгішті гетероқұрылым екі немесе одан да көп жартылайөткізгіштерден тұратын және сол құрылымдар арасындағы гетероауысуларға ие жүйені атайды. *Жартылай өткізгішті гетероауысулар* деп екі түрлі және әртіпті өткізгіштікке жартылайөткізгіштердің жанасуын айтады, мысалы, *p-Ge – n-GaAs*. Қарапайым *p-n* ауысулардың гетероауысулардан айырмашылығы, олардың қарапайып *p-n* ауысулары кезінде жартылайөткізгіштің тек бір ғана түрі қолданылады, мысалы: *p-Si – n-Si*. Гетероқұрылымдарда әртүрлі материалдар қолданылатындықтан, олардың маңызды екі параметрі жоғары дәлдікпен сәйкес келуі керек, олар: температуралық ұлғаю коэффициенті және кристаллдық тор тұрақтысы.

Тыйым салынған аймақтың еніне байланысты E_g электрондық ұқсастылығы χ мен жартылайөткізгіштердің легирлену типіне байланысты әртүрлі типтегі гетероауысулар болуы мүмкін. 1.12-суретте бірдей жағдайлардағы шығыстың бірегей термодинамикалық жұмыстарының шарттарымен гетероауысулардың аймақтық диаграммаларының мысалдары көрсетілген.



1.12-сурет. E_g және χ мәндерінің әртүрлі комбинацияларда термодинамикалық жұмыстарының тепе-теңдік жағдайындағы гетероауысулардың аймақтық диаграммалары

Аймақтық диаграммаларды гетероқұрылымдардың кеңістік бойындағы зарядтардың потенциалы мен электр өрісінің таралуын анықтап талдау үшін,

сонымен қатар, гетероауысулардың электр тоғының шамасы мен құраушыларын ескеру керек, себебі әртүрлі жартылайөткізгіштерде электрондық ұқсастығы χ , тыйым салынған аймағы E_g мен диэлектрлік өтімділігінің ε_s мәндерінен айырмашылығы болады.

Гетерокұрылымды жартылайөткізгіштерге деген қызығушылық, олардың негізгі іс-жүзіндегі барлық заманауи құралдар мен электрониканың қондырғыларында, фотоника мен оптоинформатиканың негізі болуына негізделген. Гетерокұрылымдар адам өмірінде күнделікті пайдаланылады, алысқа бармай-ақ еске тұрмыстық техникаларды түсірсек жеткілікті, мысалы, аудио және бейне жүйелері, ұялы телефондар мен компьютерлер, сонымен қатар, адамның қоғамда айналысатын орнына байланысты өнім өндірісінен бастап медицина мен білім алуға дейін қолданылады. Гетерокұрылымдардың адам өміріне ену деңгейі сапасына байланысты деген қорытынды шығаруға болады. Осыған байланысты әртүрлі типтегі технологияларды жасау кезінде ең бастапқы мақсат оларды дамыту мен жетілдіру болып табылады.

XX ғасырдың екінші жартысында интеграцияны жоғарылату, энергия тұтыну мен функционалдылықты жоғарылату мақсатында жартылайөткізгішті құралдардың даму бағытының бірі миниатюризацияға бағытталған болды. Нәтижесінде жартылайөткізгіш құрылғылар миллиметрлік өлшемдердегі құралдардан электр тоғын (мысалы, транзисторлар) басқарудан микрондық құралдарда электр тоғы мен жарықты (мысалы, жарық диодтары) өңдеуге дейін жетті. Қазір біз жиырма бірінші ғасырда өмір сүріп жатырмыз, және наноөлшемдегі жартылайөткізгішті құралдарды тікелей көлемі наноөлшемдік деңгейдегі атомдармен, молекулалармен өзара әрекеттесе алады деп санаймыз (мысалы, кванттық қабылдағыштар). Осыған байланысты кристаллдық және жұқа қабыршақты синтездеу әдістерінің технологиялары алдыңғы қатарлы дамуынан, материалдарды жоғары сападағы тазалық пен кристаллдықта алу, осындай наноөлшемдегі жартылайөткізгішті құралдарды шынайы өмірге алып келу үшін уақтылы жасалған қадам болып табылды. Наноөлшемдегі жартылайөткізгішті құрылымдарды алудың негізі, оларды синтездеу әдістері мен техникасында жатыр. Ертеректе кристаллдарды өсіру әдістері көлемдік пішіндегі өсірілетін жартылайөткізгішті кристаллдан тұратын, бірақ бұл жерде кристаллды өсірудің макроскопиялық әдісі қолданылған болатын: Чохральский, Бриджмен немесе аймақтық. Бұл әдістер термодинамикалық тепе-теңдік күй жағдайында үлкен көлемдегі жартылайөткізгішті кристаллдарды өсіруге мүмкіндік берді, бірақ алдыңғы қатардағы жартылайөткізгішті құралдарды жасауға қажеттілігі жағынан икемділікті ұсына алмайды, яғни гетерокұрылым немесе балқыма құрамды бере алмайды. Алайда, эпитаксиалды өсіру үшін табақша ретінде қолдануға болатын, жетілген, монокристалды пластиналарды жасау үшін керемет үйлеседі. Эпитаксиалды өсіру әдістері арнайы жоғары сападағы жартылайөткізгішті құймаларды бақыланатын жағдайда өсіру үшін дайындалған әдіс болып табылады. Осы әдістердің көмектерімен жұқа монокристаллды жартылайөткізгіш қабыршақтар табақша бетінде алынған.

Жартылай өткізгіш аспаптарға деген қажеттіліктің артуына байланысты, осы қажеттіліктердің орнын толтыру мақсатында сәйкесінше бірнеше әдістер өңделді және жетілдірілді. Сұйық фазалы эпитаксия, эпитаксиалды құрылымдарды өсірудегі ескі тәсіл болып саналады. Әдіс кейбір жағдайларда әлі де қолданылады, бірақ бұл әдіс үлгі қалыңдығының сапасының нашарлығына және біртектігі мен өсуді бақылауында танымалдылығын (көп жерде қолданылуын) жоғалтуда.

Газды фазалы эпитаксияның екінші әдісі жетісті түрде кеңінен қолдануда, бірақ жалпы алғанда материал беттік ақаудың әсерінен зардап шегуде. GaN негізінде жартылайөткізгіштерді синтездеу кезінде бұл әдіс айтарлықтай танымал. Ал қалған екі әдіс молекулалы-сәулелі эпитаксия және металлорганикалы химиялық бу фазалы тұндыру айтарлықтай кең қолданылатын әдістер болып саналады, өйткені бұл екі әдіс көптеген жартылайөткізгішті құрылымдардың эпитаксиалды өсу кезінде материал жағынан, технологиялық үдерістерді бақылауда ұстау жағынан және сенімділігі жағынан керемет мүмкіндіктерін көрсетеді. Жұқа қабықшалы тұндырудың басқа да әдістері бар, және олар негізінде диэлектрикалық қабатты өсіруде қолданылады. Сонымен қатар жартылайөткізгіштерді поликристал түрінде орналастыру үшін сол әдісер қолдану мүмкін. Бұл әдістердің тізіміне булы фазадан плазма-химиялық тұндыру, электронды-циклатронды резонанс, вакумдағы булану және вакумдағы тозандардың тұнуы. Олар эпитаксиалды өсу әдістеріне қарағанда әлдеқайда қарапайым және арзан, алайда соншалықты икемді емес және де сапасы жағынан жоғары материалды бере алмайды. Соған қарамастан олар жартылайөткізгішті аспаптарда қолданылатын негізінде өндірістік үдерістерде қолданылатын диэлектриктік қабықшаны түзуге ыңғайлы болып келеді.

1.8 Наноөлшемдегі гетероқұрылымдарды синтездеудің әдістері

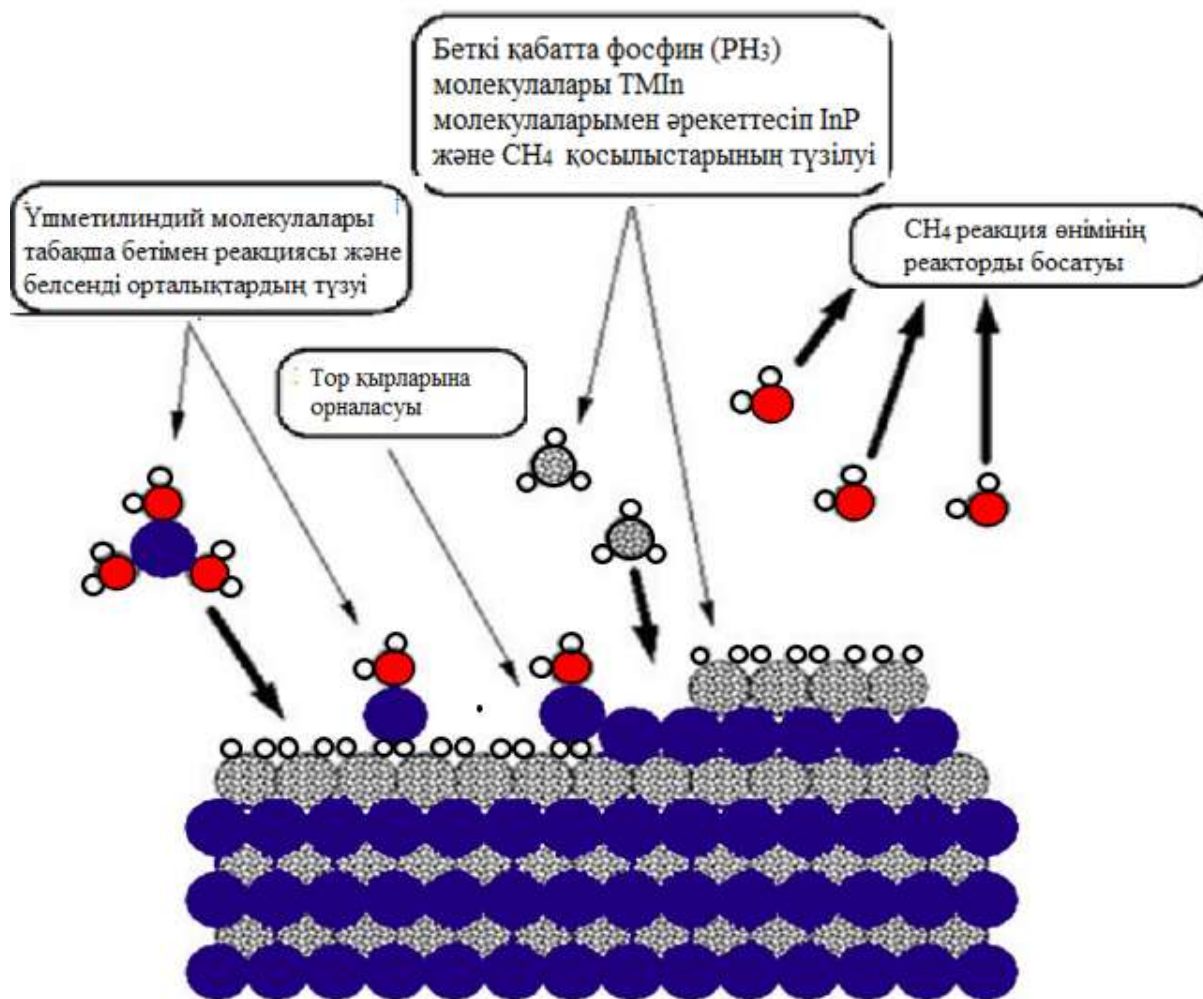
Бүгінгі таңда дамуы қарқын алған бағыттың бірі ақ жарықтың энергия үнемдегіш көздері болып табылады, сонымен қатар, $A^{III}B^V$ кең зоналық байланыстар негізіндегі наноөлшемді құрылымдардың жаңа тиімді сәулелендіргіш көздері. Жартылайөткізгішті гетероқұрылымдарды синтездеу әдістерінің біршама кең тараған және тиімді түрлеріне бу фазасынан әртүрлі модификацияларда химиялық тұндыру және молекулалық-сәулелік эпитаксия жатады.

Химиялық бу фазалы тұндыру (CVD)

Химиялық булыфазалы тұндыруды жұқа қабыршақты материалдар алу технологиясына кеңінен пайдалану арқасында қазіргі кезде осы әдістің ортақ принциптері айтарлықтай жетілдірілген. Булы фазалық химиялық тұндыру кезінде қабыршақтардың өсуі прекурсорлардың газды фазасында табакша бетінің жақын маңындағы химиялық реакция жүруінің нәтижесінде болады (сурет 1.13). Сонымен бірге газ фазасындағы прекурсорлар мен реакция

өнімдері табақша бетінде адсорбцияланған формалары бар термодинамикалық тепе-теңдік жағдайда болады.

Реакция жүруіне қажетті энергиямен қамтамасыз ету үшін табақшаны қыздырады. CVD әдісі деструктизация мен прекурсор молекулаларының физикалық, термиялық және химиялық жолдарына байланысты әртүрлі модификацияларға ие.



1.13-сурет. CVD әдісімен *InP* тұндырудың сызбанұсқасы

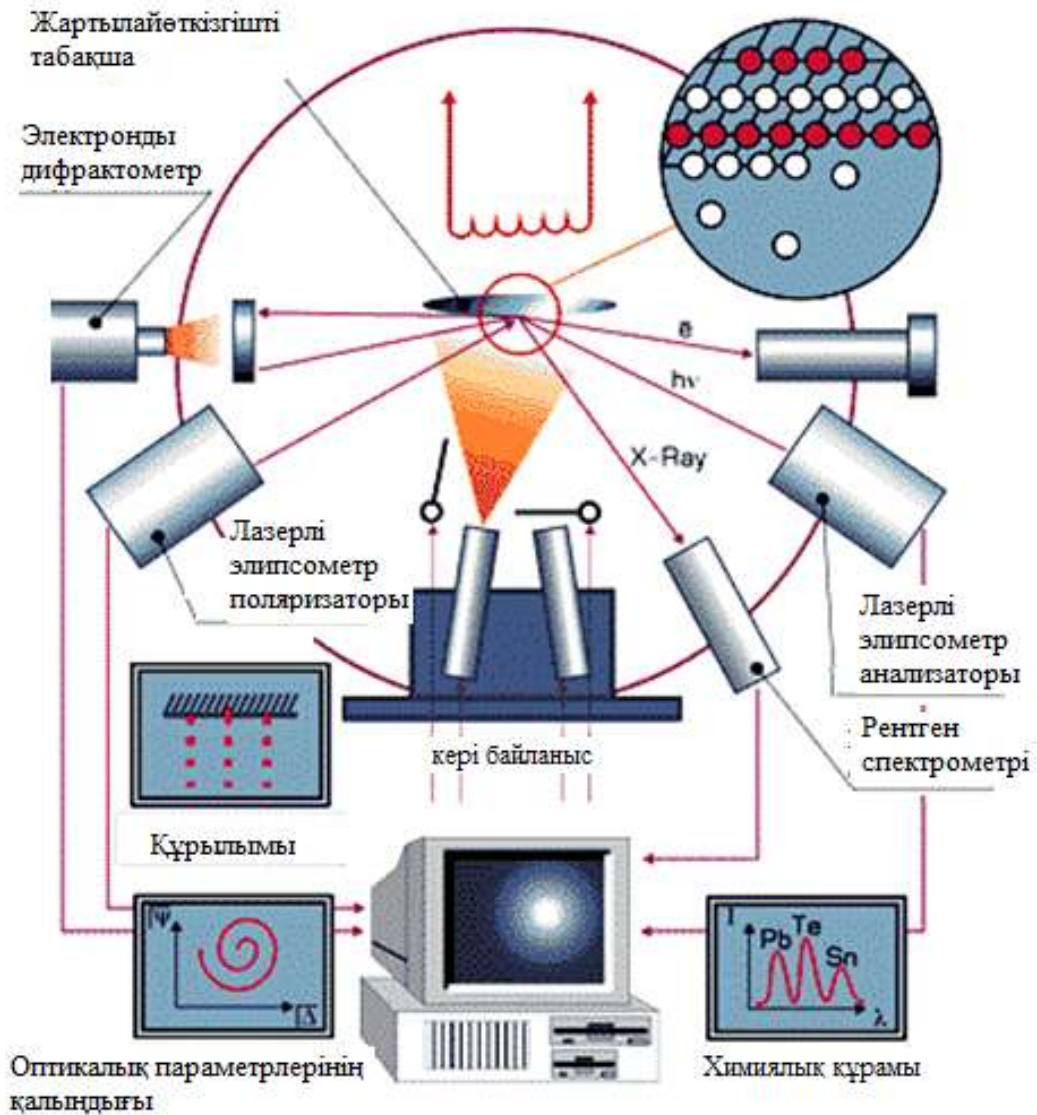
Молекулалық-сәулелік эпитаксия (МСЭ)

Молекулалық-сәулелік эпитаксия жартылайөткізгішті әртүрлі құрамдағы, типтегі және легирлеу дәрежесіндегі монокристалдық қабаттарды алудың негізгі әдісі болып табылады. МСЭ артықшылығын - баяу жылдамдықта бақыланатын тұндыруы мен эпитаксиалды өсіру кезіндегі салыстырмалы түрдегі температураның төмендігі (300-700 °С). Атомарлық деңгейдегі өсіру үдерісінің қарапайымдылығы, әсіресе, кванттық шұңқырлары мен кванттық нүктелері бар жартылайөткізгішті наногетероқұрылымдардың түзілуінде маңызы зор.

МСЭ эпитаксиалды өсу үдерісінің жартылайөткізгішті құрылымдарын бірнеше молекулалар шоғырларының өзара әрекеттерінің әсерінен қыздырылған монокристалдық табақша бетінде әсер ететін үдеріс болып табылады (1.14-сурет). Үдерістегі молекулалар шоғырларының режимін қамтамасыз ету үшін шартты түрде аса жоғары вакуумда жүргізіледі (10^{-10} - 10^{-11} Торр).

Табақша бетіне өсірілген материалды ауыстыру үшін тұндырылатын элементтердің ағынын ашып немесе жабуға арналған эффузиялық ұяшықтардың перделерін ашып, жабу кезінде орындалады. Әдеттегі МСЭ өсіру жылдамдығында ауыспалы қабаттарды әртүрлі құрамдағы қабаттар арасындағы қалыңдығына сәйкес келетін, яғни бір атомдық моноқабаттарының қалыңдығынан аспайтын бір секунд уақыт ішінде перделер жұмыс жасайды (шамамен 3-4 А). Осылайша МСЭ әдісі қабат қалыңдығы оның элементтік құрамы мен легирленуі, периодтылығы тұрғысынан дәлдігі 1% с болатын көпқабатты жартылайөткізгішті наноөлшемді гетероқұрылымдарды жасауға мүмкіндік береді.

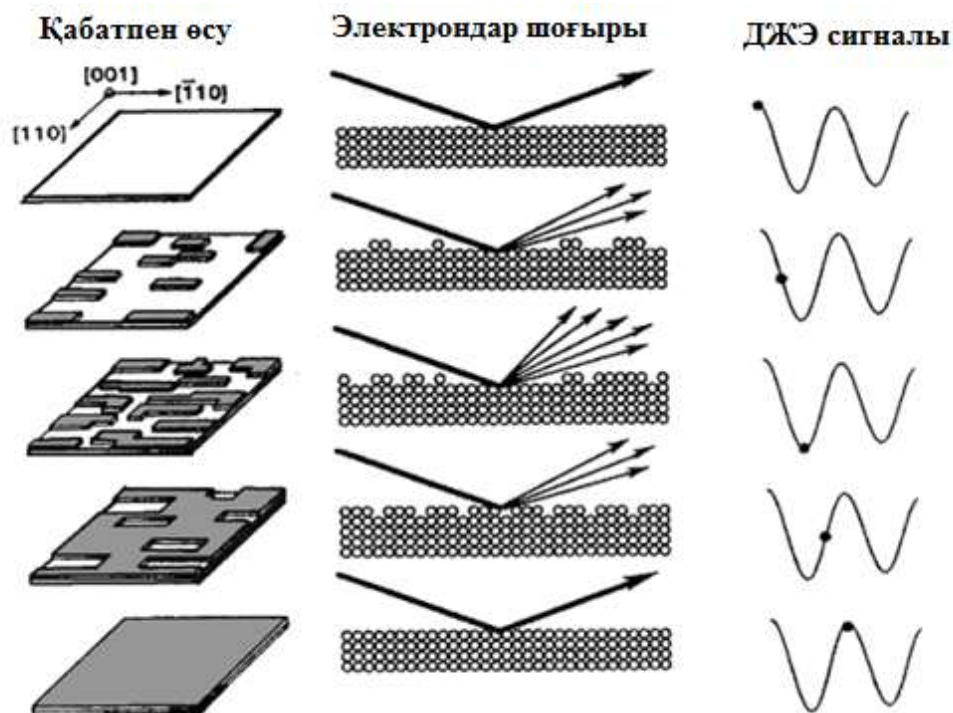
Жартылайөткізгішті көпқабатты кванттықөлшемді наноқұрылымдардың басқарылатын синтезі



1.14-сурет. Молекулалық-сәулелік эпитаксия қондырғысының сызбанұсқасы

(100) бағытталған галий арсенидінің бетіндегі туынтектердің түзілуі аралтәрізді сипатқа ие. Кристалл бетіндегі жапқышты ашқаннан кейін қалыңдығы бір моноқабат болатын үшкір өсінділер түзіле бастайды. Уақыт өткеннен кейін үшкір өсінділердің өлшемдері үлкейе бастайды. Үшкір өсінділер біртіндеп бірігіп жаңа байланысқан моноқабат түзеді. Материалдың тиімді мөлшері моноқабаттың жартысына тең болғанда, рефлекстер қарқындылығы минималды болады (1.15-сурет). Осылайша дифракциялық бейнедегі жылдам электрондардың (ДЖЭ) қарқынды рефлекстерінің уақыт бойынша өзгерулерін тіркеп жазу арқылы бір моноқабаттың өсу уақытын өте дәл анықтауға болады, демек өсу жылдамдығын да анықтай аламыз. Бұл үшін рефлекстердің

қарқындылығының осцилляциясының периодын өлшеу жеткілікті. Сонымен қатар бір моноқабаттың түзіліп бітіп, екінші басқа моноқабатты кристалдың түзіле бастауының кезеңдерін бақылауға болады.



1.15-сурет. Жылдам электрондар дифракциясы кезінде шағылған шоғырдың қарқындылығының осцилляциясының түзілуі

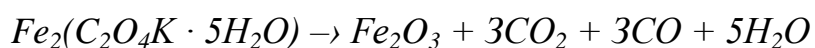
Өсірілетін гетероқұрылымдардың анағұрлым маңызды параметрі қабат арасындағы шекараның морфологиясы болып табылады. Эпитаксиалды үдерістің оңтайландырылған параметрлерін (өсу температура, тұндыру жылдамдығы мен III және V топтарындағы элементтерінің ағындарының қатынасы) және белгілі бір технологиялық тәсілдерді пайдалана отырып, атомдардың бір моноқабатынан аспайтын шекарасында бет бедерінің кедір-бұдыры бар гетероқұрылымды моноқабаттарын алуға болады.

1.9 Нанокластерлер

Металдардың молекулалық кластерлері – бұл негізі молекулалық құрылымдарды металл атомдарының негіздік лигандалармен қоршалған кешенді көп ядролы қосылысы болып табылады. Металдық негіздер ұзындығы сан алуан, тармақталған циклді, полиэдрлер мен олардың комбинацияларынан тұратын тізбектер түрінде болады. Металдардың молекулалық лигандтық кластерлері ерітіндіде химиялық реакцияларды өткізу нәтижесінде металдық кешенді қосылыстардан түзіледі. Үлкен кластерлерді синтездеудің анағұрлым кең тараған әдістеріне ішінде көп атомдық кластерлерді конденсациялау мен металл кешендерін тотықтыру жатады. Тұрақтандырғыш лигандтар ретінде органикалық фосфиндерді, көп

жағдайда PPh_3 , немесе фенантролиндер пайдаланылады. Осындай әдістер арқылы ядросы икосаэдр пішініндегі палладидің «гигантты кластерлері» синтезделді.

Қатты денелі кластерлер қатты фазада әртүрлі айналулар нәтижесінде түзіледі: қатты денелердің химиялық реакцияларында, жабыстыру нәтижелерінде, фотохимиялық реакциялар әсерінен, аморфты фазаның кристалдыққа ауысу үдерісі кезінде, механохимиялық реакция кезінде, жоғары қысымда ығысу әсерінен. Қатты денедегі көптеген химиялық реакциялар, мысалы, тұздар мен металдық кешендердің термиялық жіктелу реакциялары металл түйіршіктерін немесе металл оксидтерін түзіп, ары қарай олар жабысу арқылы өседі. Мұнда түзілген кластерлердің өлшемдері кең интервалды аймақта 1 ден 100 нм аралығында өзгереді. Мысал ретінде темір оксалатының термиялық жіктелуі кезінде Fe_2O_3 нанокластерін алынуын келтіруге болады.



Коллоидты кластерлер химиялық реакциялар нәтижесінде түзіледі және өлшемдері 1 ден 100 нм аралығында жатады. Олар ұзақ уақыт бойы сұйық фазада кластерлер аралық өзара әсерлесудің әлсіздігі мен зарядтардың тебілу және беттік пассивация арқасында тұнбайды және коагуляцияланбайды. Коллоидты кластерлер сұйық фазалардың қатынасына қарай екі топқа бөлінеді: лиофильді (гидрофильді) және лиофобты (гидрофобты). Лيوфильді кластерлер өзінің молекуласының бетіне қоршаған ортаның молекулаларын сорбциялай алады және онымен бірге берік сольватты кешендер түзуі мүмкін. Бұл типтегі кластерлер жеке кластерлердің коагуляциялау кезінде аздап сақталып олардың гелді наножүйелерге ауысуы кезінде бұлттармен қоршалады. Гидрофилдік кластерлердің қарапайым өкілдеріне кремний оксиді, темірдің және басқа да металдардың оксидтері жатады. Леофобты кластерлер өзінің бетіне ерітіндідегі молекулаларды адсорбцияламайды. Бірақ олардың бетін ерітіндідегі иондармен модификациялауға болады, ол осы кезде оң немесе теріс зарядтарға ие болады.

1.10 Мур заңы

1965 жылы Intel фирмасының негізін қалаушы Гордон Мур жыл сайын интегралдық сызбанұсқадағы транзисторлардың тығыздығы екі есе артады деп болжаған болатын. Кейіннен Мур заңы деп аталатын оның болжамы 18 айға түзетілген болатын. Соңғы үш он жылдық бойымен Мур заңы керемет дәлдікпен орындалып келе жатты. Тек транзисторлардың тығыздығы ғана екі есе өсіп жатқан жоқ, сонымен қатар, әрбір бір жарым жыл сайын микропроцессорлардың да өнімділігі екі есе жоғарылауда.

Intel компаниясының бұрынғы басты атқарушы директоры және төрағасы Энди Гроув Comdex'96 конференциясында оның компаниясы 2011 жылға 1 млрд транзисторы бар және тактілік жиілігі 10 ГГц, болатын 0,07

мкм жартылайөткіш технологиядан жасалған микропроцессорларды шығаратындығын болжаған болатын, және ол секундына 100 млрд амалдарды орындай алады делінген.

Әрбір жаңа технологияларға өткен кезде, мысалы 0,25 дан 0,18 мкм- ге өткен кезде микросызбаларды дайындауда қолданылатын көптеген амалдарды жетілдіру қажет болады. Бұл жердегі ең айрықша маңызға фотолитографиялық үдеріс ие болады, себебі, мұндағы толқын ұзындықтары қысқа жарық прецизионды линзалардың көмегімен фокусталып, сызба суретіне сәйкес келетін фотошаблон арқылы өтеді. Пластина бетінде жабылған фоторезисті экспонирлеу жүргізіледі; өңдеп болғаннан кейін, улап, пластина бетіндегі масканы химиялық жолмен жойғаннан кейін сызба бетінде микроскопиялық бөлшектер қалады.

Бордың пікірінше, 0.13-мкм-ден кейін 0.09-мкм өлшемдерге үдерістер көшеді, онда толқын ұзындықтары 157 нм болатын экзимерлік лазерлер қолданылады. Келесі 0.09 мкм шеткі қадамнан кейінгі кезекте 0,07 мкм технологияларды игеруге Гроувтың 2011 жылы уәде еткен үдерістер үшін өндірістік және технологиялық кедергіні жеңумен байланысты болады.

Болашақта жылу алмасу мен қуат тасымалдаудың мәселелері шамадан тыс қысқарады. Транзисторлардың өлшемдерінің кішіреюі жалғасуда, және талап етілетін жылдамдықтағы транзисторларды алу үшін бөгеттердегі оқшаулағыш тотықтарының қалыңдығы бірнеше молекулаларға дейін жеткізіліп, ал кристаллдың құрылымдарын тесіп өтуден бұзылулардан сақтандыру үшін төменгі кернеулер қолданылады. Intel компаниясының өкілдері он жылдан кейін микросызбалар 1 В кернеу мен тұтыну қуаттылығы 40 ден 50 Вт аралығында жұмыс жасайды деп болжаған, ал бұл дегеніміз сәйкесінше 50 А және одан да жоғары тоқтар [9].

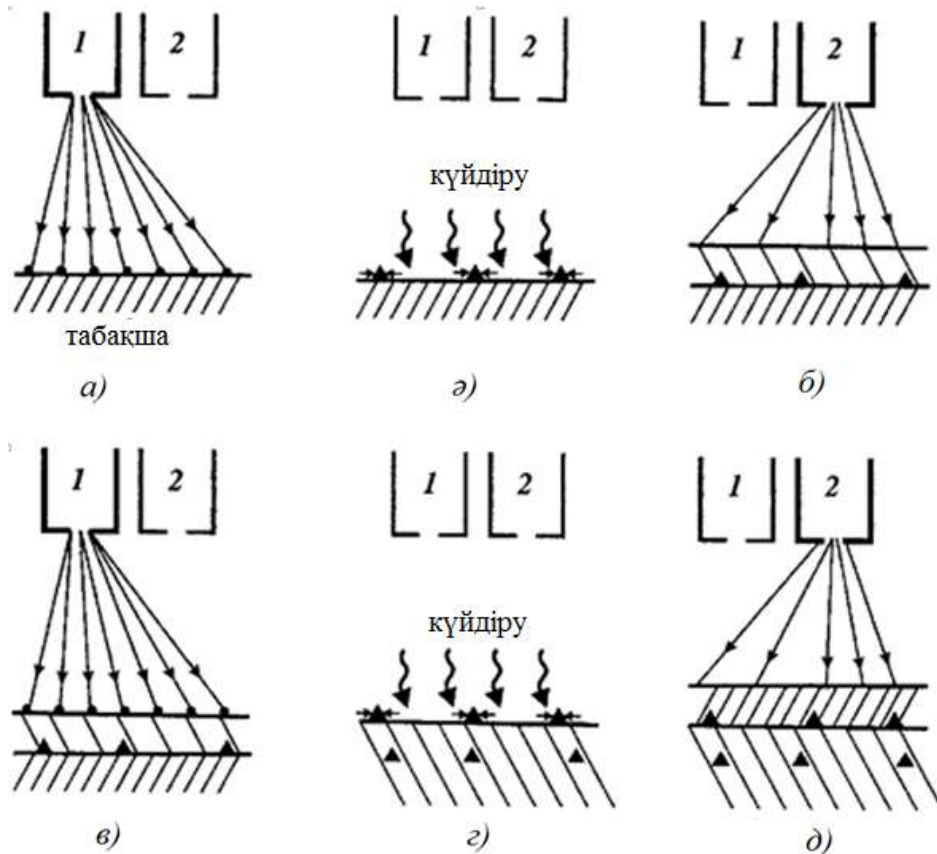
1.11 Кванттық нүктелер

Жұқа қабыршақтардың түзілу технологияларын вакуумде физикалық және химиялық тұндыру әдістері арқылы, қалыңдығы төмен қабыршақты наноқұрылымдарды алу кезінде қолданылады (бірнеше атомдық қабаттарға дейін). Қабықшалардың бұндай қалыңдықтарында табақшаға отыратын атомдардың кеңістіктегі қозғалғыштығы өте жоғары болуы мүмкін. Беттегі жылдам диффузиялардың нәтижесінде кейде иондық сәулелендірулермен қосымша қуаттандырудан наноқұрылымдардың кластерлер түзуге бейімділігі айтарлықтай толық жүзеге асады. Нәтижесінде нөлөлшемді немесе бірөлшемді нанобөлшектер мен нанокеуектер сияқты нанообъекттердің түзілуіне алып келетін өздігінен ұйымдасу үдерістері жүзеге аса бастайды [10, 11]. Мұндай аса кішкентай өлшемдердегі түзілістерде айтарлықтай айқын кванттық қасиеттерге ие болады және ғылыми әдебиеттерде оларға «кванттық нүктелер» деген атау қабылданған.

Кванттық нүктелер – бұл қасиеттері дәл осы құрамдағы көлемдік материалдардан айырмашылығы айтарлықтай жоғары болатын оқшауланған нанообъекттер. Бірден атап өтетін жағдай, кванттық нүктелер нақты

объекттерге жатқызғаннан гөрі математикалық модельдерге жатқызған дұрыс. Бұл толығымен оқшауланған құрылымдардың түзілуі мүмкін еместігімен байланысты. Кішкентай бөлшектер үнемі сұйық ортада немесе қатты матрицада орналасып, қоршаған ортамен өзара байланыста болады. Көп жағдайларда жасанды атомдар деп аталатын кванттық нүктелер атомдық шкаламен салыстырғанда, кванттық қасиеттері бар шкаладағы зондтауға мүмкіншілігі біршама жоғары құрал болып табылады, яғни, наноөлшемді масштабта. Осылайша, құралдар физикасы атомдық физикаға қарағанда классикалық физикаға жақындай түседі, себебі олар кванттық құбылыстарды нақты көрсетуге жеткілікті.

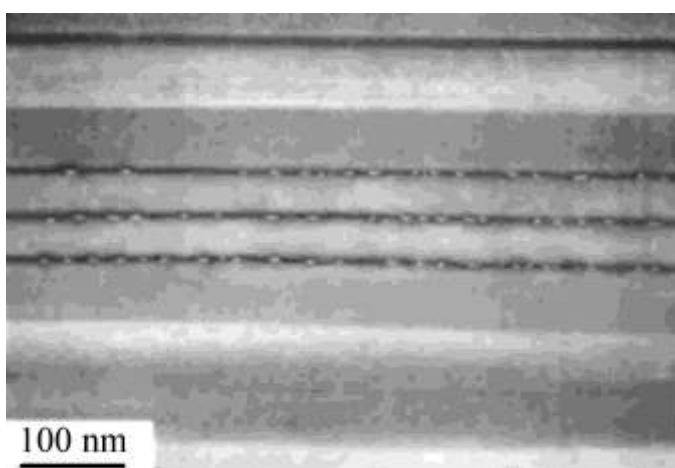
Кванттық шұңқырлар немесе нүктелер арқылы реттелген құрылымдарды жасау мүмкіндіктері бар. Мұндай күрделі құрылымдарды жасап алуға болады, мысалы, белсенді материалды рет-ретімен кезекпен тозаңдату үдерісі арқылы, сонымен қатар, ол жерде кванттық нүктелердің өздігінен ұйымдасуы орын алумен қатар инертті материалдың қабаттарын тозаңдату үдерістері жүреді (сурет 1.9) [10].



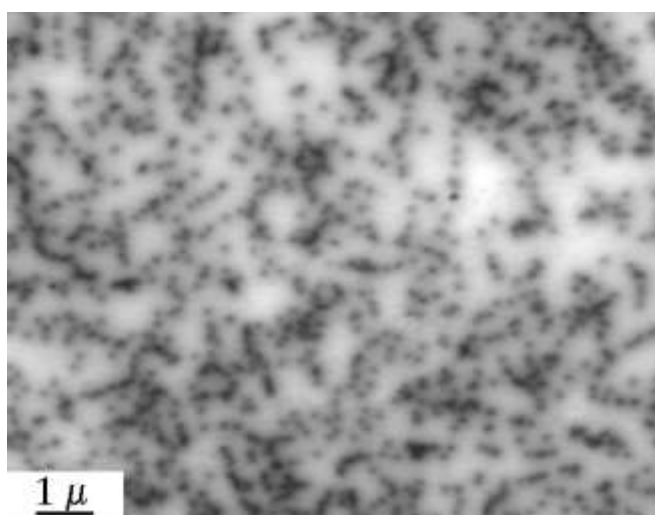
1 - Белсенді заттағы атомдар көзі, 2 - инертті заттағы атомдар көзі,
a-д - амалдардың кезектесуі.

1.9-сурет. Инертті және белсенді материалдардың қабаттарын кезектестіріп отырғызу арқылы кванттық нүктелі наноқұрылымдарды жасау сызбанұсқасы [10]

[12] жұмысында *InAs* қабаттарында кванттық нүктелерді, *GaAs* қабаттарының араларында орналасқан циклын қайталап жасау көмегімен алған (сурет 1.10). Кванттық шұңқырлар мен нүктелердің құрылымдарына жақын құрылымдарды қалыңдығы 3-4 мкм сапфир табақшасында вакуумда химиялық тозандату әдісімен метал органикалық қосылыстарды пайдаланып *GaN* эпитаксиалды қабаттарын отырғызғанда алынуы мүмкіндігі 1.11 суретте көрсетілген [13].



1.10-сурет. Жарықтандырғыш электронды микроскоптың көмегімен алынған *GaAs* қабаттарының арасында орналасқан *InAs* қабаттарындағы кванттық нүктелердің бейнесі [12]



1.11-сурет. Сапфир табақшадағы эпитаксиалды *GaN* қабатының беткі қабатының көрінісі

1.12 Сутегі энергетикасындағы нанокұрылымды отындық элементтер

Сутегі энергетикасы жалпы экологиялық, экономикалық, әлеуметтік мәселелерді шешу мен тұрақты дамуын және энергетикалық қауіпсіздікті қамтамасыз ететін болашағы зор сала болып қабылданады. Сутегі энергетикасы іс-жүзінде барлық дамыған мемлекеттерде басым бағыт ретінде қарастырылып жатыр.

Алайда сутегі энергетикасын технологияларын сәтті коммерциялауда бірқатар кедергілер бар. Сутекті экономикасын іске асыру үшін сутегі инфрақұрылымын жасақтап, сутегін тасымалдау мен сақтаудағы кедергілерді тиімді шешіп, оның құнын арзандату сияқты шартты шешімдерді қабылдау керек. Бірақ осындай масштабты мәселелермен қатар алға жылжуға мүмкіндік бермейтін маңызы өте аз факторлар да кездеседі. Оларға бірінші кезекте бірқатар маңызды энергоқондырғылардың типтерінің жоғарғы құнын жатқызуға болады, атап айтқанда, отын элементтерінің, олардағы ресурсқа жеткіліксіз кепілдік пен кең масштабта бағалы металдарды қолдану (бірінші кезекте, платиналар).

Жоғарыда аталған бірқатар үлкен мәселелерді шешу үшін сутегі энергетикасына жаңа наноматериалдар мен технологияларды дайындау болып табылады:

- отын конверторларына нанокатализаторлар, электролизерлермен отын элементтері (меншікті өнімділігінің жоғарылауы, платиналық топтағы металдардың шығынының төмендеуі, энергоқондырғылардың қызмет ету мерзімінің түбегейлі өсуі мен бағасының төмендеуі);

- нанокұрылымды қатты электролиттер, сутегін алу мен тазарту жүйелері үшін мембраналар мен мембраналық-каталитикалық элементтер, сутекті сенсорлар (ПӘК-ін жоғарылату, сутегінің қауіпсіздік мәселесін шешу);

- наноұнтақтар – сорбенттерді сутегін сақтауға арналған жүйелер үшін қолдану (сутекті инфрақұрылымды жасаудағы мәселелерді шешу);

- наноқабыршақтар, нанокұрылымдар, наножабындарды мембраналық-каталитикалық жүйелерге қолдану, пассивті элементтерді сутегінің қауіпсіздігіне, конструкциялық элементтерді қорғау үшін (энергоқондырғылардың қызмет ету мерзімінің артуы мен бағасының төмендеуі).

Бағалаулар дайындалған наноматериалдар мен технологияларды тек қана электрохимиялық және мембраналық-каталитикалық энергоқондырғыларда пайдаланған кезде бағалы металдардың шығындарын (2-3 есе) төмендетіп, солардың негізіндегі материалдардың бағасын төмендетіп (50-60%), сонымен қатар олардың негізіндегі бұйымдар ресурсын айтарлықтай (30-50%) жоғарылатуды қамтамасыз етеді.

Наноматериалдардың ең жарқын ролі қатты полимерлік отын элементтері мен электролизерлерге катализаторлар (электрокатализаторлар), каталитикалық қабаттар мен қатты электролиттерде байқалады.

Наноөлшемдегі катализаторларға ауысу қарапайым меншікті беттің ұлғаюына әкелмей, энергетикалық сипаттамаларының өзгеруімен меншікті

белсенділігінің өсуімен қатар жүретіні ақиқат. Сонымен қатар, көміртекті нанотүтікшелерді тасымалдаушы ретінде қолдану электрлік катализатордың меншікті белсенділігін қосымша 10-20% - ға жоғарылатады.

Отын элементтері мен электролизерлердегі электрлік каталитикалық қабаттар өзара тәуелсіз үш өткізгіш ішкі жүйелері бар күрделі көп құраушылардан тұрады: электрондық өткізгіштігі бар ішкі жүйе (катализатор), иондық өткізгіштігі бар ішкі жүйе (қатты электролит) және реагенттер/өнімдердің тасымалының ішкі жүйесі (кеуектер). Каталитикалық қабаттағы синтезделу үдерісінде ішкі жүйелердің пайда болуы ықтималдық сипат көрсетіп, ішкі жүйелердегі мәліметтерде перколяциялардың пайда болуына әкеліп, көп жағдайларда өзін құрайтын бөлшектердің құрылымымен анықталады.

Наноталшықтар мен нанотүтікшелерді катализаторлардың тасымалдаушысы ретінде пайдалану катализатор бөлшектерінің ішкі жүйелері үшін перколяцияның шегін айтарлықтай төмендетіп, және тек меншікті өнімділікті өсіріп қана қоймай (немесе ПӘК) оған қосымша катализатордың шығынын 10-20%-ға төмендетіп, оның өсіріп оның «байланыстығының» жоғары дәрежесі есебінен (көп нүктелік байланыстар) қызмет мерзімін өсіруге мүмкіндік береді.

Тұрақтылық пен сулы балансқа мембраналық-каталитикалық қатты полимерлік электролизерлер блоктарына сезгіш ресурстар мен отындық элементтердің мәселелерін тиімді шешу үшін каталитикалық қабаттарды бейорганикалық протон өткізгіш материалдар мен нанокұрылымды модификациялау болып табылады, мысалы, цирконилфосфаттармен.

Алайда каталитикалық қасиеттердің нанокұрылымдық жүйелерге ауысу кезіндегі айтарлықтай жақсаруы олардың химиялық тұрақтылығының төмендеуіне әкеледі, ал оған заманауи тәжірибелік әдістер мен атомистикалық модельдеуді пайдалану арқылы жүйедегі мәліметтерді мұқият талдауды қажет етеді.

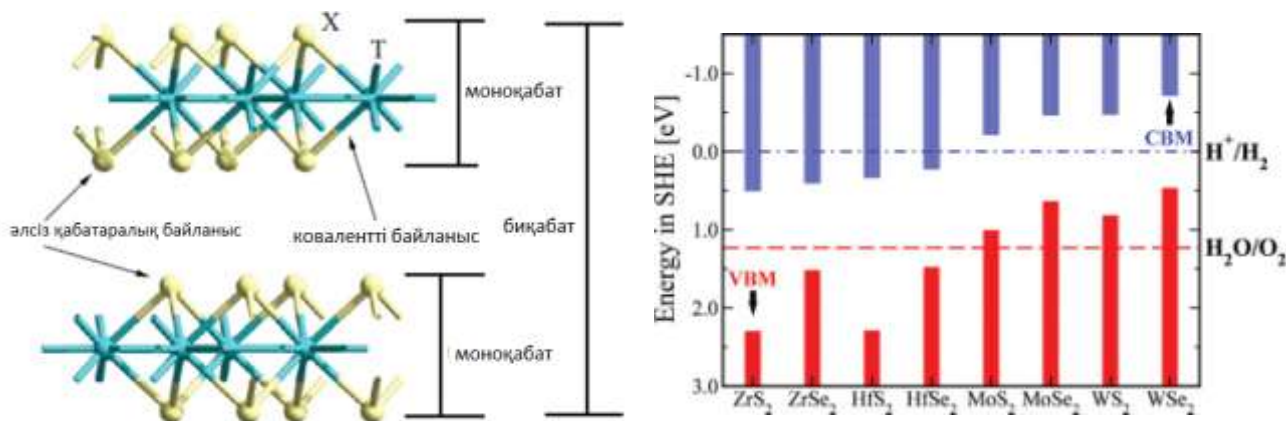
1.13 2D материалдар мен олардың қасиеттері

2-D материалдар туралы айтқан кезде барлығымызға белгілі «графен» 2D материалдар жанұясының алғашқы өкілі екені туралы айту керек. Соңғы жылдары германий, кремний, бор нитридінің, фосфиннің, әртүрлі оксидтердің, халькогенидтердің және екі немесе одан да көп қабатты осы 2D материалдардың негізіндегі 2D гетерокұрылымдардың бірегей сипаттары зерттелінді. Мысалы, бор нитридінің моноқабаты диэлектрик, ал MoS_2 және WS_2 моноқабаттарының тура тыйым салынған аймағы бар ~ 1.9 эВ жартылайөткізгіш болып табылады.

Жаңа 2D оптоэлектрондық құрылғыларды әртүрлі 2D материалдарды бірегей сипаттарға ие гетерокұрылымдарға интеграциялау жолымен жүзеге асыруға болады.

Графенді және оған туыстас 2D материалдармен олардың гетерокұрылымдарын синтездеу қиын мәселе болып қалуда, сондықтан синтездеудің жаңа әдістерін дайындау зерттеудің маңызды аймағы болып табылады. Химиялық бу фазалық тұндыру (CVD) графен мен басқа да 2D материалдарды синтездеуде ең тиімді әдіс деп мойындалды. Бірақ, CVD әдісімен алынған қабыршақтар поликристалды болады. Құрылымындағы электрлік қасиеттер барлық түйіршіктер шекара бойынша орналасқанда түйіршік шекараларына жағымсыз әсер етеді.

Жақында, ауыспалы металдардың (TMD) 2-D дихалькогенидтері өздеріне үлкен назар аудартты. Мысалы, MoS_2 – тұтас жартылайөткізгішті құймасының тура емес тыйым салынған аймағы ~ 1.3 эВ болса, MoS_2 - нің бір қабатының тура тыйым салынған аймағы ~ 1.8 эВ [13]. Сондықтан MoS_2 графенді көптеген электрондық және фотондық құрылымында толықтыруға мүмкіндік береді. 1.16-сурет TMD типтегі TX_2 (T – ауыспалы металл; X – халькогенидтер) қабатты құрылымның атомдарын көрсетеді, мәселен, MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 қабаттары мен WSe_2 қабыршақтары. TX_2 қабатының бір қабаты X – T – X үш атомдық қабаттан тұрады, мұндағы T және X ковалентті байланыстардан тұрады. Қабаттар бір-бірімен әлсіз байланыстар арқылы байланысады. MoS_2 , қабыршақтарының үлкен аудандағы бірлік және мульти қабаттары CVD әдістерімен синтездеу кезінде MoO_3 [14] сульфуризациялау кезінде [13] немесе $(NH_4) MoS_4$ термолизациялау кезінде алынады [15]. Бірақ алынған поликристалдық MoS_2 қабыршақтары әлі де болса өзінің қабаттары жіктелген түйіршіктеріндегі шекараларындағы жағымсыз әсерге ие аналогтармен салыстырғанда сапасы айтарлықтай төмен [16].



1.16-сурет. Дихалькогенидті қабатты ауыспалы металының атомдық құрылымы (T , ауыспалы металл; X , халькогенидті) – сол жақта; MX_2 -ден жолақтардың теориялық орналасуы ($M = Zr, Hf, Mo$, және W , $X = S$ және Se) жолақтарының орналасуы-оң жақта [17]

Жақында Хьюстон Университетінен доктор Пей MoS_2 бір кристалды каналы бар (FET) өрісті транзисторын CVD әдісі арқылы синтездегені туралы хабарлады. MoS_2 FET қос қабаттары үшін қозғалғыштық күйі – $\sim 17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

және бұл ағымдағы қатынаста қосып – өшіру $\sim 10^8$, CVD әдісімен алынған MoS_2 поликристалдық қабыршақ негізіндегі FET - тен біршама жоғары болады. Түйіршіктің және MoS_2 қабаттарын ауыстыру үдерісінде жағымсыз әсерлерден құтылу үшін CVD әдісімен сапалы атомдық қабаттарды SiO_2 - ге тұндыруды болжап отыр, аталған мәліметтер жіктелген MoS_2 салыстырғанда әлдеқайда сапалы [18]. Сонымен қатар, бөлме температурасында MoS_2 моноқабатының электрондарының ұтқырлығын диэлектрлік платформаға бекіту арқылы өсіруге болады. Мысалы көпқабатты MoS_2 электрондарының қозғалғыштығы $> 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ болса, оны 50 нм қалыңдықта атомдықабаттап тұндырылғанда (ALD) Al_2O_3 , [16] және ПММА – ға $470 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 50 нм қалыңдықта өсіргенде болатынын көрсетті [19]. Одан әрі MoS_2 моноқабаттарындағы электрондарының қозғалғыштығын жақсарту үшін сәйкесінше диэлектрлік ішкі бөгет каналының үстінгі жағында MoS_2 орналастыру арқылы қол жеткізуге болады. Электрондардың қозғалғыштығын $\sim 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ден жоғары алу үшін $HfO_2/SL-MoS_2/SiO_2$ құрылымында қол жеткізіп, сонымен қатар, онда қосып-өшіру қатынасының жоғары көрсеткішін ($\sim 10^8$) төменгі кіші табалдырықтың тербелісінде көрсетеді (~ 70 мВ бір декадада) [13].

Қайталауға арналған сұрақтар

1. Наноәлемге тән параметрлерді атаңыз? Электрон, фотон, экситон дегеніміз не?
2. Нанобөлшектердің қандай түзілу модельдері бар?
3. Наножүйелердегі кванттық физиканың ролі қандай?
4. Сирстың дислокациялық моделі қандай құбылыстарға негізделген?
5. Наноқұрылымдардағы өздігінен түзілу құбылысы қалай жүзеге асады?
6. Мур заңы қандай жүйелер үшін орындалады? Қай жылдары, кімнің болжамына негізделген?
7. Кванттық нүктелердегіміз не? Оларды алу технологиялары мен әдістері қалай және қандай жағдайларда орындалады?
8. Кванттық шұңқыр дегеніміз не? Оның кванттық нүктелерден айырмашылығы қандай?
9. Жартылайөткізгішті гетероқұрылымдар дегеніміз не? Гетероқұрылымдар негізінде жасалған аспаптар қарапайым жартылайөткізгіштерден айырмашылығы неде?
10. 2D-материалдар дегеніміз не?

Тест сұрақтары:

1. Графендер мен басқа да 2D материалдардың ең тиімді синтез әдісі қандай?
А) Сұйық фазалы эпитакия
Ә) Химиялық булыфазалы қондыру әдісі (CVD)
Б) Плазмохимиялық қондыру әдісі
В) Газдыфазалы эпитакия әдісі
2. Кластер ядросының құрылымы неше атомнан тұрады?
А) 2 атомнан көп
Ә) 3 атомнан көп
Б) 4 атомнан көп
В) 5 атомнан көп
3. Жартылайөткізгішті гетероқұрылымдарды синтездеу әдістерінің ең тиімді және эффективтісі болып табылады?
А) Электрондар дифракциясы және Хитч әдісі
Ә) Сиверс және Чохральский әдісі
Б) Электронды-циклотронды резонанс и плазмо-химиялық қондыру әдістері
В) Химиялық булыфазалы қондыру әдісі және молекула сәулелік эпитакия әдістері
4. Қандай бөлшектер Томпсон тәжірибелерінде зерттеліп ашылды?

- A) Фотондар
- Ә) Позитрондар
- Б) Электрондар**
- В) Протондар

5. Жартылайөткізгішті гетероөту бұл:

A) Әртүрлі және екі типті өткізгіш қасиетке ие екі жартылайөткізгіштер арасындағы жанасу

Ә) Бір түрлі және бір типті өткізгіш қасиетке ие екі жартылайөткізгіштер арасындағы жанасу

Б) Бір түрлі және әр типті өткізгіш қасиетке ие екі жартылайөткізгіштер арасындағы жанасу

В) Әртүрлі және әр типті өткізгіш қасиетке ие екі жартылайөткізгіштер арасындағы жанасу

6. Кристалл бөліктерінің симметрия жазықтығы, осі не нүктесі бойынша кеңістікте белгілі бір заңдылықпен қайталанып келуі

A) Кристалл симметриясы

Ә) Кристалл торы

Б) Бравэ торлары

В) Тор

7. Мықтылы әдеттегі геометриялық параметрі осындай металлдық сымдармен салыстырғанда 1000-даған есеге артық...

A) Кристалдық талшық

Ә) нанотүтікше

Б) фуллерен

В) төсеніш

8. Төсеніштен буланатын металл бөлшектері энергетикалық тұрғысынан тұрақтанбаған шың үстіне қонатын модель

A) Тармақталған жіпшелер

Ә) Металдық жіпшелер

Б) Дислокациялық модель

В) Шыңдары өсетін модель

9. Кімнің кристалдардың өсуін зертеу кезінде көлденең қимасында бөлік және шыңдарда дұрыс кристаллографиялық пішіннің бары анықталды.

A) Эдмонт

Ә) Сирс

Б) Диттмер мен Найман

В) Цай

10. БСК-механизм сұйық фазадағы бөлшектер неге негізделген?

A) каталитикалық әсерлерге негізделген

- Ә) Фазаларға
- Б) Кристалдық торға
- В) Тор параметрлеріне

Әдебиеттер тізімі

1. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Российский хим. журнал. -2002. - Т. XLVI. -№ 5. -С. 4-6.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: уч. пособие. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. -С. 117.
3. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater, 2000. -V.48. -P. 1-29.
4. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2004. -С. 32.
5. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2005. -С. 52.
6. Charles P. Poole Jr. and Frank I Owens «Introduction to Nanotechnology». - 2003. - P. 8.
7. Nouailhat, Alain «An introduction to nanoscience and nanotechnology», 2006. -p 17.
8. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н., Синтез и технологии наноструктурированных материалов: учебное пособие. -Алматы: Қазак университеті, 2012, -318 с.
9. Edward L. Wolf «Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. Second Edition». -p. 7. -2006. -ISBN: 3-527-40651-4
10. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. - М.: Изд-во «Машиностроение -1», 2003. - с. 112.
11. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. - М.: «Сайнс-Пресс», 2005. - 208 с.
12. Ivanov S.V., Gladyshev A.G., Kamanin A.V., Kolmakov A.G., et al. Surface control of cooperative phenomena in nanostructured materials with quantum dots. // Phys.stat.sol.(c), 2005. -V. 2. -№ 6. -P. 1912-1916.
13. Y. C. Lin, W. J. Zhang, J. K. Huang, K. K. Liu, Y. H. Lee, C. T. Liang, C. W. Chu, and L. J. Li, "Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization," Nanoscale, 2012. -vol. 4. -pp. 6637-6641.
14. Y. J. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, and J. Lou, "Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate," Small, 2012. -vol. 8. -pp. 966-971.
15. K. K. Liu, W. J. Zhang, Y. H. Lee, Y. C. Lin, M. T. Chang, C. Su, C. S. Chang, H. Li, Y. M. Shi, H. Zhang, C. S. Lai, and L. J. Li, "Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates," Nano Letters, 2012. -vol. 12. -pp. 1538-1544.

16. S. Kim, A. Konar, W. S. Hwang, J. H. Lee, J. Lee, J. Yang, C. Jung, H. Kim, J. B. Yoo, J. Y. Choi, Y. W. Jin, S. Y. Lee, D. Jena, W. Choi, and K. Kim, "High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS₂ crystals," Nature Communications, 2012. -vol. 3.
17. H. Jiang, "Electronic Band Structures of Molybdenum and Tungsten Dichalcogenides by the GW Approach," Journal of Physical Chemistry C, 12, 2012. -vol. 116. -pp. 7664-7671
18. W. Wu, D. De, S. C. Chang, Y. N. Wang, H. B. Peng, J. M. Bao, and S. S. Pei, "High mobility and high on/off ratio field-effect transistors based on chemical vapor deposited single-crystal MoS₂ grains," Applied Physics Letters, 2013. -vol. 102.
19. W. Bao, X. Cai, D. Kim, K. Sridhara, and M. S. Fuhrer, "High mobility ambipolar MoS₂ field-effect transistors: Substrate and dielectric effects," Applied Physics Letters, 2013. -vol. 102.

2 ТАРАУ. КІШІ КӨЛЕМДЕГІ БӨЛШЕКТЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ӨЛШЕМДЕРІН СПЕКТРЛІК ӘДІСТЕРМЕН ӨЛШЕУ

Наноматериалдардың қасиеттері мен құрылымдық спецификалары нанокұрылымдарды зерттеу кезіндегі тәжірибелік тәсілдер қажетті деңгейге сәйкес келуі керек.

Нанокұрылымдарды зерттеу кезінде барлық қолданыстағы серпімді және серпімсіз зондталатын сәулеленулер қолданылады. Нақты бір әдісті қолдану арқылы тапсырманы шешу үшін, зерттелетін нысанның өлшемдері мен тұрақтылығына байланысты таңдалады.

СЭМ, ЖЭМ, АКМ, СТМ, рентгендік -құрылымдық талдау сияқты наноматериалдарды зерттеудің негізгі әдістері көптеген оқулықтарда келтірілген, сонымен қатар, профессор З.А. Мансуров, Т.А Шабанова, Н.Н. Мофаның «Нанокұрылымды материалдардың технологиялары мен синтезі» атты оқулығында егжей -тегжейлі қарастырылған. Сондықтан, бұл оқулықта тек кіші көлемдегі бөлшектердің қасиеттері мен өлшемдерін спектрлік әдістермен өлшеулер көрсетілген.

2.1 Шағын бұрышты рентгендік шашырау

Қатты және аморфты денелерден рентген сәулелерінің шашырауы кезінде бұрышқа тәуелді интенсивті шашыраудың жылдам дифракциялық максимумдары болмайды. Алайда, осы тәуелділіктен байқалатын Фурье - түрленуінің бірқалыпты тербеліс фоны бізге атомдардың радиалды таралу қисығын тұрғызуға мүмкіндік береді. Бұл қисықтағы максимумдар атомдар ара -қашықтықтарына сәйкес келеді. Нанокластерлері бар үлгілерден шағылу кезінде аморфты денелер кристалл денелерге ауысқаны көрсетіледі, осы кезде дифракциялық максимумдарды байқаймыз, олардың ені нанобөлшектердің өлшемдеріне тәуелділігі:

$$d = \frac{\lambda}{\Delta\Gamma \cos\theta} \quad (2.1)$$

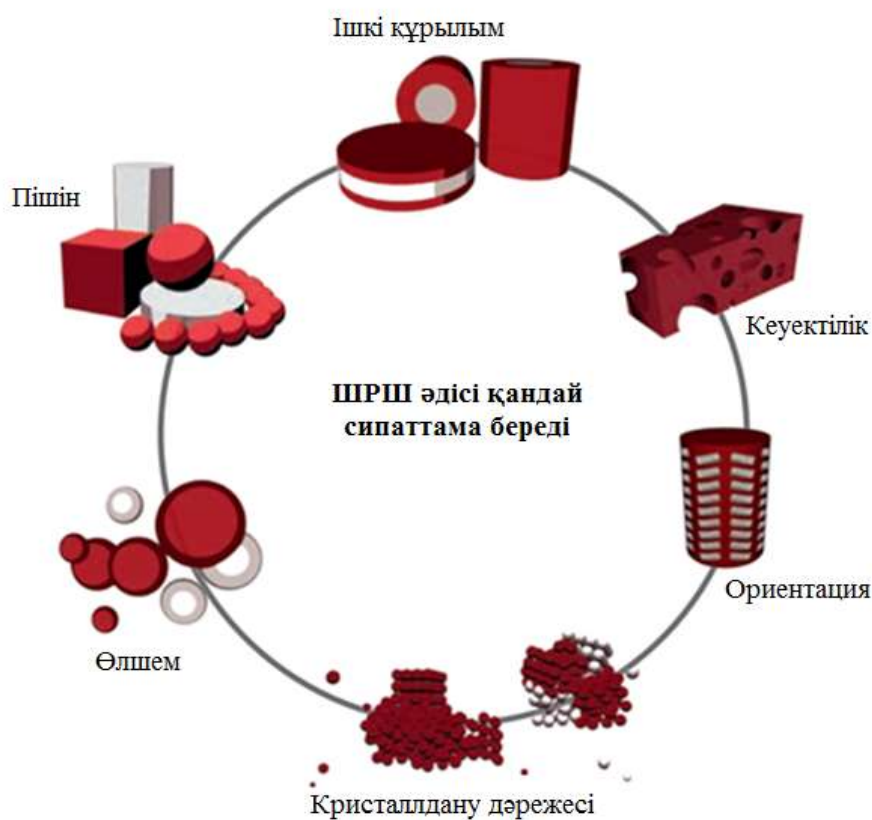
мұндағы d - кластердің диаметрі, λ - сәулеленудің толқын ұзындығы, $\Delta\Gamma$ - дифракциялық максимумның жарты ені, θ - дифракция бұрышы. Өрнектің көмегімен нанобөлшектердің өлшемдерін анықтап наноблоктардың минималды өлшемдерін ~5 нм -ге дейін бағалауға мүмкіндік береді.

Қатты рентгендік сәулелену кезінде жеңіл атомдардан шашырау амплитудасы аз және атомдардың радиал бойынша таралу қисығында тек ауыр атомдар арасындағы қашықтыққа сәйкес келетін максимумдар көрінеді. Осыған байланысты мұндай зерттеулер құрылымы ретсіз материалдар мен шыныларға ғана қолданылады.

Құрылымы ішінара реттелген байланыстарда (нанопленкалар, енгізілген байланыстар, полимерлер т.с.с.), сонымен қатар кристаллографиялық реттелуден тыс фазаларда (модулденген және үйлесімсіз өлшемдегі фазалар,

квази кристалдар) кеңістік симметрияларының типтері әртүрлі бағыттардағы және әртүрлі компоненттегі үлгілер үшін әртүрлі. Сонымен, нанопленка түріндегі қабаттары параллель және қабаттар өзара алыс тәртіптегі байланысқан интеркаляттар жіңішке рефлексстер түріндегі диффузиондық бұлыңғыр жолақтары бар дифракциялық бейне береді.

Шағын бұрышты рентгендік шашырату әдісі н полимерлердің, нанобөлшектердің, коллоидтардың, морфологиясын анықтауға, аморфты шынылардағы, түйіршіктелулердегі, кристаллдардың өсуіндегі, аморфталудағы фазалық сегрегациясын зерттеуге қолданылады. Шағын бұрышты рентгендік шашырау әдісін қандай параметрлер арқылы анықтауға болатынын **2.1 суретте** көрсетілген.



2.1-сурет. ШРШ әдісін қолдану арқылы заттардың параметрлерін анықтау

Шағын бұрышты шашырау әдісі рентгендік фотондардың оптикалық біртекті үлгілерде (кластерлерде, бос орындарда) тұтастай өлшемдері бірнеше ондаған нанометрді құрайтын үлгілерге шашырауына негізделген. Шашыраған сәулелердің қарқындылығының төмендеуі бұрыштық диапозодағы шашырату бұрышы бірнеше бұрыштық минуттан бірнеше градусқа дейін, яғни толқындық вектордың өзгеру интервалы $0 < k < 0,2$ аралығында өлшенеді. Дифрактограмманың шағын бұрышты аймағында ара-қашықтығы 10 нан 50 нм дейін болатын жазықтық аралықтары бар атомдық

жазықтықтардан шағылуға сәйкес келетін дифракциялық максимумдар байқалады. Периодтық құрылымдар, полимерлік глобулалардың, нанокластерлердің, молекулалық агрегаттардың қапталуы негізінде түзілуі мүмкін. Шашыраған сәулелердің интенсивтілігінің төмендеу қисығын талдау (біртексіздік облысы), кластердің орташа өлшемін бағалауға, кластерлердің өлшем және пішін бойынша таралуына мүмкіндік береді [1-3].

2.2 Инфрақызыл және Раман спектроскопиясы

Инфрақызыл спектроскопия ИҚ аймағындағы электромагниттік сәулелердің жұтылу және шағылу спектрлері бар оптикалық молекулалық спектроскопияның бөлімі болып табылады. Яғни, толқын ұзындығының диапазоны 10^{-6} нен 10^{-3} м арасында. ИҚ спектрі көптеген максимумдар мен минимумдар жиынынан тұратын күрделі қисық. ИҚ -жұту спектрінің негізгі сипаттамаларына - спектрдегі жұтылу жолақтарының саны, олардың жиілігімен анықталатын (немесе толқын ұзындығымен) орналасу орны, жолақтардың ені мен пішіні, жұтылатын заттың табиғатымен анықталатын жұтылу шамасы (құрылымы мен химиялық құрамымен), сонымен қатар, заттың агрегаттық күйіне, температурасы, қысымы және т.б. Инфрақызыл спектроскопия молекуланың құрылымына және валенттік байланысының беріктігіне тәуелді ядроның тербеліс жиілігі туралы өте маңызды мәліметтерді береді. Әдетте, белгілі бір байланысқан химиялық атомдар жұбының тербелу жиілігі анық бір аймақта жатады.

Молекулада атомдар үздіксіз тербелісте болады, ал молекула тұтастай айналады, сондықтан онда оқшауланған атомдарда жоқ жаңа энергетикалық деңгейлер пайда болады. Молекула тербеліс энергиясы жоғары (E_2) немесе төмен (E_1) болатын бірнеше энергетикалық күйлерде бола алады. Бұл энергетикалық күйлер *квантталу* деп аталады. Энергиясы E болатын жарық квантын жұтқанда, $E_2 - E_1$ тең жағдайында молекуланы төменгі энергетикалық күйден жоғарғысына ауыстырады. Аталған эффект *молекуланы қоздыру* деп аталады. Нәтижесінде молекулада бір -бірімен байланысқан атомдар кейбір тыныштық күйлерге қарағанда қарқынды түрде тербеледі. Егер молекуланы бір -бірімен серіппе арқылы жалғанған атомдар - шариктер жүйесі ретінде қарастырсақ, онда серіппе қысылады және созылып, кейде майысады.

ИҚ-спектр барлық молекулаларды сипаттай алса да кейбір атомдар топтарының қалған молекулаларының құрылымынан тәуелсіз басқа жиілікте жеке жұтылу жолағына ие болады. Бұл *сипаттамалық* жолақтар молекула элементіндегі құрылымдық ақпараттарға ие.

Белгісіз заттың барлық жолақтары белгілі эталонмен сәйкес келуі олардың ұқсастығына керемет дәлел бола алады. Молекулалық модельдердің параметрлеріне атомдар жүйесін құрайтын массалар, байланыс қашықтықтары, валенттік және торсиондық бұрыштар, потенциалдық беттің сипаттамалары (күштік тұрақты және т.б.), байланыстың дипольдық

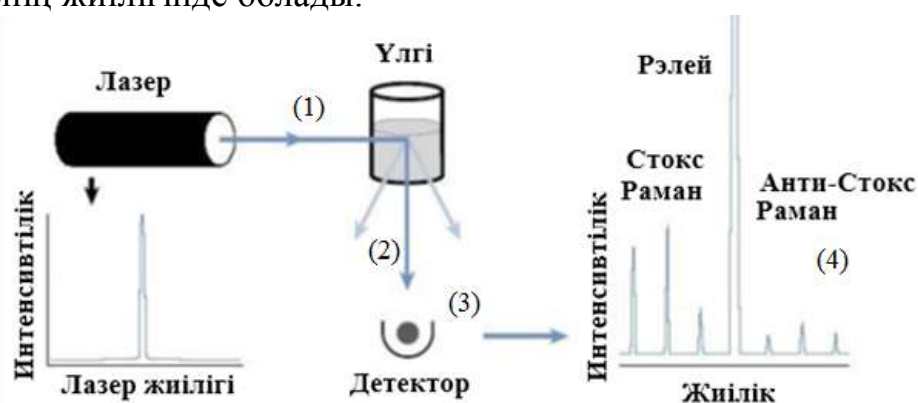
моменттері және олардың байланысу қашықтығына байланысты туындылары және т.б. жатады.

Инфрақызыл спектроскопия кеңістіктік және конформациялық изомерлерді анықтауға, ішкі және молекула арасындағы байланыстарды зерттеуге, химиялық байланыстардың сипаттап, молекуладағы зарядтардың таралуы мен фазалық ауысуларды, химиялық реакциялардың кинетикасын анықтауға, қысқа өмір сүретін бөлшектерді тіркеуге (өмір сүру уақыты 10^{-6} сек), жеке геометриялық параметрлерді анықтауға, термодинамикалық функцияларды есептеуге қажет мәліметтерді алуға тағы да басқаларына мүмкіндік береді.

Классикалық спектрофотометрдің негізгі бөліктеріне - жылулық сәулеленудің үздіксіз қайнар көзі, монохроматор, сәулеленудің селективті емес детекторы. Зат салынған кювет (кез - келген агрегаттық күйде) кіре беріс (кейде шыға беріс) тесік арқылы салынады. Монохроматордағы диспергирлеуші қондырғы ретінде әртүрлі материалдардан жасалған (*LiF*, *NaCl*, *KCl*, *CsF* және т.б.) призмаларды және дифракциялық торларды қолданады. Арнайы микроскопиялық техникаларды пайдаланып өте кішкентай өлшемдердегі нысандармен жұмыс жасауға мүмкіндік береді (мм үлесінде).

Инфрақызыл спектроскопия қоспаларды талдау мен таза заттарды анықтауға кеңінен қолданылады. Бірнеше рет талдау - жұтылу жолақтарының интенсивтілігі сыналатын үлгідегі зат концентрациясының тәуелділігіне негізделген. Осыдан заттардың мөлшерін жеке жұтылу жолақтармен емес тұтас кең диапазондағы спектрлік қисық арқылы бағалайды.

Раман спектроскопиясында үлгі монохроматты жарық (әдетте жарықтың көзі ретінде лазер) әсерімен сәулеленеді (сурет 2.2). Үлгіден шашыраған сәулелердің басым бөлігі - Рэлейлік шашырау деп аталатын түскен сәуленің жиілігінде болады.

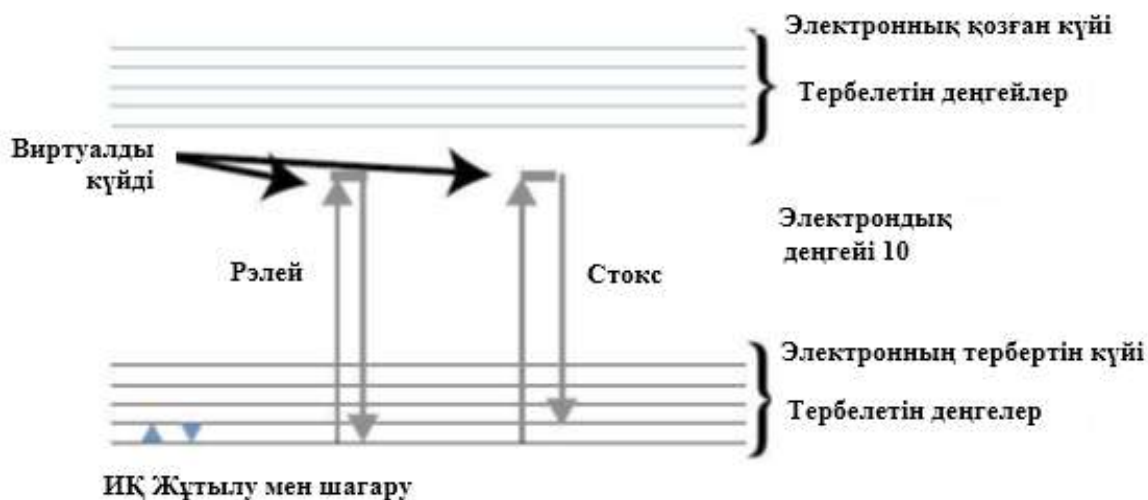


2.2-сурет. Раман спектроскопиясының сызбанұсқасы:

- (1) - лазер сәулесі үлгіні қоздырады; (2) - бұл сәуле барлық бағыттарға шашырайды; (3) - жарықтың кейбір бөлігі Раман -спектрін тіркейтін детекторға түседі; (4) - спектрде лазердің (немесе рэлейдің) бастапқы жарығы көрсетілген және әрбір бірегей үлгілерге тән спектрлік ерекшеліктері де көрсетілген

Алайда үлгіден шашыраған сәулелердің кейбір бөлігі шамамен миллионнан бір фотоны бастапқы лазер жиілігінен ығысқанда (0.0001%) - жиілігіне ие болады.

2.3-суретте көрсетілген энергетикалық күй диаграммасында, қозбаған күйдегі молекула төменгі негізгі деңгейде орналасады (негізгі тербелмелі және электрондық күй). Лазердің электр өрісі жүйенің энергиясын жоғарылатып химиялық топтардағы поляризациясын индуцирлеп, тұрақсыз күйге жеткізеді. Поляризацияланған күй шынайы энергетикалық күй болып табылмайды, сондықтан оны *виртуальды күй* деп атайды. Виртуальды күйден релаксация (тынышталу) жылдам жүреді және көп жағдайларда бастапқы күйге қайта оралады. бұл үдеріс *Рэлей шашырауы* болып табылады. Алғашқы тербеліс деңгейіндегі релаксация *Стокс -Раман ығысуы* деп аталады. Стокс -Раман шашырауында лазермен сәулелендіру кезіндегі энергиядан (толқын ұзындығы жоғары болады) әлдеқайда төмен болады. Көптеген жүйелерде бастапқы күйінде тербелмелі бірлік бөліктерімен (молекулалар) болады. Рамандық шашырау кезінде мұндай молекулалар қозған тербелмелі күйден негізгі энергетикалық күйге ауысады. Нәтижесінде лазерлік сәулеге қарағанда (толқын ұзындықтары айтарлықтай қысқа) энергиясы жоғары сәуле пайда болады. Мұндай шашырау типін *анти - Стокс-Раман ығысуы* деп атайды және диаграммада ол көрсетілмеген.



2.3-сурет. Энергетикалық күйлердің диаграммасы

Раман-спектроскопиясымен зерттеу барысындағы тербелмелі күйлер ИҚ -спектроскопиясымен бірдей болады. Сондықтан Раман спектроскопиясы Фурье түрлендіргіші бар (ИҚ -Фурье спектроскопия) ИҚ спектроскопиясына өте ұқсас болады. Раман және ИҚ -Фурье спектроскопия негізінде бір -бірін өзара толықтырып отыратын комплементар әдістер болып табылады. Әдетте ИҚ-спектрінде (күшті диполдер) қатты байқалатын тербелістер Раман спектрінде әлсіз болып көрінеді. Сонымен қатар, өте қарқынды Раман жолақтарын беретін полярсыз функционалдық топтар сәйкесінше өте әлсіз ИҚ-сигналдарын береді.

Тербелмелі спектроскопия молекуланың құрылымы туралы өзекті ақпараттар береді. Мысалы, спектрдегі жолақтардың орны мен қарқындылығы молекуланың құрылымы немесе үлгіні химиялық анықтау барысында қолданылуы мүмкін.

Талдаулар нәтижесінде Раман спектрлеріндегі жолақтардың орналасуы мен интенсивтілігін бақылай отырып химиялық компоненттерді анықтауға немесе молекулалар ішіндегі байланыстарды зерттеуге болады. Компоненттерді спектрлер библиотекасын іздеуді пайдаланып анықтау айтарлықтай жеңіл. Раман спектрлерін спектрлер туралы ақпараттардың көптігінің арқасында және «саусақ іздері» аймағындағы әрбір компонент пен іздестіру алгоритмдерінің қарапайымдылығы үшін библиотека арқылы іздеу өте ыңғайлы.

Раман спектроскопиясы басқа да аналитикалық әдістермен салыстырғанда біршама артықшылықтарға ие. Олардың ішіндегі ең маңыздыларына үлгілерді дайындаудың қарапайымдылығы мен алынатын ақпараттар көлемінің көптігі жатады.

Раман спектроскопиясына үлгінің қалыңдығы маңызды емес (ИК - спектроскопияда үлгілерді өткізу қасиеттеріне талдаулар барысына қарағанда), сонымен қатар, қоршаған атмосфера да Раман -спектрлеріне аз әсер етеді. Сондықтан үлгілер тұратын кюветтер бөлігін кептіріп немесе вакуумдаудың қажеті жоқ. Шыны, су және пластикалық қаптамалар әлсіз раман спектрлерін беретіндіктен әдісті қолдану одан да жеңдетіледі. Одан бөлек бірдей раман спектрлері бар екі молекула болмайды, ал шашыраған жарықтың интенсивтілігі заттың мөлшеріне байланысты. Бұл үлгі туралы сандық та, сапалық та ақпаратты алуға мүмкіндік береді. Спектрлерді интерпретациялап, спектрлер библиотекасын пайдаланып, компьютерлік әдістерді пайдаланып мәліметтерге сандық талдаулар жүргізуге мүмкіндік береді.

2.3 Оже - электронды спектроскопия

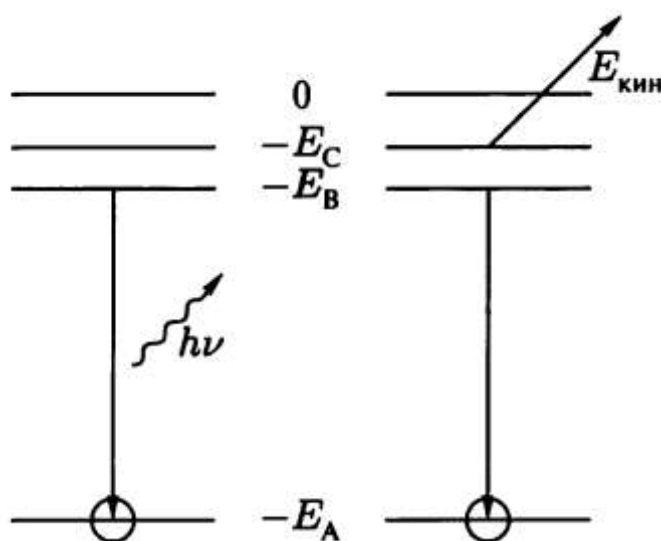
1925 жылы Пьер Оже ашқан оже -эффект және оже -электрондардың тіркелуі электронды Оже-спектроскопияның негізі болып табылады. Сыртқы деңгейінде жоғарғы энергиялық фотондардың әсерінен бос орындар пайда болатын атомдардың ионизациясында РФЭС жағдайындайда немесе жеткілікті энергиясы бар электрондар осы бос орындарды энергиясы төмен электрондармен толтыру кезінде ион өз энергиясының бір бөлігін жоғалтады. Бұл энергия басқа әлсіз байланысқан электронға берілгенде немесе фотон түрінде шығарылған кездегі кинетикалық энергия түрінде бөлінуі мүмкін. Бұл процестердің ішіндегі фотондардың эмиссиясы, егер бастапқы негізгі бос орындар 10 кэВ болады. Қарапайым рентгендік түтікшелерде рентген сәулелерін алу үшін дәл осы процесс қолданылатынын атап өткен жөн. 2.4-суретте екі үдеріс те көрсетілген. Релаксацияны ескерусіз фотондардың эмиссиясында:

$$h\nu = E_A - E_B \quad (2.2)$$

Оже -электрондарының эмиссиясы жағдайында:

$$E_{кин} = E_A - E_B - E_C \quad (2.3)$$

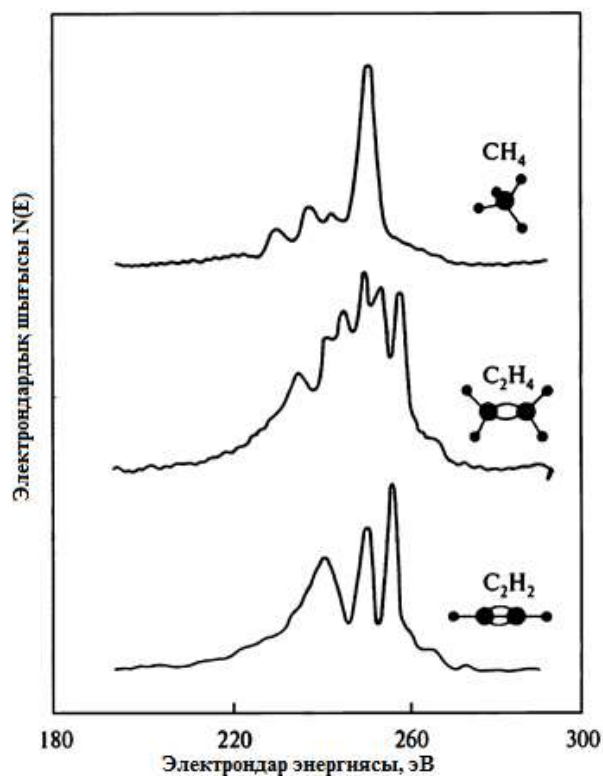
Әрбір жағдайда шығарылған бөлшектер, атомдық деңгейлердегі нақты комбинацияны сипаттайды, осылайша негіздерге де және валенттік аймақтардың деңгейлерінің спектроскопиясына негіз бола алады. Фотондардың эмиссиясы қатты денеде еркін жүру қашықтығы үлкен болғандықтан бетті зерттеу кезінде үлкен қызығушылықтарға ие емес. Салыстырмалы түрде кинетикалық энергиясы мен Оже -электрондарының эмиссиясының еркін жүру қашықтық шамасының аз болу себебінен беттік және нанокластерлердің құрылуын зерттеуде біршама тиімді әдіс болып саналады. Дегенмен, бастапқы негізгі бос орын фотондардың әсерлерінің көмегімен, электрондардың әсерлерінен, ЭОС-те қажетті энергиясы ($\sim 1,5 \div 5$ кэВ) болатын және жоғарғы интенсивтіліктегі ($A \div 100$ мкА) қарапайым әдіспен электрондардың шоғырын қоздыру арқылы жасалады. Сондай-ақ, ескере кететін жағдай ретінде Оже-электрондары рентгенді фотоэлектрондық спектроскопияда да пайда болатыны (2.4-сурет).



2.4-сурет. Сызбанұсқада бос орын деңгейі A -ға сәйкес келетін энергетикалық деңгейдің толуы рентгендік фотондардың шығуының (сол жақта) немесе Оже -электрондары (оң жақта) бойынша көрсетілген. Деңгейлердің орналасуы электрондардың байланыс энергияларына сәйкес келеді

Сонымен, олардың тиімділігі фокустауда электрондық шоғырлардың сканерленуі мен қайтуы техникалық жағынан жақсы жеткілікті түрде жабдықталуына негізделген. Бірақ, электронды Оже-спектроскопия РФЭС - мен салыстырғанда интерпретациясы күрделі үш деңгейлі процеске негізделген.

(3) теңдеу Оже -электрондарының кинетикалық энергиясын анықтауға жақын мәнді береді. Деңгейлердің энергияларын тәжірибелер арқылы алуға болады, мысалы рентгендік сәулелерді жұту кезінде. Сондықтан, Оже-ауысулары үшін рентгендік спектроскопияда қабылданған белгілерді қолданылады. Сонымен, 2.5-суретте көрсетілген ABC үшін K , L_1 , L_2 және т.б. сәйкес келеді, мысалы $1s$ деңгейі бар ауысуы үшін А және $2p$ деңгейлерінде (спинсіз жіктелуде), В және С деңгейлері бірдей энергияға ие болатын кезде $KL_{2,3}L_{2,3}$ болып белгіленеді. Егер энергиялары бойынша төменгі деңгейлер қатты дененің валенттік аймағында орналасса, онда бұл күйдегі атомдық деңгейлердің белгілері көп жағдайда V символымен белгіленеді. Егер $2p$ деңгейі валенттік аймақты құраса, онда келтірілген мысалды KVV деп белгілеуге болады. Алайда (2) теңдеуі Оже -электронның кинетикалық энергиясын дәл анықтай алмайды, себебі онда нақты энергия бір бос орын байланысының энергиясы мен екі бос орын байланысының энергияларының арасындағы күйлерінің айырмашылығымен беріледі.



2.5-сурет. CH_4 , C_2H_4 және C_2H_2 молекулаларындағы газ фазасында көміртегі атомдары бірлік, екілік және үштік $C-C$ байланыстарының KLL Оже – спектрлері

Энергияны дәл анықтау үшін

$$E_{кин} = E_A - E_B - E_C - U \quad (2.4)$$

мұндағы U - бос орын-бос орын өзара әсерлерінің энергиясы, E_A және т.б. бір электронды деңгейлер. U шамасы зерттелетін үлгідегі бос орын -бос орындардың өзара әсерлерін сипаттайды және мына түрде көрсетіледі:

$$U = H - P \quad (2.5)$$

мұндағы H - еркін атомдағы екі бос орынның өзара әсерлесуінің энергиясы, ал P қатты денемен қоршаған атомдар арасындағы (экрандаушы поляризация мен релаксация) өзара әсерлесудің эффекттерін есептейді. Сондықтан «химиялық ығысулардың» пайда болуы локальды ортасы немесе РФЭС сияқты E_A және басқаларындай энергиялардың өзгеруіне немесе U -дың өзгеруіне байланысты түсіндіріледі. Оже -спектроскопиядағы электрондық құрылымдар мен химиялық ортасына сызықтардың пішінінің орналасуы әсер етеді. 2.5 -суретте газ фазадағы көміртегі атомының KLL - ауысуына (немесе KVV -ауысуына) сәйкес келетін бірлік, екілік және үштік байланыстарға сәйкес келетін Оже - спектрлері көрсетілген. Химиялық байланыстарындағы айырмашылықтар айтарлықтай жақсы көрсетілген. Көміртегінің KLL -спектрлері қатты дене бетінен химиялық күйлердің ерекшеліктерін едәуір кескіндейді.

2.4 Рентгенді фотоэлектронды спектроскопия

Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия беттік энергиясы $h\nu$ болатын байланыс энергиясы E_b электрондық қабаты қатты денеден кинетикалық энергияға ие электрондардың шығарылуымен негізделген қарапайым үдеріс.

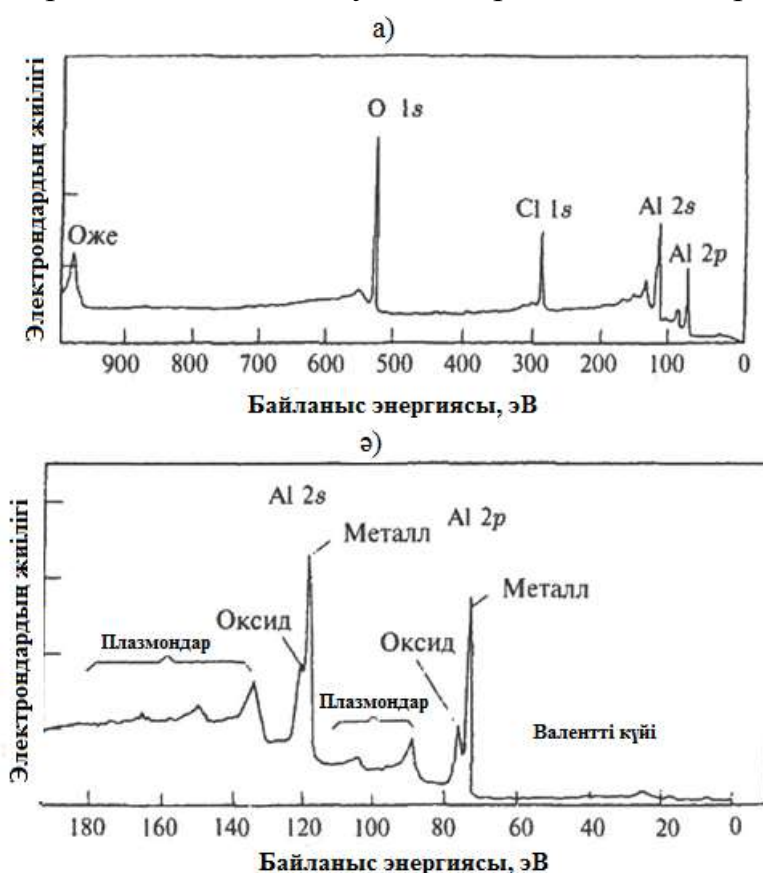
$$E_{кин} = h\nu - E_b \quad (2.6)$$

Сонымен фотоэлектрондардың энергетикалық таралуы қатты дене бетінің электрондық күйінің таралуын көрсетуі керек. Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияда энергиясы қатты денедегі шығару жұмысынан артық болатын қолдануы мүмкін, яғни жақын ультракүлгін және көрінетін жарықты қолданудың қажеті болмайды. Синхротронды сәулелендірудің дамып және қолданысқа енгізбестен бұрын, негізі рентгендік фотоэлектронды спектроскопиясының сәулелерін алу үшін екі қайнар көздері пайдаланылды: энергиялары 1486,6 және 1253,6 эВ болатын алюминий және магний негіздерінде жасалған рентгендік түтікшелері қолданылды. Оларға сәйкесінше He және басқа да инертті газдар негізіндегі газды разрядты шамадарымен, He -ге байланысты фотон энергиялары 21,2 және 40,8 эВ болатын ультракүлгін электрондық спектроскопия аймағына жататын екі

негізгі сәулеленудің сызықтары бар. Синхротрондық сәулеленудің көмегімен орындалатын аралық энергиялар да рентгендік фотоэлектронды спектроскопияға жатады.

Беттен бөлінетін фотоэлектрондардың энергия бойынша таралуы әртүрлі электростатикалық анализаторлар көмегімен анықталады. Мұндай рентгендік фотоэлектронды спектроскопияның спектрлері 2.6, а-суретте көрсетілген.

Спектрде атом беттерін негізгі күйдегі жіңішке сызықтар көрсетілген. Одан бөлек алғашқы қозған күйлерде пайда болатын, серпімсіз шығындалумен байланысты кең сызықтар да бар. Спектрдің едәуір жұқа құрылымдары 2.6, ә-суретінде көрсетілген. Al беттерінің сызықтары көп ретті плазмондармен шығындалуына байланысты, одан бөлек алюминий Al оксидінің сызықтары химиялық ығысудың әсерінен айқын көрінеді.



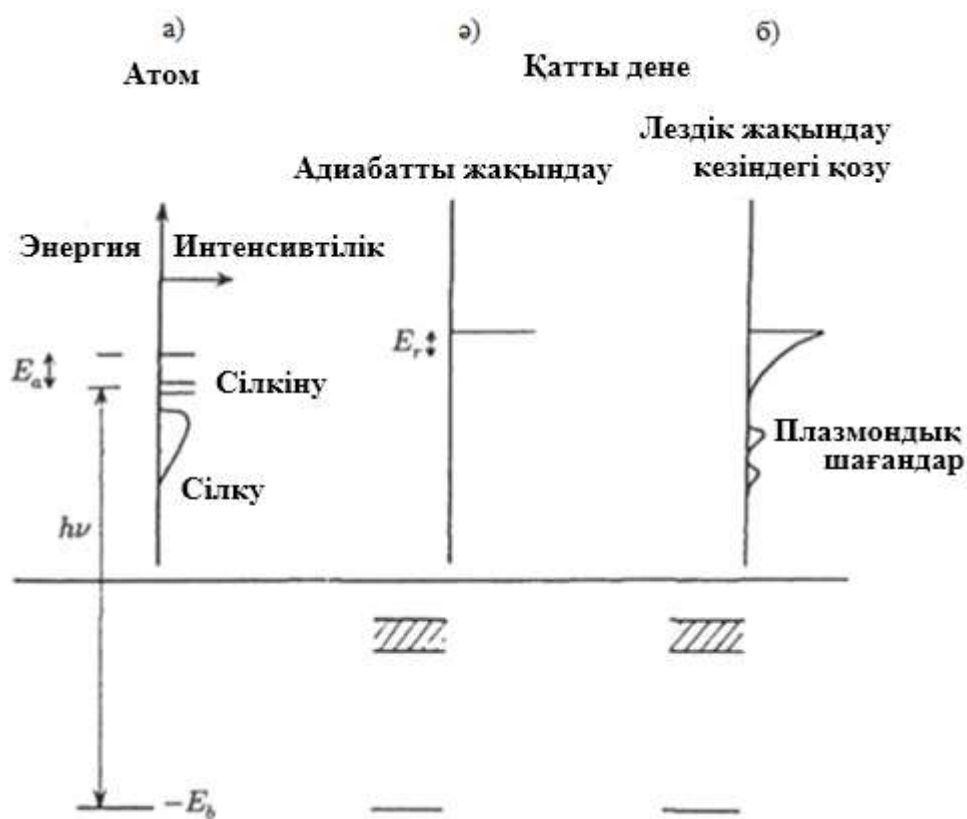
2.6-сурет. Al сызықтары K_{α} – монохроматты рентген сәулелері көмегімен алынған тотыққан Al бетін хлор атомдарымен адсорбцияланған кездегі рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияның спектрлері:
 а- негізгі бастапқы деңгейлердің белгілері бар толық спектр;
 ә- кіші энергия аймағындағы спектр, алюминий оксидінің және плазмондар арқылы қоздыруға байланысты құрылымдары белгіленген

Барлық осы тарқатуларды түсінікті болуы үшін қарапайым (б) қатынасы анық орындалмаса атомдағы релаксациялық процестер және қатты денені қоршаған атомның негізгі қабаттарындағы фотоэлектрон жойылғаннан кейінгі бос орындардың жойылуы мен экрандалуымен жүруін қарастырады. Бұл процестерді мына теңдеу түрінде жазуға болады

$$E_{кин} = h\nu - E_a + E_b + E_r \quad (2.7)$$

мұндағы E_a және E_r – атом релаксациясының және бірнеше эВ (бірнеше жүздеген эВ) болатын қоршаған қатты дененің қосымша энергиялары.

Фотоэлектрон ұшып шыққан кездегі үдерісте екі жағдай қарастырылады: жақындатылған, яғни атом тербелістен кейін қайта орналасып үлгеру кезінде. 2.7-суретте осы екі жақындаулар сызба түрінде келтірілген.



2.7-сурет. Негізгі атомның фотоэмиссиялық деңгейлерінің спектрлері мен деңгейлер энергияларын лезде жақындату (а, б) және адиабатты жақындату (э) және атом (а) мен қатты (э, б) дене үшін деңгейлерінің сызбалары келтірілген

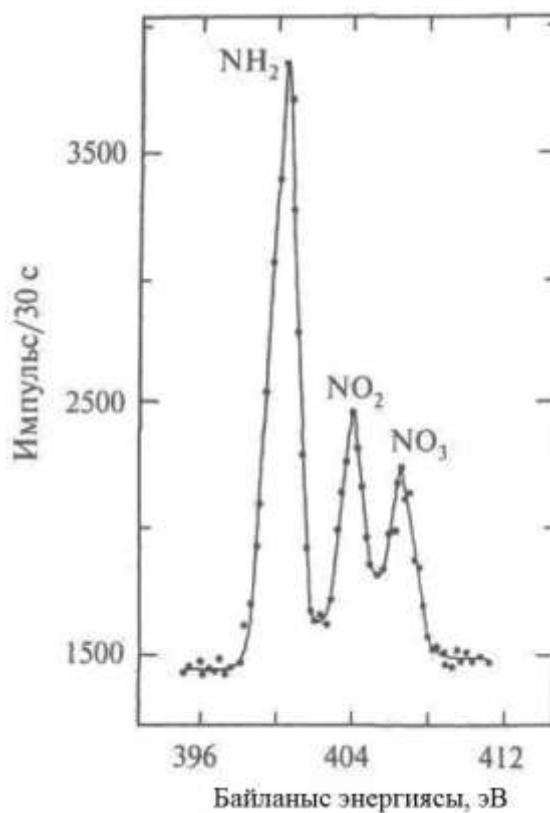
Лездік ауытқуды жақындату үшін фотоионизацияның жылдам өту үдерісіне байланысты. Сондықтан «атомдық сілкіуге» және (яғни егер валенттік электрон қозған кезде байланысқан континуум күйге келіп

иондалады) «сілкілеуге» байланысты сателлитті құрылымның пайда болуын күтуге болады.

Бұл талқылаулар 2.7-суреттегі сызықтардың орналасуы мен пішінін жалпы түрде түсінуге мүмкіндік береді. Алайда рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияның негізгі жетістіктеріне химиялық ығысуларды анықтауы жатады, мысалы, алюминий оксидінің металдық алюминмен салыстырғанда.

2.8-суретте мысал ретінде азот атомының әртүрлі электрондық орта мен азот байланыстарына рентгендік фотоэлектрондық спектроскопиядағы сезімталдығын көрсететін, кобальттың металдық кешеніне жататын $1s$ - фотоэлектрондық спектрі көрсетілген.

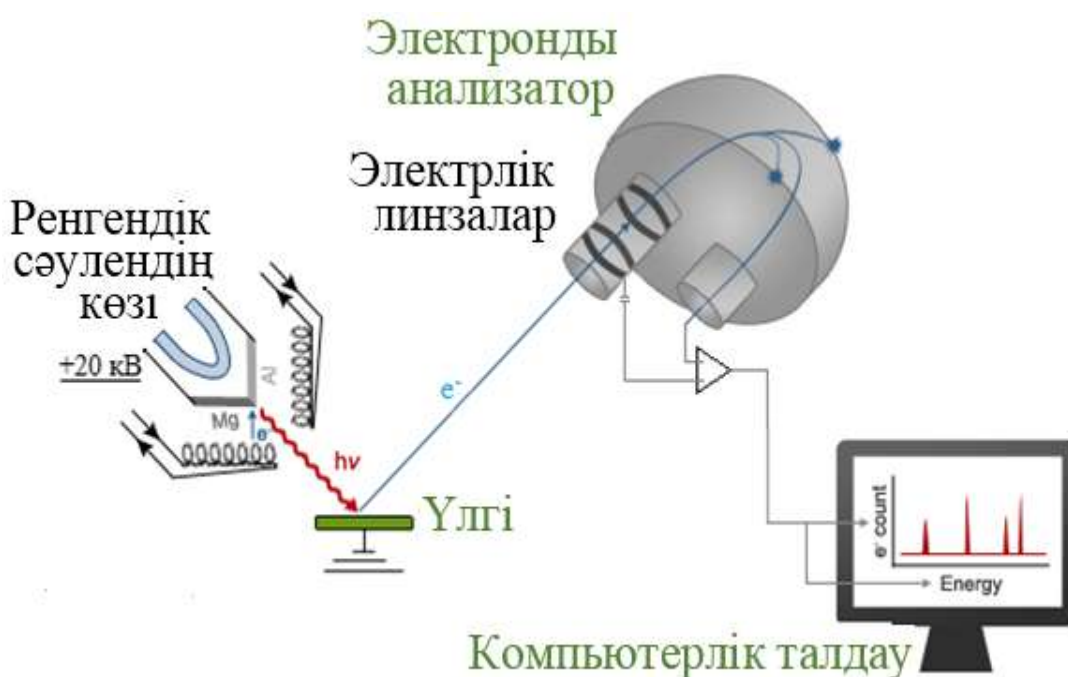
Мұндай ығысуларда кездесетін кедергіге көрсеткіштерді теориялық түрде дәл есептеудің қиындығында. Ал, тәжірибелерде химиялық ығысуларды анықтау қосылыстар мен белгісіз қосылыстарды анықтау үшін картотекаларды жасап толтырумен жүзеге асады. Жекелеген кездерде мұндай әдістермен беттегі химиялық реакцияларды, кластерлердің түзілуін және көптеген осыған ұқсас процестерді зерттеуге болады. Атап айтуға тұратынына, химиялық ығысудың Ферми деңгейіндегі энергияға сәйкес болуы тиісті бастапқы нолдік энергиясын табу үшін нақты бір аспапқа, оның жұмыс істеу шығысына сәйкес келетін ішкі металдық бөлшектеріне түзетулер жасалынады ($\phi_{\text{спек}} \sim 4 \text{ ЭВ}$).



2.8-сурет. $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ -дағы азот атомының $1s$ - фотоэлектронды спектрлері

Негізгі деңгейлердегі рентгендік фотоэлектронды спектроскопия беттің құрамына талдау жасап, химиялық талдаулар үшін электрондық спектроскопия деп атауына болады. Бұл атауды алғаш рет осы әдісті алғаш ашқандар болып саналатын К. Зигбан мен әріптестері берген болатын [4].

Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопиясының келешегі зор бағыты ретінде синхротрондық сәулелендіру пайдалану арқылы бұрыштық қабілеті бар спектроскопиялық әдіс болып табылады. Әдіс фотоэлектрондарды кеңістік бойынша, белгілі бір энергиясымен таралуларының тіркелуіне негізделген. (2.9-сурет). РФЭС рентгендік фотондар көзінен, аса жоғары вакуумда орналасқан зерттелетін үлгіден және шағылған фотоэлектрондарды тіркеуге арналған электронды анализатордан тұрады. Анализаторға электрондар кірер алдында тежегіш өріс тудыратын электростатикалық линзалар жүйесінен өтеді. Анализаторға түскен электрондар электростатикалық өріс әсерінен шеңберлік траектория бойымен қозғалады. Ары қарай сигнал күшейтіледі және өңделеді.



2.9-сурет. Бұрыштық қабілеті бар рентгендік фотоэлектронды спектроскопияның сызбалық нұсқасы

Таралуды талдау бізге белгілі бір аймақта беттегі шашыраудың үлесін анықтауға, яғни дифракция үлесін анықтауға мүмкіндік береді. Баяу дифракциялық электрондар мен шағылған жылдам электрондармен салыстырғанда фотоэлектрондық дифракция алыс реттілігі жоқ беттік атомдық құрылымдарда да байқалады. Осындай әдістер арқылы беттегі зерттелетін процестер: адсорбция, десорбция, фазалық ауысулардағы атомдық диффузия және т.б. Фотоэлектрондық дифракцияны эпитаксиалық жабындардың, жұқа қабыршақтарының, оксидті қабаттардың, енгізілетін

агрегаттардың және тағы т.б., құрылымдық зерттеулері үшін қолданылады. Осындай зерттеулер жүргізудің нәтижесінде жаңа - фотоэлектрондық голография деп аталатын беттік құрылымдық зерттеу әдісі пайда болды [5].

Мәліметтер үлгінің бағдарын реттеу мен (азимуттық және полярлық сканерлеу) синхротрондық сәулелелеудің энергиясы процестерінде алынады. Әдіс арқылы радиусы $0,5 \div 2$ нм, иондалған атом айналасында атомның анықталған орналасу дәлдігі $2 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3}$ нм болатын локалді кеңістіктік орналасуын жасауға мүмкіндік береді.

Қайталауға арналған сұрақтар

- 1 Инфрақызыл спектроскопия дегеніміз не? Толқын ұзындықтары қандай?
- 2 Оже спектроскопия қандай құбылыстарға негізделген?
- 3 Раман спектроскопиясы ИҚ спектроскопиясымен бірге бір-бірін толықтырғыш талдаушы қондырғы болып табылады ма? Болса қандай себептерге байланысты?
- 4 Рентгендік фотоэлектронды спектроскопия қандай принциптер негізінде жұмыс жасайды?
- 5 Шағын бұрышты рентгендік шашырау арқылы талдау дегеніміз не? Рентгендік фотоэлектронды спектроскопиядан айырмашылығы қандай?
- 6 Оже спектроскопиясының көмегімен не талданады
- 7 Оже спектроскопияда негізгі қоздырғыш ретінде
- 8 Рентгендік фотоэлектронды спектроскопияда фотондар энергиясы қандай шамада болуы шарт
- 9 Синхротронды сәулелену негізіндегі рентгендік фотоэлектрондық талдаудың дамуына дейінгі энергиялары 1486 – 1253 эВ болатын рентгендік түтіктердің материалдары қандай?
- 10 Әр түрлі электростатикалық анализаторлар көмегімен анықталатын шама (РФС)

Тест сұрақтары:

1. Беттік энергиясы $h\nu$ болатын байланыс энергиясы E_b электрондық қабаты қатты денеден кинетикалық энергияға ие электрондардың шығарылуымен негізделген қарапайым процесс.
А) ЭПР спектроскопия
Ә) Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия
Б) Раман спектроскопия
В) Фурье спектроскопия
2. Тұтастай өлшемдері бірнеше ондаған нанометрді құрайтын үлгілерде шашырауына негізделген талдау әдісі
А) ШРШ
Ә) ИҚ
Б) Раман спектроскопия
В) Рентгендік фотоэлектронды спектроскопия
3. ИҚ спектроскопиясының толқын ұзындығы
А) $10^{-6}-10^{-3} \text{ см}^{-1}$
Ә) $10^{-7} - 10^{-2} \text{ см}^{-1}$
Б) $10^{-8} - 10^{-4} \text{ см}^{-1}$
В) $10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^{-1}$
4. Раман спектроскопиясында үлгіден шыққан сәулелердің басым көпшілігі қандай?
А) Фотон

- Ә) Рентген
- Б) Релей**
- В) ИҚ

5. Атомды жоғары энергиялы фотондармен иондау нәтижесінде сыртқы деңгейінде бос орын қалатын талдау түрі

- А) Рентген
- Ә) ИҚ
- Б) Раман
- В) Оже**

6. Молекула элементіндегі құрылымдық ақпараттардың көрсеткіші

- А) Сипаттамалық жолақтар**
- Ә) Құрылымдық талдау
- Б) Электрондар
- В) Фотондар

7. Монохроматордағы диспергирлеуші қондырғы ретінде қандай заттар қолданылады?

- А) Әртүрлі минералдарды
- Ә) Призмаларды және дифракциялық торларды қолданады.**
- Б) NaCl,
- В) КОН

8. Лазерлік сәулеге қарағанда (толқын ұзындықтары айтарлықтай қысқа) энергиясы жоғары сәуле қалай аталады?

- А) Сипаттамалық жолақтар
- Ә) Релей
- Б) Релей-Джинс
- В) анти-Стокс-Раман ығысу**

9. Компоненттерді қандай базадан іздеуді пайдаланып анықтау айтарлықтай жеңіл болады?

- А) Энергетикалық деңгейлер
- Ә) спектрлер жолақтары
- Б) спектрлер библиотекасы**
- В) Бальмер сериясы

10. Рентгенфотозлектронды спектроскопия лездік ауытқуды жақындату неге байланысты

- А) Электрондардың шоғырына
- Ә) Энергетикалық деңгейлердің күйіне
- Б) фотоионизацияның жылдам өту процесіне**
- В) Спектрлердің жіктелу серияларына

Әдебиеттер тізімі

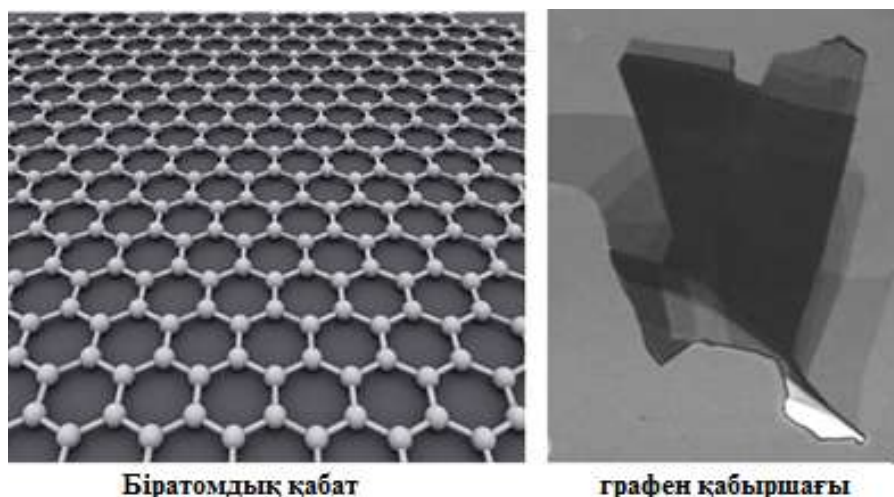
1. Bras W., Ryan A.J. // Adv. Colloid Interface Sci., 1998. - Vol.75. - P. 1.
2. Dore J. C, North A. N, Rigden J. C. // Radiat. Phys. Chem., 1995. - Vol. 45. - P. 413.
3. Riekkel C, Bosecke P., Diat O., Engstrom P. // J. Mol. Stuct., 1996. - Vol. 383. - P. 291.
4. X-Ray Absorption Fine Structure / Ed. S. S. Husnain. - New York: Ellis Horwood, 1991.
Pissas M., Kallias G., Devlin E., Simopoulos A., Niarchos D. // J.Appl. Rhys., 1997. - Vol. 81. - R5770.

ТАРАУ 3. КӨМІРТЕКТИ НАНОҚҰРЫЛЫМДАР

3.1. Графенді және графен тектес материалдар

Графен (англ. *graphene*) бетіндегі дұрыс алты бұрыштары реттеліп орналасқан бір қабатты, екі өлшемді көміртек құрылымы болып табылады, олардың қабырғалары 0.142 нм болатын және қырларының шыңында көміртек атомдары бар. Бұл материалды жабыстырғыш таспа арқылы алу әдісі ұсынылғаннан кейін белсенді түрде зерттеулер басталды [1, 2].

Оны графиттің жеке бір қабаты ретінде қарастыруға болады (3.1-сурет).



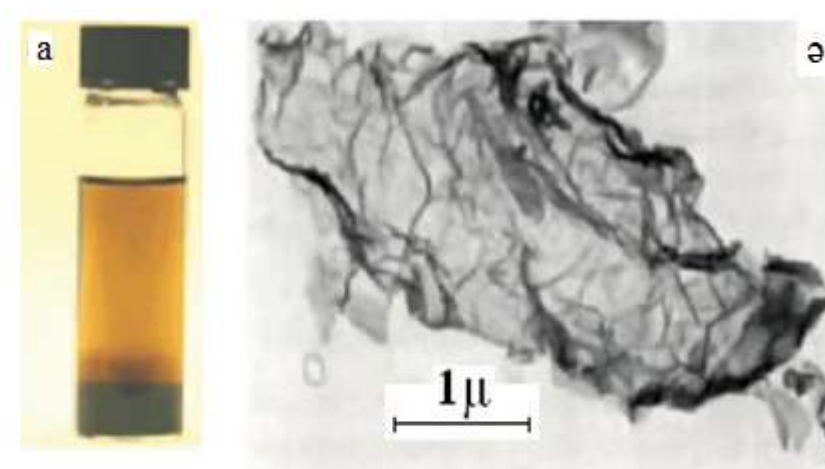
3.1-сурет. Сол жақта - графен қабыршағының құрылымдық моделі. Оң жақта - ұлғайтқыш x2000 кезінде тотыққан кремний пластинасында графит қарандаштың ізінің микрофотографиясы көрсетілген

Тек қазір, виртуоз интерференциялық әдістердің көмегімен оларды жоғары ажыратымды оптикалық микроскоптың көмегімен байқауға мүмкіндік алдық. 3.1-суреттің оң жағында қалыңдығы 300 нм болатын тотыққан кремний пластинасына графитті қарандаштың ізінің микрофотографиясы көрсетілген. Ол жерден графиттен ажырап қалған әртүрлі қалыңдықтағы қабыршақтарды көреміз, олардың ең жұқасы графиттің біратомды қабаты. Осыны графен қабыршағы деп атаймыз.

Графеннің тарихы ертеректен басталады. 1859 жылы Benjamin Brodie күшті қышқылдың графитке әсер етуі нәтижесінде көміртегінің жаңа түрін байқаған (сурет 3.2а) [3].

Броди алған суспензиясын *көміртекті қышқыл* деп атады, ал молекулалық салмағы 33 болатын жаңа көміртек түрін - *графон* деп атады. Қазіргі кезде біз оның графен оксидінің кристалдық суспензиясын байқағанын білеміз. Келесі жүз жылдықта графит оксидінің қабатты құрылымын сипаттайтын тек бірнеше еңбектер ғана жарық көрді, бірақ бір қызығы графит оксиді бөлек атомдық жазық қабаттардан тұратындығы дәлелденді [4].

1948 жылы G. Ruess және F. Vogt жарықтандырғыш электронды микроскоптың (ЖЭМ) көмегімен оның торына тамызылған суспензияның булануынан кейін қалыңдығы бірнеше нанометр болатын графит оксидінің қабықшаларын байқаған [5].



3.2-сурет. а -1859 жылы Benjamin Brodie алған, суда жүзіп жүрген сары графен оксидтерінің суспензиясы; б - Ulrich Hofmann мен Hanns-Peter Boehm алған тотықсызданған графит оксидінің аса жұқа қабыршақтарының қабаттары

1962 жылы Ulrich Hofmann мен Hanns-Peter Boehm өте жұқа қабыршақтарды іздеу барысында тотықсызданған графит қабыршақтарын зерттеп олардың кейбіреулері моноқабатты екенін анықтады (сурет 3.2б) [6]. Бұл жұмысты графеннің алғаш бақылануы деп айтуға болады, себебі Boehm және оның әріптестері 1986 жылы «графен» терминін «графит» сөзіне комбинациясына журнал ретінде полициклдік ароматты көмірсутектеріне пайдаланды [7].

Кейіннен графеннің металл табақшасында [1], өткізгіштігі жоқ карбидтер мен графиттерде [8] эпитаксиалды өсуі байқалған. Аса жұқа графит қабыршақтарын графитті микромеханикалық скоттың көмегімен жіктеу арқылы алып, ары қарай атомдық-күштік микроскопта, сканирлеуші электронды микроскопта және сканирлеуші туннельдік микроскопта зерттелінді. Сонымен қатар жұқа графиттік қабыршақтардың электрлік қасиеттері зерттеліп, электр өрісінің әсері байқалып - электрлік кедергісінің ауытқуы 8%-ды құрады [9].

Бірақта жұқа қабықшаны алудағы барлық зерттеулер графеннің керемет қасиеттерін сипаттамауға емес негізінде оларды суреттеуге бағытталған еді.

Ондаған жылдар бойы зерттеушілер графеннің қабыршағын түзе немесе графиттен бөліп ала алмады, уақыт өте келе оның өздігінен жеке түрде кездесуі мүмкін емес деген теориялық «негіздеме» қалыптасты.

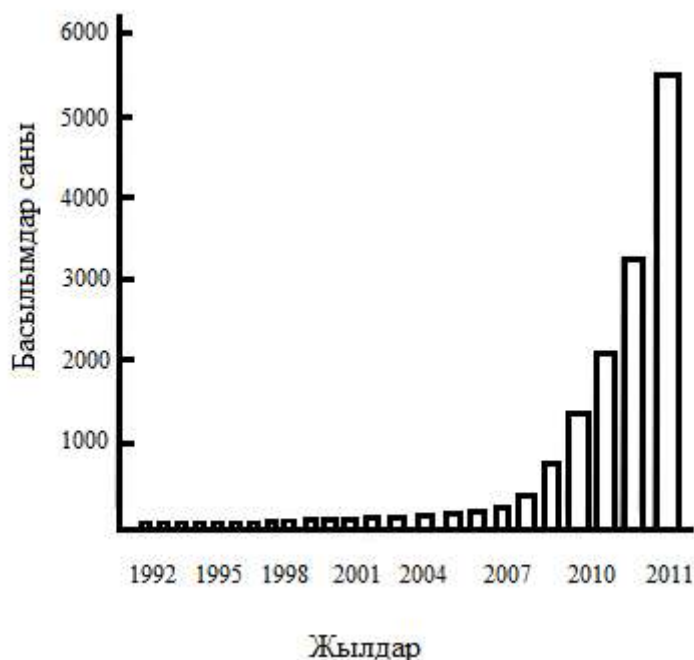
Андрей Гейм мен Константин Новоселов Нидерландыда бірге жұмыс істеуді бастады, кейіннен олар екеуі Ұлыбританияға келді. Алайда 2004 ж.

графен қабыршағын тек бөліп қана алмай, оның қасиеттерін тәжірибелерде зерттеуге сәті түсті. Бұл алғашқы зерттеулер 2010 жылы Нобель сыйлығымен марапатталды. Графеннің бірегей физика-химиялық қасиеттері оны әртүрлі салаларда қолдануда таптырмас материалға айналдырды, әсіресе электроникада. Олар графеннің бірегей электрондық қасиеттерін көрсетіп ғалымдарға оны ары қарай зерттеуге жаңа серпін берді.

Кейіннен қарапайым графитті карандаш арқылы сурет салған кезде графиттен бөлінген қабыршақтар пайда болатыны анықталды. Тек олар өте аз, мөлдір және жұқа болғандықтан оны жетілдірілген оптикалық микроскоптың өзімен де байқау қиын.

К. С. Новоселов пен А. К. Геймнің [1, 2] Нобелдік дәрістерінде «графен проблемаларына» деген заманауи көзқарастар келтірілген. [1] жұмысында графеннің көптеген айрықша қасиеттерге ие екені көрсетілген, жекелеген жағдайларда қасиеті жөнінен басқа материалдардан асып түседі. Ал [2] жұмысында графен өсірудің әрбір қолданыстағы әдісі 2D өсуін емес, 3D кристаллдарды пайдаланылатындығы жөніндегі нәтижелер көрсетілген. Графендік жапырақтар бастапқыдан көлемде немесе эпитаксиалды табақша бетінде қалыптасады да таралатын жылулық флуктуацияны өшіреді.

Графенді зерттеудің интенсификациясы мен (сурет 3.3) үлкен массивтегі жаңа тәжірибелік және теориялық нәтижелердің жинақталуы, соңғы жылдардағы мамандандырылған шолу жұмыстары мен тақырыптардың (ағымдағы жұмыстардың негізгі бағытын керемет айқындайтын) пайда болуымен негізделген

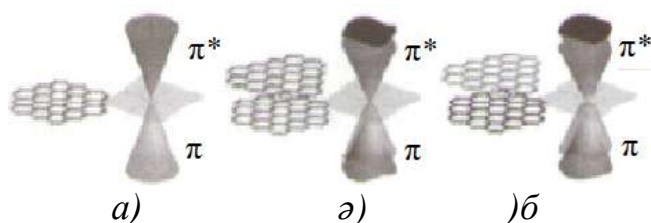


3.3-сурет. Диаграмма соңғы ≈ 20 жылда графен бойынша жарияланған ғылыми еңбектердің өсуін көрсетеді, 2011 жылдың мәліметтерімен толықтырылған.

Соңғы жылдардағы графен саласындағы зерттеулердегі жарқын жетістіктерді мойындай отырып, осы материалдың бірегейлігіне қарамастан ол көптеген көміртекті sp^2 аллотроптарының бірі болып табылатынын атап кеткен жөн болады. Бұл, үш электрон күшті σ -байланыс түзіп, ал қалған электрон жалпылама π -деп аталатын байланыс түзетінін білдіреді.

Осылайша графен нөлдік аймағы жабылған жартылай металл болып табылады және де электр тогын өте жақсы өткізеді. Графеннің қасиеттерін зерттеудегі жетістіктер көміртегінің басқа нанопішіндерін зерттеулер барысындағы орасан зор тәжірибелер арқасында мүмкін болғандығы анық.

Бір қабатты графеннің беттері, таспалары және нанопластиналарынан бөлек екі, үш немесе бірнеше графендік қабаттары бар графендік материалдар және/немесе олардың Ван-дер-Ваальс саңылауы арақашықтығында орналасқан көріністері зерттелуде. Бұл жүйелер қабаттар арасындағы өзара әсерлесулерге, электрондық және кеуектік күйлеріне сонымен қатар көршілес қабаттардың қапталу типіне байланысты бірқатар қызықты ерекшеліктер көрсетеді. (3.4-сурет).



3.4-сурет. Тордың қапталу түрлеріне арналған фермилік аймақтар; (а) бір қабаттылар үшін (б, в) екі қабатты графен үшін (б) симметриялыққа (в) асимметриялыққа

Графен туындыларына химиялық сорбция кезінде сутегі, (гидрирлеген графен немесе графан) оттегі (графен оксиді) және фтор (графен фториді немесе фтор графен) атомдарың графен бетіне түзетін, негізгі үш 2D - жүйесі жатады.

2007 жылы графанның химиялық формуласы CH болатын 2D-кристаллы түрінде кездесетіндігі болжанған, ал 2009 жылы суық сутегі плазмасында графеннің экспозициясы кезінде синтезделді. Графеннің сутегімен өзара әрекеттесуі қайтымды реакция, яғни графанды қайтадан жеткілікті төмен температурада инертті атмосферада күйдіру арқылы «түрлендіруге» болады. Бұл қасиеттерін өзгертілетін стехиометриялық емес CH_{1-x} графендер алуға мүмкіндік береді.

Фторланған графен немесе фторграфан CF - графеннің химиялық модификациясының тағы бір түрі болып табылады, мұндағы көміртегі атомдарының $2p_z$ - орбитальдарын коваленттік байланыс түзуге $C-F$ пайдаланып графен торларының тыйым салған аймағының мөлшерін реттей алады [11].

Графан мен фторграфан графен оксидіне қарағанда әлдеқайда біртекті құрылымнан тұрады. Графен оксиді 1859 жылдан белгілі. Қазіргі кезде

графитті қабықшаларды өңдеу үшін графитті сусыз күкірт қышқылындағы, натрий нитридіндегі және калий пермаганатындағы реакцияларына негізделген әдістер кеңінен қолданылады [12].

Графеннің жақын изоқұрылымды және изоэлектронды гетероатомдық баламасына бор нитридiнiң моноатомдық гексогональді торы жатады. Қалыптасқан осы жағдайды, сонымен қатар графентектес бор нитридiнiң кеңаймақты жартылайөткізгіштің оптикалық сипаттамасын ескере отырып, бұл 2D-полиморфты көп жағдайда *ақ графен деп атайды*.

Ақ графенді белсенді зерттеулер графенді алу туралы жұмыстың жарияланғанынан кейін басталды.

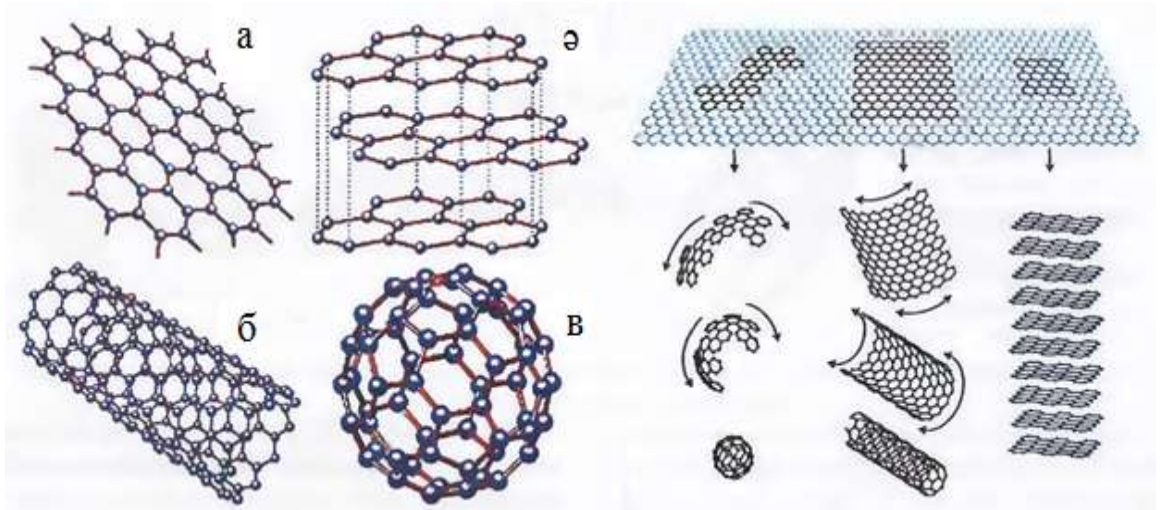
Ұсынылып отырған синтезлеу әдістерінің жиыны қазір кезде біртүрлі графен үлгілерін бірдей морфологиямен, құрылымы мен функционалдық параметрлер жиынымен өндіріске шығаруды қамтамасыз етпейді. Бұл графеннің әртүрлі құрылғыларды шығаруда қолдану кезіндегі іс-жүзіндегі пайдасын айтарлықтай шектейді. Аталған проблемалар одан да көп дәрежеде жаңа көміртекті емес графентектес материалдар мен олардың олардың болашақта қолданыс табуына әсер етеді. Осы мәселелерді шешу - жақын болашақтағы зерттеулердің міндеті (мәселесі).

3.1.1 Графеннің құрылымы

Идеалды графен тек алтыбұрышты ұяшықтардан тұрады, (сурет 3.5а). Бес және жеті бұрыштыұяшықтардың бар болуы әртүрлі тектегі ақауларға алып келеді. Бесбұрышты ұяшықтың бар болуы атомдық жазықтықты конус пішініне орауға алып келеді. Осындай 12 ақаулардың бір уақытта пайда болған болса ол - фуллерен деген атпен таныс (сурет 3.5в).

Графен (сурет 3.5а) құрылымы бойынша басқа көміртегі модификацияларынан ең қарапайымы және олардың құрылымдық блогы ретінде қарастыруға болады. Мысалы, егер графен қабаттарын бір-бірінің үстіне аз ығыстырумен қойса, онда қарапайым графит пайда болады (сурет 3.5ә). Графенді цилиндр түрінде орауға болады, сонда бірқабатты көміртекті нанотүтікше пайда болады (сурет 3.5б). Егер белгілі бір пішіндегі графен бетін сфера етіп орасақ футбол добына ұқсас фуллерен C_{60} пайда болады (сурет 3.5в).

Графенді цилиндрге (сурет 3.5б) орағанда бірқабырғалы нанотүтікше шығады. Нанотүтікшенің графитті жазықтығын нақты орау сызбасына байланысты металдық немесе жартылайөткізгішті қасиеттерге ие болады. Графеннің қос қабатында электрондар сұйық кристалға тән қасиет көрсетіп, тыйым салынған аймағы пайда болады.



3.5-сурет. Графенді орау

Графеннің бірегей электрондық қасиеттері оптикада да байқалады. Атап айтқанда, графеннің жұқа тұрақты құрылымын көзбен «көруге» мүмкіндік береді. Графен мен жұқа тұрақты құрылым арасындағы байланыс өте терең, себебі графендегі электрондар газының динамикасы кванттық механикадағы релятивистік-Дирактендеуімен анықталады және табиғаты бойынша қатты денелі кванттық электродинамиканың $(2+1)$ өлшемді аналогы болып табылады.

Графен бөлме температурасында қышқылдар мен сілтілерге көміртегінің күшті ковалентті байланыстарының арқасында инертті қасиет көрсетеді. Графендегі электрондар мен кеуектердің тиімді (эффektivті) массасы нөлге тең. Бірақ бұл жерде графендегі фотондар мен массасыз электрондардың ұқсастығына қарамастан ондағы тасымалдағыштарды өзінің физикалық табиғаты бойынша бірегей болатындай өзгешеліктер бар, атап айтқанда электрондар мен кеуектер фермион болып табылады, және олар зарядталған.

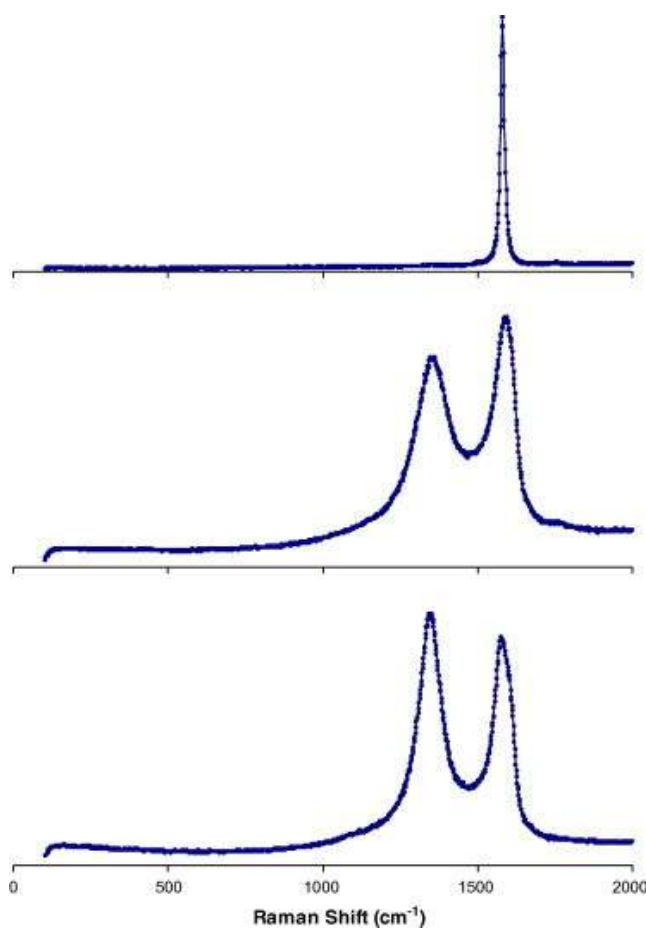
Қазіргі кезде осы массасыз зарядталған фермиондарға заманауи ғылымдағы белгілі элементар бөлшектер арасында баламасы жоқ. Бірақ магнит өрісінде электронның тұйық орбита бойымен қозғалуына байланысты *циклотронды масса* деп аталатын басқа масса пайда болады.

3.1.2 Раман спектроскопиясы құралымен графеннің қасиеттерін сипаттау

Раман спектроскопиясын ретсіздікті сипаттау мен (бұзылу) L_D -дан басқа графеннің басқа да көптеген қасиеттерін сипаттау үшін қолдауға болады, оның ішінде графен кристалының түйіршіктер арасындағы шекарасы мен жиегін сипаттауға [13]. Графен торларының гексогональді құрылымының арқасында кристалдың реттелген жиектері (реттелген кристалдардың жиектері) ирек және кресло пішіндеріне ие екі құрылымды болады (сурет 3.6). Тек кресло пішініне ие жиектер ғана D шыңдарын (пик) түзе алатын заряд тасымалдағыштарды оңай шашырата алады (сурет 3.6) [13]. Жұмыста D күшті шыңдары белгілі жиек параллель бағыттағы поляризацияланған

лазердің көмегімен қоздырған кезде жиекке жақын тұста «кресло» түрінде пайда болатыны көрсетілген. Бұл эффект зигзаг түріндегі жиектер үшін айтарлықтай аз, себебі нағыз үлгілердің жиек құрылымында біртектілік пен кедірлігінің себебінен кейбір мөлшерлердегі D интенсивтілік байқалады.

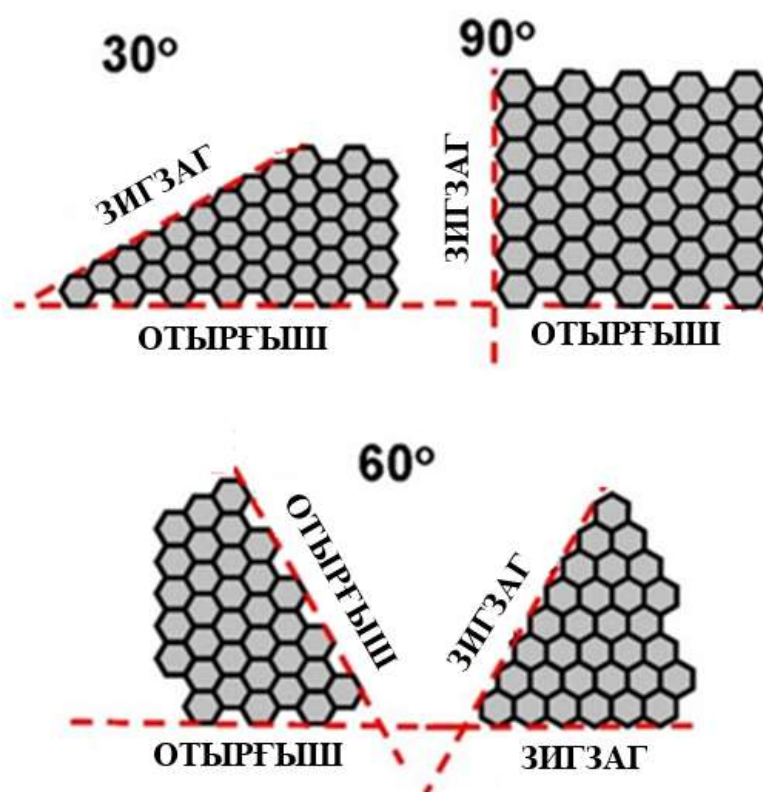
Теориялық және тәжірибелік тек жиек маңындағы «кресло» түріндегі оптикалық фотондардың бойлық модтар ғана, ал оптикалық фотондардың бойлық модтар тек жиек маңында ғана зигзаг түрінде белсенді бола алатындығы дәлелденді. Сондықтан G шыңының интенсивтілігі қозған лазердің поляризациясы жиекке кресло түрде параллель және жиекке зигзаг түрде перпендикуляр болған кезде күшейе бастайды.



3.6-Сурет. $SP - 1$ сұрыптағы графиттің Раман спектрі (суреттің үстінде), графен оксиді (суреттің ортасында) және тотықсызданған графен (суреттің төменгі жағында) [13]

Жиектердің сипаттамалары тек кресло және зигзаг түрлерінің арасындағы айырмашылықтарды ажыратуға ғана керек емес, сонымен бірге ОХП әдісімен алынған графен кристалдарының түйіршіктер арасындағы шекарасының сипаттау үшін керек. Бастапқы екі нүктеден бірге өсетін түйіршіктердің орнынан біртіндеп өсетін D шыңы арқылы анықтауға болатын шекара пайда болады, осындай кристалдардың өсуі туралы мағлұмат алуға болады. Осы кристалдардың түзілу ядросының центрі жоғарғы D шыңының көмегімен де сипатталуы мүмкін.

Дирак нүктесінен Ферми деңгейінің ығысуы жүретін графендегі допирлеу процесі, қоздырылған заряд тасымалдаушысының рекомбинация ықтималдығын төмендетеді [13]. Бұл өз кезегінде Кон аномалиясын жойып, G шыңы үшін фотонның энергиясын өсіріп, жиілікті өсіру арқылы фотондардың қозуы адиабатты болмауына алып келеді. Сонымен қатар бұл азайтылған рекомбинация G шыңын күшейтіп, оның толық енін жарты биіктігінде азайтылады. Дас және басқалары электрондардың жоғарылаған концентрациясы (төмен кеуектер концентрациясы) кристалл торын кеңейтіп, ал Раман фотондарының энергиясын азайтып, нәтижесінде 2D шыңдарының деңгейі G шыңының деңгейіндегі допирлеу кезіндегі төмендеу ассиметрия мен электрондардың концентрациясы жоғарылау себебінен болатыны туралы теориялық түрде дәлелдеді. Графенді допирлеу процесі 2D шыңының интенсивтілігінің төмендеуіне алып келеді.



3.7-сурет. Үзік сызықтар - суреттердегі басты бұрыштардың өзара қатынастары, отырғыш және зигзаг [13] графеннің ығысқан жиектер құрылымының суреті

Допирлеуден бөлек, кристалл торының қысылуы мен кеңеюі, астында жатқан табақшаға байланысты тор параметрлерінің жиі бір-біріне сәйкес келмей қалуынан келіп туындайтын графендегі физикалық деформациялар әсерінен болуы мүмкін. Допирлеу эффектісі кезінде тордың созылу әдетте Раман спектрінің қызылға ығыстыра отырып фотондардың энергиясын төмендетеді. Егер деформация майысу сияқты бір **ості** болса, онда бұл өс бойымен, параллел қисығының **вибрациялық модқабір** бөлікке жіктеуіне

сәйкес келетін (бірі ось бойында паралельді қисықты, ал екіншісі перпендикуляр) G шыңын екі бөлек сызықтарға жіктелуіне әкеп соғады

Бұл әртүрлі эффекттер графен үлгілеріндегі тордың деформациясы мен электрондар концентрациясының сипаттауға мүмкіндік беретін көптеген құралдар береді.

Температура өзгерістерінде Раман спектрінің шыңының орналасу жағдайының өзгерісін туғызады. Температураның артуымен $2D$ және G шыңдарында қызыл сызықты ығысулар жүріп, тордағы өсіп келе жатқан жылулық кеңею мен фотондардың ангармониялық өзара әрекеттесуі арқасында Раман спектроскопиясын графен температурасын орнату үшін қолданады. Раманды термометр ретінде пайдалану, оны жылуөткізгіштік секілді жылдам өлшеулерді жүргізуге мүмкіндік береді.

3.1.3 Графеннің мүмкін болатын қолданысы

Графен өзара химиялық байланыстағы және өзінің геометриясы бойынша ара ұясының құрылымына ұқсайтын бір қабат көміртегі атомдарынан тұрады. Осыған қарамастан графен өте берік және жұкалығына байланысты мөлдір болып келеді. Одан бөлек графен электр тогын өте жақсы өткізеді, сондықтан оны күн батареялары мен сенсорлық дисплейлерде мөлдір электрод ретінде пайдалануға деген қызығушылықтар артуда.

Графеннің өзіндік қасиеттерінің арқасында наноэлектроникада қолданысын табатын материалдардың келесі буыны болып саналады (транзисторлар, наносымдар, мөлдіреткізгішбеттер, отындық элементтер, дисплейлер, жарықдиодтар, фотоэлементтер, супер және наноконденсаторлар). Ол есептегіш машиналардың жылдамдығын айтарлықтай жоғарылатуға, олардың энергия тұтынуын және жұмыс кезінде қызып кетуін төмендетуге, оларды жеңіл етіп жасауға мүмкіндік береді. Графен авиациялық және ғарыштық салаларында ауыр мыс сымдарын алмастыра алады, сонымен қатар қазіргі кезде дайындалып жатқан иілгіш электронды құрылғылармен протатиптердің көбінде қолдануға болады.

Өзінің бірегей қасиеттерін көрсететін материалдарға: жоғарғы өткізгіштік пен жылуөткізгіштік, беріктік, қасиеттеріне тек ғалымдар ғана емес графенді өндіріске біршама жарамды әдістерді іздеген және жаппай өндіруді көздеген технологтар да қызығушылықтар танытып отыр, солардың қатарында процессорлар өндіруге қатысы бар IBM, Samsung корпорациялары.

Механикалық қолданыс аясына: аса берік жіптер, композитті материалдар, нанотаразылар; микроэлектроникадағы қолдану: жаңа нейрокомпьютерлік дайындамалардағы электрондық құрылғылар мен биологиялық нейрондар арасындағы байланысты орнату үшін; капилляр ретінде қолдану: белсенді молекулаларға арналған капсулалар, газдар мен металдарды сақтау, нанопипеткалар; оптикадақолданылуы: графенді химиялық заттардағы жеке молекулаларды анықтау үшін өте сезімтал сенсор

ретінде пайдалану; ғарыштық лифтке трос ретінде пайдалану; жасанды бұлшықеттер; энергиягенераторлары менқозғалтқыштар.

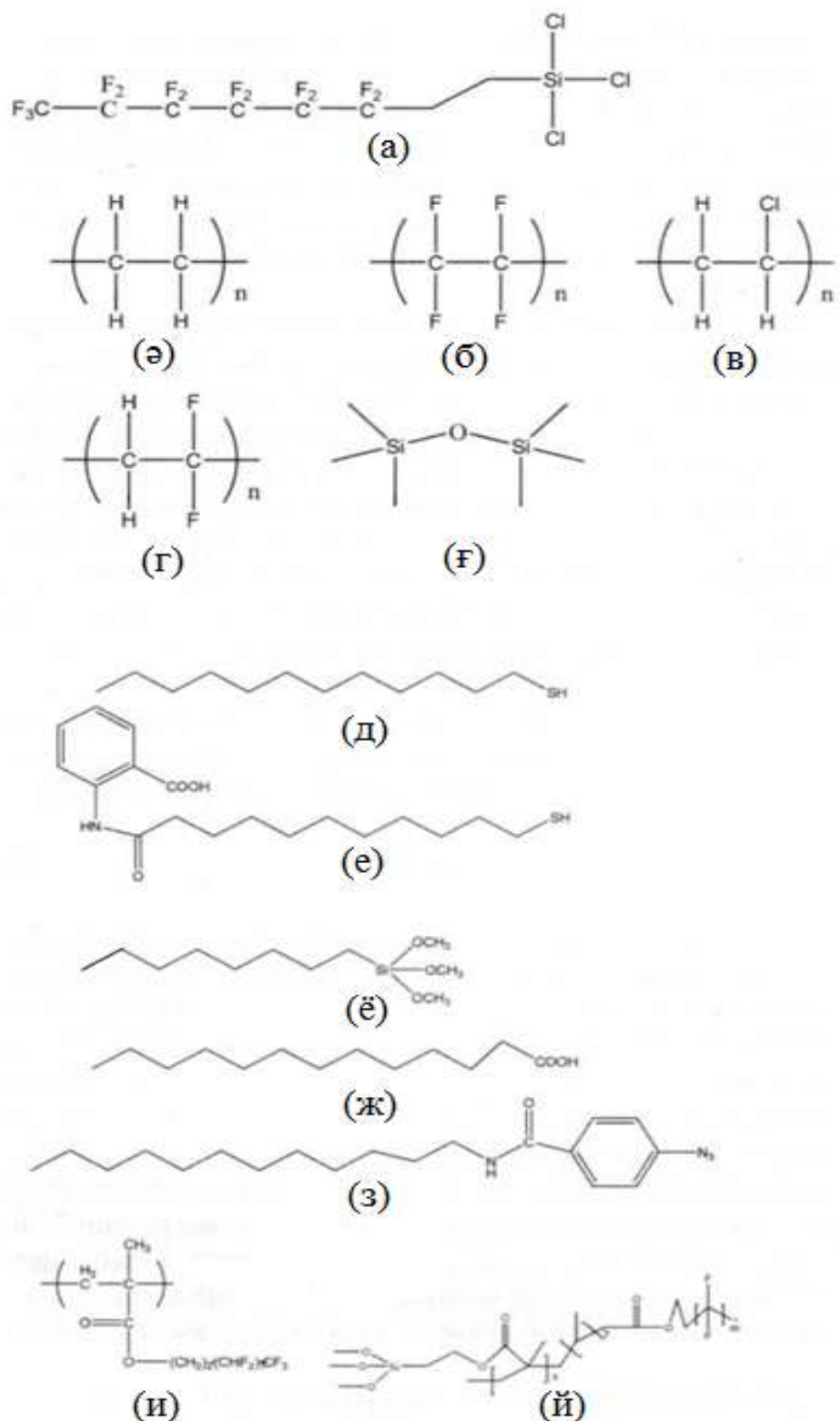
3.1.4 Графеннің аса гидрофобтылығы

Идеалграфен наноқабатты парағы гидрофобты болады, бірақ беті өңделіп немесе әртүрлі функционалдық топтар немесе қосымша компоненттер енгізілсе оның беттік қасиеттерін айтарлықтай өзгертеді. Графенге деген зерттеушілердің қызығушылығы оның беттік жаңа функционалдық супергидрофобтылығынан басталды. Бірнеше тәжірибелік және үлгілік (моделдік) зерттеулер беті микромасштаптағы кедір-бұдырлы супергидрофобты графенді жасау мақсатында жүргізілді. Бірнеше зерттеушілер тобы графен оксидінің (ГО) (химиялық тотықтыру әдісі жолымен алынған) дұрыс емес бағандарын пайдаланып супергидрофобты графендік беттік қабатты алған, сәйкесінше алынған нәтижелер 2 кестеде көрсетілген [14].

Рафи және басқалары беттік кедірлік эффектін графендік парақтардың химиялық үйлесімділігімен табақшаның ылғалдану қабілетін жылдам өзгертуге қолданылады. Графен парақтарын табақшаға шашырату үшін олар графен беттерін суда немесе ацетонда жоғары-қуатты дыбыстықөңдеулер жүргізген. Еріткіштегі ацетон мен судың салыстырмалы үлесін бақылай отырып, алынған графен қабыршағыныңылғалдану бұрышы кең диапозонда (супергидрофобтан супергидрофилге дейін) бейімделуі мүмкін. Осындай графен негізіндегі ылғалдылық қасиеттері басқарылатын жабындар әртүрлі беттердің ылғалдануларының өзгерістерін жылдам және тиімді құрал ретінде пайдалануын қамтамасыз етеді.

Лин және басқалары көлемдік тығыздығы өте төмен және ылғалдану бұрышы жоғары жаңа асқынгидрофобты графен аэрогелін (ГА) жасады. ГА өте төмен тығыздыққа ие, сондықтан вертикальді орналасқан КНТ немесе кремний шикізатының аэрогелін қолданып дайындалған басқа супергидрофобты беттерге қарағанда қарапайым өңдеулерді талап етеді. Олар ГА фторланған силанды қолданғаннан кейін, ылғалдану бұрышы 160° болатын асқын гидрофобқа айналып жоғары кедірлігінің арқасында шынайы гидрофобтылығын көрсетті.

3.8-суретте көрсетілгендей фторланған полимерлерді әдетте беттік энергиясы төмен материалдар ретінде қолданылады.



3.8-сурет. Беттік энергиясы модификациясындағы төмен молекулалар деңгейлерінің беттік белсенділігі: (а) - перфлюороредкольтрихлоросилан; (б) - полиэтилен; (в) - политетрафторэтилен; (г) - поливинилхлорид; (д) - поливинилиден фторид; (е) - полисилоксан; (д) - тиолдың ұзын алкильдітізбегі; (е) - бензол қышқылы бартиолдың ұзын алкильдітізбегі; (ё) - алкильдінемесе фторланған органикалық силандар; (ж) - майлы қышқылдардың ұзын алкильдітізбектері; (з) - ароматты азидтармен модифицирленген алкильді тізбек; (и) - перфторалкильді этилметакрилат; (й) – полипропилметакрилат

Мысалы, поливинилиденфторид (ПВДФ) асқын гидрофобты материалдарды өндіру үшін қолданады. Жа және т. б. құрғақ материалдардың тері тәрізді қабаттарының түзілуінен тиімді түрде алдын-алатын ПВДФ кеуекті материалдарын дайындау үшін алмастырғыштың еріткіші мен сублимациялық кептірудің аралас әдістерін көрсетті. Графенді (үлесі 1 мас%) қосқан жағдайда кристаллизациясына, морфологиясына, беттік ауданына және ПВДФ ылғалдануына күшті әсер ететіні байқалған. ПВДФ/ графен (үлесі 1 мас%) үлкен ылғалдану бұрышына ие ($>150^\circ$) кеуекті асқын гидрофобты материалдар болып табылады. Бұл қасиеттер иерархиялық микро/нано-масштабты кедірлігі бар (250-300 нм), кедірлі ішектері нанофералардан тұратын гибриді кеуекті материалдың болуына байланысты. Кэсси-Бакстерадің моделінің негізінде мұндай кедірлігі көп деңгейлі беттер олардың супергидрофобтылығына жауапты болып табылады. Чжан және оның әріптестері гибриді ПВДФ-ті ПВДФ-гексафторпропиленмен (ГФП) / графен композитті микросфераларын өздігінен (спонтанды) түзілу процесі арқылы дайындаудың жолдарын көрсетті. Графенді ПВДФ-ГФП/ДМФ ерітіндісіне енгізу, оның ылғал және құрғақ күйіндегі гелдік құрылымына күшті әсер етеді. РЭМ көмегімен алынған морфологиялық сипаттары ПВДФ-ГПФ / графеннің (0,25% салмағы бойынша, себебі ПВДФ-ГПФ) құрғатылған гелі өлшемдері 8-10 мкм болатын таратылып жайылған микросфералардың тұрады. Таза ПВДФ-ГПФ-ВДФ-ГПФ / графеннің ылғалдану бұрышы $132,7 \pm 2,7^\circ$ және сәйкесінше $151,6 \pm 1,4^\circ$. Бұл асқын гидрофобтылық беттік наноөлшемдік кедірлігі бар микросфералардан тұратын ПВДФ-ГПФ / графендік гелмен байланысты.

Әдетте функционалдық қабыршақтардың микро / макромасштаптағы беттік құрылымдары ылғалдану сияқты негізгі қасиеттеріне күшті әсер етеді, сондықтан олар өздігінен тазару мен антимиқробтық беттер үшін ылғалдану бұрышы 150° артық болған жағдайда асқын судытепкіш қасиет көрсетуі керек.

Чои мен Пак графендік материалдар негізінде бастамашыл иерархиялық құрылымдағы өсімдік жапырақшасына ұқсас супергидрофобты жұқа қабыршақтарды алып көрсетті. Аса гидрофобты графендік/Nafion наногибриді қабыршақтардың құрылымды химиялық құрамындағы желі бойынша өзара өтімді және өзара тығыз байланысқан (меншікті беттік ауданы $9,56 \text{ м}^2/\text{г}$) құрылымдардың иерархиялық өсімдік жапырақшасына ұқсайтын (меншікті беттік ауданы $\sim 413 \text{ м}^2/\text{г}$) кеуекті құрылымға қатысты реттей отырып алынды. Гибриді қабыршақтар микромасштаптағы кедірлер гибриді парақтардың бүйірінен бағытталғанда және сол кезде наноскопиялық кедірлер гибриді парақтардың қырларында жасалғанда кезде иерархиялық кедірлері бар өсімдік жапырақшаларына ұқсас кеуекті құрылымын көрсетті. Гибридтердің беттік морфологиялары Nafion мөлшерінің олардың 97° тан 161° -қа өсірілген (Nafion мөлшерін ұлғайту арқылы) ылғалдану бұрышына қатысты өзгертілді.

Шанмугхарадж әріптестерімен бірге ГО-қабыршақтарының функционалданған аминдерін ұзындықтары өзгеріп тұратын алкил-аминдерді

пайдаланып синтездеудің қарапайым әдісін көрсетті. Гидрофобты ұзын тізбекті алкилді топтардан тұратын алкиламиндер, және гидрофильді амин топтары ГО бетімен химиялық реакцияларға нақты келесідей екі реакция типтерінің көмегімен түседі: 1) амин топтары мен ГО карбон қышқылдарының орталықтары арасындағы амидирлеу реакциясы және 2) ГО бетінде аминдер мен эпоксидті топтар арасындағы нуклеофильді ауысу реакциялары. Модификацияланған алкиламин ГО бетіндегі кедірлігінің жоғарлағанын көрсетті, және бұл эффект амин тізбегінің ұзындығы өсуінің арқасында айқын көрінді. Өлшеулер графеннің ылғалдану бұрышының гидрофобты сипаттары алкиаминмен егілген тізбектердің ұзындығына тәуелді, және ол беттік энергия мәндерінің төмендеуінің арқасында расталған. Алкиламиндерді гексадециламин немесе октадециламиндер сияқты ұзын тізбектерін ГО бетіне термиялық тотықсыздандырудан кейін егу, термиялық қыздыру кезінде ГО беттерінің супергидрофобты ылғалдануын бақылау кезінде алкиламин тізбектерінің ұзындығының ролінен бетіндегі ылғалданудың бұрыштық мәндері 152° ден 162° болатын супергидрофобты беттердің түзілуіне алып келетінін растады.

Сингх пен оның әріптестері кеуектерінің құрылымы реттелген, өлшемдері 200 мкм болатын асқын гидрофобты құрылымдар алу үшін тефлон жабынымен қапталған құрылыс блоктарын қолданған. Көбікпен жабылған беттің ылғалдану бұрышын жылжыту бұрышы 163° асты. Графен көбігінің кеуекті құрылымында CVD өсіру процесінде қолданылатын Ni көбікті матрицасы бар. Бұл әдіс графен көбігінің сәйкес Ni көбікті матрицасын таңдау үшін кеуек пен құрылымның өлшемдерін біркелкі реттеуге (баптауға) қолданылуы мүмкін. Графен көбігі серпімді деформацияның энергиясын сақтай алады, себебі ол тамшының әсерінен деформацияланады, содан кейін қайтадан тамшыға қайтару, арқылы қайтымды процеске ықпал етеді.

3.2. Көміртекті нанотүтікшелер

Көміртекті нанотүтікшелер - бұл құрылымы ұзыннан оралған бірқабатты немесе көпқабатты графит қабаттарының түтікшелері. Олардың арасында тігісі жоқ, идеал жағдайда қатаң цилиндр немесе рулон тектестері де кездесуі мүмкін. Қабаттар арасындағы қашықтық іс-жүзінде 0,343 нм -ді құрайды, бұл кристалдық графит қабаттарының ара-қашықтығына сәйкес келеді.

1976 жылы М. Ендо бензолды пиролиздеу кезінде көміртекті талшықтарды байқады, ал 1991 жылы Ииджима графитті доғалық разрядтау кезінде көміртекті нанотүтікшелерді (КНТ) байқады, бұл КНТ дәуірінің басы еді, ол өзінің әртүрлі қасиеттерінің бірегей үйлесімінің арқасында қолданбалы және іргелі ғылымның тұрғысынан қарағанда маңызды болып саналады.

Жіп тәрізді микро- және наноөлшемді көміртегі бөлшектерінің тарихы жүзден астам жылдарға жалғасады. 1889 жылы темір тигелде CH_4 және H_2

коспаларын пиролиз әдісімен көміртегінің түтікшелі пішініне алғаны үшін америкалық патент берілді. Кейін периодты түрде талшықты көміртегі туралы жариялымдар шығып тұрды: 1890 жыл - Шульцзенбергер, 1928 жыл - Фишер, 1931 жыл - Гофман, CO -ны Fe де 673-973 K диспропорциялау реакциясы кезінде катализаторды интенсивті диспергирлеумен және көміртегіне ұқсас графит түзілумен бірге жүретін каталитикалық талшықты көміртегінің түзілгендері туралы сипаттаған. 1948 жылы Илей мен Райли CH_4 , C_2H_6 және C_2H_4 кварцты табақшада 1473 K температурада пиролиз процесі кезінде көміртегі талшықтарын байқаған.

Алғаш рет түзіліп жатқан бөлшектерді зерттеуге ажыратымдылығы 5-6 нм болатын жарықтандырғыш электронды микроскопты қолдану арқылы диаметрі 30 нм, ал ұзындығы 7 мкм болатын катализатордың ұшында орналасқан бөлшектің бар екені анықталды.

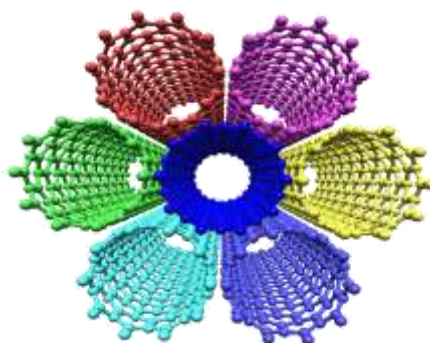
Бөлшектің ішінде жарық жолағы байқалды, және ол арнаға ұқсас болып бөлшектің ұзындық бойымен таралғаны анықталған. Алайда бұл ресми түрде көміртекті нанотүтікше деп тіркелмеді. Келесі жылынан қазіргі күнге дейін көміртегі нанотүтікшелерінің (КНТ) құрылымы, пішіні мен қасиеттерін әртүрлі жолдармен алу туралы мақалалар жарияланып жатыр.

Көміртекті нанотүтікшелердің ашылуы фуллерендерді зерттеумен тығыз байланысты. 1991 жылы фуллерендерді синтездеген өнімдерінің арасына көпқабырғалы көміртекті нанотүтікшелерді байқады (ККНТ).

Алғашында фуллерентектес көміртекті нанотүтікшелер графитті электрдоғалық буландыру кезінде катодты депозитте байқалынды, кейіннен көмірсутегі өнімдерін плазмада жіктеу кезінде және графитті электрлік доғада металдың қатысуымен буландыру кезінде конденсирленген күйеден табылған. Көп ұзамай жалында күйеден бөлек фуллерендер, сонымен қатар нанотүтікшелер де түзілетіні байқалды.

1993 жылы бірқабырғалы көміртекті нанотүтікшелердің ашылуының нәтижелері жарияланды (БКНТ) (сурет 3.9) [15].

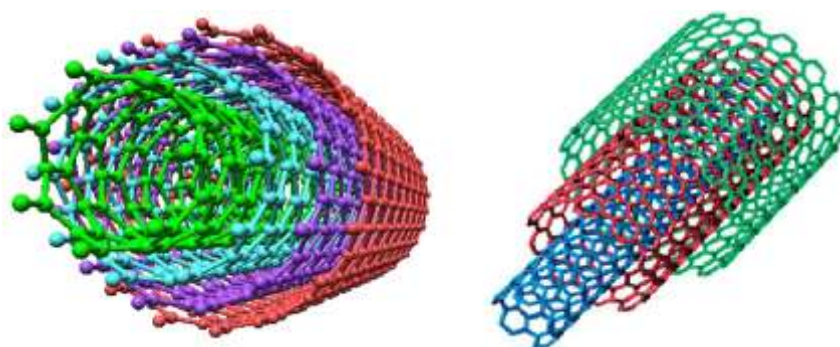
Графиттің бірқабатын цилиндрге ораған нанотүтікшені (яғни графенді) *бірқабырғалы көміртекті нанотүтікше* деп аталады (БКНТ). Бірқабырғалы көміртекті нанотүтікшенің ашылуы БКНТ қасиеттері мен алу жолдарын зерттеулерінің бұрын сонды болмаған өсуі қарқын алды. Алғашында БКНТ фуллерендік түтікшелер деп (тубулендер), графитті түтікшелер (графендік), C_{60} негізіндегі түтікшелер деп аталды [15].



3.9-сурет. Бірқабырғалы көміртекті нанотүтікшелер (БКНТ)

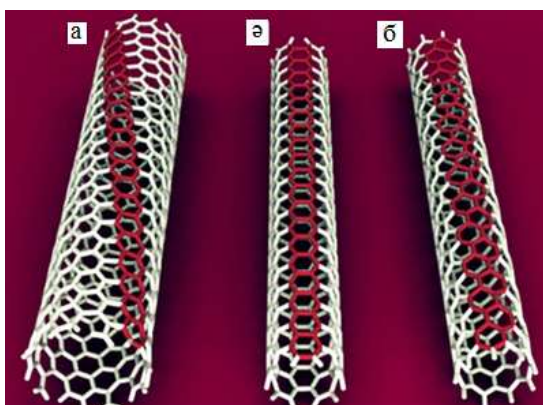
Әртүрлі әдістермен алынатын көпқабатты нанотүтікшелер бірқабаттылар сияқты түзу сызықты емес, керісінше конфигурациясы сан алуан бағыттарға бағытталған, және жгуттағы түтікшелердің мөлшеріне байланысты диаметрлері әртүрлі жгуттар секілді бір-бірімен айқасқан болады.

ККНТ құрылымы бірнеше түрлері бар: олар коаксиалдық цилиндрден тұруы мүмкін немесе рулондар түрінде кездеседі (сурет 3.10). Осы немесе басқа да көпқабатты нанотүтікшелердің құрылымдарын жасау синтездің шарттарына тәуелді, бірақ қарапайым ККНТ құрылымына «матрешкалар» типіндегі құрылым жатады. Кез-келген жағдайда ККНТ қабаттар арасындағы қашықтықтары графит қабаттарының ара-қашықтықтарына ұқсас (0.34 нм), ал ақаулы ККНТ - да 0.4-0.68 нм дейін жетеді, сондықтан бір немесе бірнеше қабаттардың толық немесе жекелей болмауы мүмкіндігі айтылады.



3.10-Сурет. Көпқабырғалы көміртегі нанотүтікшелер (ККНТ)

Графендерді орау әдісіне байланысты бірқабатты цилиндрлік нанотүтікшелердің үш түрі бар. Олардың алғашқысына хиральді (*chiral*) - әрбір алтыбұрыштың кез-келген жанының жұбы КНТ осіне 0° немесе 90° бұрыштан өзгеше орналасады (сурет 3.11а); ахиральді «кресло» типінде (*armchair*) - алтыбұрыштың екі жаны КНТ осіне перпендикуляр бағытталған (сурет 3.11ә); ахиральді «зигзаг» типі (*zigzag*) - алтыбұрыштың екі жаны КНТ осіне параллель бағытталған (сурет 3.11б).



а - хиральді; ә - ахиральді «кресло» типті; б- ахиральды «зигзаг» типті

3.11-сурет. Әртүрлі хиральдағы ККНТ молекулалық моделдері

Түтікшелердің хиральдығын графен жазықтығын «орау» нәтижесінде үстінде орналасқан координаттарының сәйкес келетін алтыбұрыштың координаттарын көрсететін (m, n) таңбаларымен белгіленеді. Бірқабатты нанотүтікшелердің хиральдық индекстері (m, n) міндетті түрде оның диаметрін 3.1 теңдеуі арқылы анықтайды:

$$D = \frac{\sqrt{3d_0}}{\pi} \cdot \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (3.1)$$

мұндағы $d_0 = 0.142$ нм - графен жазықтығындағы көміртегі атомдарының ара-қашықтығы.

3.2-теңдеуі хиральдық индекстері (m, n) мен α бұрышы арасындағы байланыс қатынасын көрсетеді.

$$\sin \alpha = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}} \quad (3.2)$$

Нанотүтікшелерді ораудың мүмкін болатын әртүрлі бағыттарының ішіндегі айрықшасы алтыбұрыштың сәйкес келетіні (m, n) координата басында құрылымының бұрмалануы болмайды. Нанотүтікшелердің қасиеттері мен оның түрі графит жазықтығының нанотүтікше өсіне қатысты бағытындағы α -бұрышымен анықталады. Бағыттылық бұрышы нанотүтікшенің хиральдылығын анықтайды.

Нанотүтікшелердің микроскоп арқылы әртүрлі хираль түрлеріне бөлінуін байқау қазіргі кезде мүмкін емес, сондықтан хиральдықты анықтаудың негізгі әдісі оның диаметрін анықтауға негізделген. Хиральдық бұрыш пен диаметрін ажыратымдылығы жоғары туннельдік және жарықтандырғыш микроскоптарда жүргізіледі. БКНТ үлкен және кіші диаметрлері сәйкесінше шамамен 0.3 и 5 нм құрайды.

Бірқабатты нанотүтікшелердің арасында хиральдығы $(10, 10)$ сәйкес болатын «кресло» типіндегі нанотүтікшелерге қызығушылық айрықша зор. Осы формуланы $(2m+n)/3$ қолданып нанотүтікшелердің электрондық қасиеттерін оңай анықтауға болады. Егер $(2m+n)/3 = \text{integr}$ (бүтін сан) болса, онда нанотүтікше металдық қасиеттерге ие болады; ал егер $(2m+n)/3 =$ бүтін сан болиаса, онда нанотүтікше жартылай өткізгіштік қасиеттерге ие болады.

Мысалға хиральдығы $(10, 10)$ болатын нанотүтікшелерді 3.3-теңдеуінде қарастырайы:

$$(2m+n)/3 = (2 \cdot 10 + 10)/3 = 30/3 = 10 \quad (3.3)$$

10 - бүтін сан болғандықтан, хиральдығы $(10, 10)$ нанотүтікше металл болып саналады.

Хиральдығы (7,0) нанотүтікшелерді 3.4-теңдеуінде қарастырайық:

$$(2m+n)/3 = (2 \cdot 7+0)/3 = 14/3 \quad (3.4)$$

14/3 - бүтін сан болмағандықтан, хиральдығы (7,0) металл болып саналмайды, яғни жартылайөткізгіш.

(10,10) типіндегі нанотүтікшелерде алтымүшелі сақинаның ішіне кіретін C-C байланыстардың екеуі түтікшенің бойлық осімен параллель бағытталған. Жүргізілген есептеулердің нәтижесі аталған құрылымды нанотүтікшелер металдық типтегі өткізгіштікке ие болуы керек екенін көрсетті. Сонымен қатар бірқабатты нанотүтікшелердің басымырақ түзілген жағдайында басқа хиральдық түтікшелерден тұрақтылығы мен төзімділігі жоғары болуы тиіс.

Бірқабатты нанотүтікшенің минималды диаметрін анықтауға анықталған зерттеулер жүргізілді. Әдетте нанотүтікшенің диаметрін аталған түтікшені тұйықтайтын фуллереннің сәйкес молекуласымен байланыстырады. Бұл болжам хиральдық индексі (10, 10) болатын кең тараған нанотүтікшенің диаметрі 1,36 нм, яғни бұл жоғарғы тұрақтылыққа ие C₂₄₀ фуллереннің молекуласына сәйкес келеді.

Графит жазықтығын әртүрлі типтегі нанотүтікшеге «орау» сызбасы сурет 3.12-де көрсетілген.

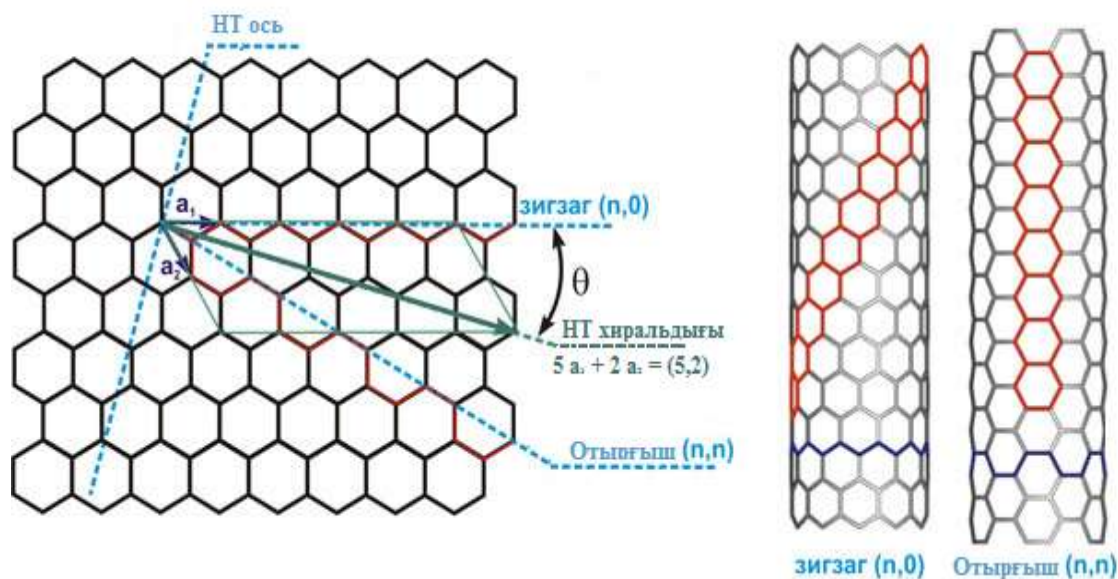
Идеалды нанотүтікшелер, шындығында, орау кезінде тігістер қалмайды және фуллерендердің жарты сфераларымен аяқталады, сонымен қатар алтыбұрыштардан бөлек бес бесбұрыштарға ие болады.

Графенді цилиндрге тігіссіз орау үшін, тек оларды орау кезінде графеннің бағыттарының бір-бірінен айырмашылығы бар екіөлшемді векторының эквивалентті екі нүктесі сәйкес келген жағдайдағы соңғы сандар әдісі арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Бұл вектор бірқабатты көміртекті нанотүтікшенің *хиральдық векторы* деп аталады. Осылайша бірқабатты көміртекті нанотүтікшелер диаметрімен және хиральдығымен де айрықшаланады.

Нанотүтікшелерге байланысты тамаша бір құбылысына, олардың қасиеттері толығымен геометриясына тәуелділігі. Айталық, олардың екі жақ соңы ашық болуы мүмкін (бұл жағдайда олардың ішіне басқа қасиетке ие атомдармен толтырылуы мүмкін), сондай-ақ бір жақ соңы жабық болуы мүмкін (сутегі секілді, органикалық заттар, актиноидтар және т.с.с. әртүрлі толықтырғыштары бар капсулдаушы қасиетіне ие өзіндік «наношелек»).

Бірінші жағдайдағы нанотүтікшелер капиллярлық қасиет көрсете отырып, өзіне балқыған металлдар мен сұйық заттарды тартып, оларды жұқа оқшауланған (изолированный) қабықтағы өткізгіш сымға айналдырады.

Мұндай өткізгіш сымның сипаттамалары өте қызықты қасиеттеріне тәуелді. Графит атомдарынан құралған бірқабатты парақ алтыбұрыштарға реттеліп орналастырылғанда, түтікшеге оралу барысында белгілі бір симметрияға ие болып, әртүрлі оралу бұрышы мен әртүрлі «хиральдық» түзеді [16].

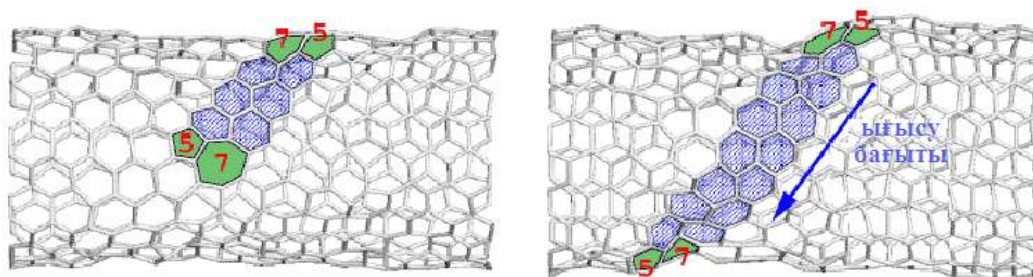


3.12-Сурет. Графит жазықтықтарын әртүрлі типтердегі нанотүтікшелерге «орау» сызбалары

Қасиеттері: нанотүтікшелерді модификациялау жолымен электрондық құрылымы мен функционалдық қасиеттерін өзгертуге болады, және мүлде күтпеген қасиеттері бар жаңа материалдар жасалынады.

КНТ қасиеттері электрондық құрылымы мен хиральдығымен анықталады. Нанотүтікшелер графитті жазықтықтарды оралуына байланысты өткізгіш және жартылайөткізгіш бола алады. Бұл сканирлеуші туннельді микроскопия және спектроскопия әдістері арқылы расталған. Жеке нанотүтікшелер үшін тәжірибе жүзінде нанотүтікшелердің электрөткізгіштік сипаттарын анықтаған кезде токтың кернеуге тәуелділігін анықтады.

Нанотүтікшелердің бетіне көп мөлшерде дұрыс түзілген алтыбұрыштарды, және кейбір мөлшерде бесбұрыштар мен жетібұрыштар енгізілген кезде цилиндрлік пішіні бұзылады. Нанотүтікшелердің бетіне бесбұрышты нанотүтікшелер енгізу нәтижесінде сыртқа шығыңқы майысқан ақау пайда болады. Ал жетібұрышты нанотүтікшелерді енгізген кезде майысқан ақау пайда болады.



3.13-Сурет. Көміртекті нанотүтікшелердің созылу кезіндегі деформациясы (10,10)

Көміртекті нанотүтікшелер асқын өткізгіштік қасиеттерге ие. Алғашында шамамен жүздеген бірқабырғалы нанотүтікшелердің немесе бірқабырғалы нанотүтікшенің өзінен тұратын жгут 1 К температурадағы екі асқын өткізгіштің арасындағы жанасып тұрған кезде өзі де асқын өткізгішке айналатыны анықталды. Көміртекті нанотүтікшелер магнитке кедергісі күшті байқалатындығымен өзгешеленеді: оның электрөткізгіштігі магнит өрісінің индукциясына тәуелді. Сонымен қатар көптеген жағдайларда магнит өрісінің өсуімен қатар өткізгіштігінің де өсетіндігі байқалады. Көміртекті нанотүтікшелердің қасиеттері нақты бір синтездеу әдісі кезіндегі орындалатын процесстер мен шарттарға тәуелді. Үлгілердің тазалығын жоғары дәрежеде және алдын-ала берілген қасиеттерімен алу жеңіл тапсырма болмайды [7]. Нанотүтікшелерге деген артып келе жатқан қызығушылық оның өндірістің әртүрлі саласындағы тиімді пайдаланудың мүмкіндіктеріне байланысты. Нанотүтікшелерді іс-жүзінде қолдануға ыңғайлы бірегей физикалық және химиялық қасиеттерге ие екені анықталды. Өлшемдерінің кіші болуы мен құрылымының бірегейлігі оның айрықша механикалық және электрондық қасиеттерін анықтайды, сондай-ақ нанотүтікшелердің электрондық қасиеттерін мақсатты түрде кең диапазонда өзгертуге болады. Нанотүтікшелер графитпен салыстырғанда айтарлықтай тұрақты, себебі олар химиялық инертті болуына байланысты бос байланысы жоқ. Оларды әртүрлі композиттік материалдардың беріктік, жеңілдік және қажет кезінде электрөткізгіш болатын, соққы энергиясын жұта алатындай болуы үшін толықтырғыштар ретінде қолданылуы мүмкін. КНТ конденсаторлардың сыйымдылық қасиеттерін арттыратын және токтың химиялық көзі ретіндегі материалдарға қолданылуы мүмкін [15].

3.2.1 Көміртекті нанотүтікшелердің аса гидрофобтылығы

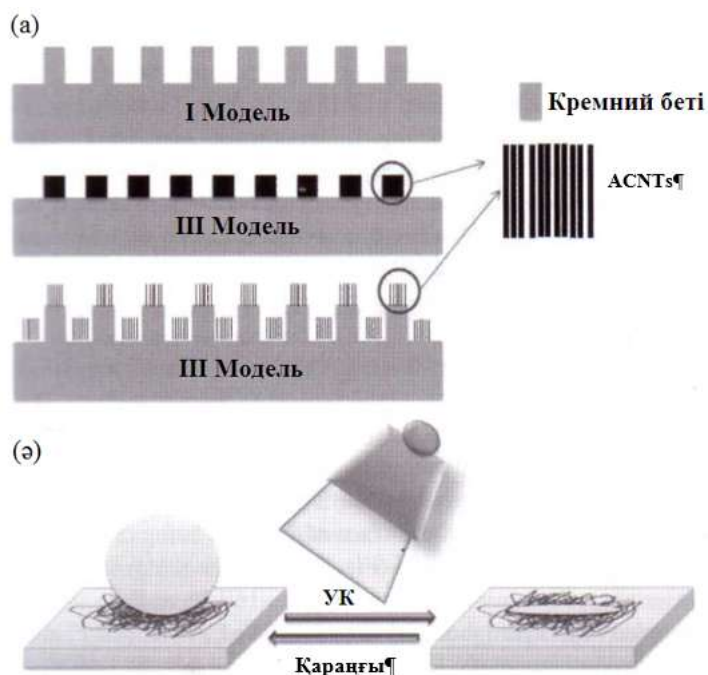
КНТ, әсіресе цилиндрлік наноқұрылымымен, өзінің тамаша қасиеттерінің арқасында іс-жүзінде қолданыста кеңінен қолданысқа ие болып нанотехнология, электроника, оптика және басқа да материалтану мен технологиялар сияқты зерттеулер облысында үлкен қызығушылықтарға ие болды [16]. Алайда КНТ көптеген жағдайларында ылғалдануы мен қажеттілігі олардың жұмыс істеу шешуші фактор болып табылады, мысалға, полимерлік композиттерді армилеуге, матрицаларға, бергіштерге, катализаторларға, электродтарға және басқалары. Бүгінгі күнде көптеген зерттеушілер супергидрофобты қасиетке ие беті бар КНТ дайындауға тырысты.

Алдыңғы буындағы зерттеушілер негізінен тек тегістелген КНТ қабыршақтарын алуды мақсат етіп қойған еді. Чжу және басқалары кедірлігі масштабталған екі деңгейден тұратын беттердің екі моделдерін дайындаған болатын. Кейін асқын гидрофобтылық пен осы бетті супергидрофобтылықпен ылғалдандыру бұрышының гистерезисімен бақылай отырып салыстырды, және плазмалық полимеризацияда түзілген микромасштаптағы кедірлі беттердің ылғалдандыру бұрышының гистерезисі көміртекті нанотүтікшелердің массивтерінің өсуін бақылау жолымен

фторкөміртекті қабаттардан тұратын жабынды төсегеннен кейін жақсылап салыстырылады. Беттік кедірлігінің аталған зерттеулердегі меңгерілген әдістері бойынша алынған зерттеулер 3.14- суретте сызба түрінде көрсетілген.

Сурет 3.14а фотолиитография әдісінің көмегімен дайындалған беттік бақылау (кремний I) көрсетілген; сурет 3.14ә беттер, моделдер II (ылғалдану бұрышы 154-165°) секілді белгіленген кремний пластиналарында өсірілген КНТ массивтерінің суреттерінің сызбалар ретінде көрсетілген; сурет 3.14ә III беттік моделдерін ұсынады (ылғалдану бұрышы 155-166°), мұндағы наноөлшемдегі кедірлер тек КНТ массивтерінің науашаларында ғана болады.

II және III беттердің арасындағы жалғыз айырмашылық, ол наноөлшемдегі кедірлердің III беттеріндегі КНТ науашаларындағы массивтеріндегі болуында. Бұл кедірлер беттік энергиясы төмен, және КНТ массивтерін тұрақтандыратын 20 нанометрлік фторкөміртекті қабаттармен жабылған. КНТ массивтерінің өлшемдері, қадамының ұзындығы мен биіктігі беттік гидрофобтылықтың геометриялық эффекттерін зерттеу үшін өзгертілген болатын. Кремнийдің өрнекті бетімен салыстырғанда аналогты геометриялық өлшемдері наноөлшемдегі кедірлерінен көрінетін ылғалдану бұрышынан айырмашылығы мардымсыз. Осылайша микромасштаптағы кедірлік наноөлшемдегі кедірліктен басым болған жағдайда ылғалдану бұрышының айқын болатындығын анықтай алады.



(a): (I) - микромасштаптағы бет беттері фотолиитография көмегімен жасалады, (II) - массивтер, тегістелген көміртекті нанотүтікшелер (КНТ), екі өлшемді кедір-бұдырлы бет жасайтын, және (III) - тегістелген КНТ-қабыршақтар кремнийдің өрнекті беті; (ә) - КНТ қабыршағында ауыстырылатын ылғалдылығын алуға қолданылатын процесс

3.14-сурет. Сызбалық бейне

Вонг және оның әріптестері наноөлшемдегі бедерлерді енгізген жағдайда ылғалдану бұрышының гистерезисін 1° -тан азайтуға және асқын гидрофобтылық бетінің тұрақтылығын жоғарлататынын байқаған. Одан бөлек наноөлшемдегі кедірлер асқын гидрофобты беттер үшін микромасштаптағы кедірлер дизайнының қатаң талаптарын азайтуы мүмкін. Наноөлшемдегі кедірлерді науашалардың түбіне енгізу, асқын гидрофобтылыққа маңызды болатын микромасштаптағы массивтердің биіктігін төмендетеді. Бұл нәтижелер супергидрофобтылықтағы қосденгейлі кедірліктердің әсерлерін түсінуге көмектесіп, өзін-өзі тазартатын қасиеттерге ие беттері бар сенімді және тұрақты асқын гидрофобтарға қажетті қосымша дизайнын ұсынады.

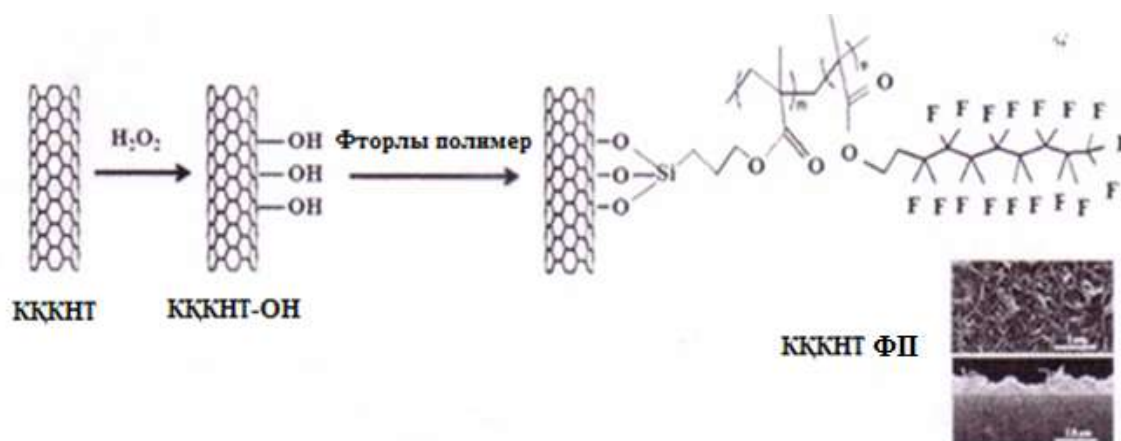
Хонг және әріптестері төменгі қысымда CF_4 қыздырдың көмегімен, көміртекті нанотүтікшелерде фторлаудың кедірлермен қамтамасыз ету үшін супергидрофобты КНТ дайындаған. Көміртекті нанотүтікшелері ұнтақтарының жалпы беттік еркін энергиясы 20 минутта CF_4 плазмасында өңделген кезде 27.04 тең $4.06 \cdot 10^{-7}$ мДж/м² дейін айтарлықтай төмендеген. Супергидрофобты КНТ ұнтақтарын CF_4 солғын разряд плазмасында КНТ-ұнтақтарын фторлауды қамтамасыз ету кезінде секіретін судың тамшылары КНТ-ұнтақтарына қарай секіргендерін байқаған.

Ло және әріптестері вакуумдық филтрлеу әдісімен супергидрофобты және жоғарғы өткізгіштік қасиеттерге ие жаңа иілгіш көпфункционалды КНТ/Nafion композитті қабыршағын дайындады. Нанокompозиттік қабыршақтың беттік ылғалдануын филтрлеу жылдамдығы мен Nafion-нің КНТ-ның композиттік ерітіндісіне қатысты мөлшерінің өзгерістерін реттей отырып жеңіл алуға болады. Массалық үлесі Nafion 9,8% болатын және жылдамдығы 0,5 мл / мин филтрлеу жолымен алынған қабыршақтар өте жоғарғы ылғалдану бұрышы (ЫБ) $165,3 \pm 1,9^\circ$ тең болатын және $3,3 \pm 0,7^\circ$ тең болатын судың ең төменгі сырғанау бұрышын көрсетті. Қабыршақтар 1000 цикл майыстырудан кейінгі шыдамдылық тестте супергидрофобтылық және электрөткізгіштік қасиеттерін сақтай алатынын көрсетті.

Жақында әртүрлі әдістермен алынған, тігінен бағытталған көпқабатты КНТ (БҚКНТ) қабыршақтары гидрофобты сипатқа ие бола алатыны туралы айтылған [17]. Атап айтқанда CO_2 лазерлік сәулелендіру арқылы КНТ бетіндегі компоненттік полярлық беттік энергиясын азайту мақсатында бетті модификациялаған болатын.

Рамос және әріптестері нәтижесінде ылғалдану бұрышы 161° -ты құрайтын CO_2 лазермен сәулелендіру арқылы БҚКНТ беттерінің тұрақты асқын гидрофобтарының түзілетінін көрсетті. БҚКНТ массивтерін $N_2/H_2/CH_4$ пайдалану арқылы микротолқында плазмалық CVD арқылы синтезделді. CO_2 лазердің БҚКНТ беттеріне қолдану әдістемесін әртүрлі лазерлік қуаттарында супергидрофобты беттердің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін қолдану жүзеге асырылды. Ылғалданудың бұрышын зерттеу БҚКНТ бетін сәулелендіргендегі барлық сынықтарында асқын гидрофобтылық қасиеттерін көрсеткен. БҚКНТ бетіне өсірілген үлгілер CO_2 лазердің көмегімен өңделгендерімен салыстырғанда ешқанадай су сіңіруді ұзақ уақыт өткеннен

кейін де байқалмады (24 сағ). Сонымен қатар, олар микротолқынды плазмалы CVD әдісінің көмегімен ТБҚКНТ қабыршақтарын алды. Ылғалдану бұрыштары CO_2 лазерлік сәулелендіруден 15 кВт см^2 және 50 кВт см^{-2} кейін сәйкесінше $35.7 \pm 4.2^\circ$ және $142.2 \pm 6.5^\circ$ болып өзгереді. Жақында кез-келген ынталандырғышқа өзінің потенциалдық қолданысы үшін динамикалық қайта құрылатын ылғалданғыштығына көңіл бөлінді. Ян және оның әріптестері бір кезеңдік химиялық модификациясыз тозандату әдісін қолдану арқылы ылғалдылықты супергидрофобтылықтан супергидрофилдік аймағында кезекпен УК-сәулелендіру ауыстыруға болатын жағдайда және қараңғы жерде сақтай отырып КНТ-қабыршақтарын алды. Қабыршақтың айтарлықтай өзгешелігіне, оның УК-сәулелерінің реакциясы әсерінен ылғалдануын реттей алатындығында. Егер КНТ қабыршақты УК-жарықта 40 минут бойы әсерлескен жағдайда сумен ылғалдану бұрышы 0° -кұрайды, яғни ол супергидрофобтылықтан супергидрофилділікке айналғанын байқалған. Судың тамшылары бетке бірден тарала алады. УК-сәулелендіруден кейін қабыршақтарды қараңғыда 24 сағат бойы болды, оның ылғалдануы асагидрофобтылық күйіне дейін қайта келді. (сурет 3.15ә).



(а) - ТБҚКНТ жабылған бірінші текті қабыршақтар; (ә) - БҚКНТ-ОН жабылған тотыққан қабыршақтар; (б) - ФП жабылған қабыршақтар; (в) - БҚКНТ-ФП жабылған қабыршақтар (БҚКНТ / ФП = 10 көлемдік қатынасында: 3 және 7 жабынмен қаптау уақыты)

3.15-сурет. Модификацияланған БҚКНТ ФП дайындау рәсімімен сулы қабыршақтың ылғалдану бұрышының өзгерісінің суреті

Көптеген заманауи ұзақ уақыт бойы қызмет ететін гидрофобты беттер шамамен 170° мұзфобтылыққа тән ылғалдану бұрышын беруі мүмкін. Чжэн және басқалары тек супергидрофобтылық пен соққылы ледофобтылыққа ие болатын КНТ негізіндегі қабыршақтарды өңделген ацетонды БҚКНТ шыны табақшаны енгізу арқылы алынатын қарапайым әдісін ұсынды. Бұл әдіс масштабталатын болып табылады және табақшаның иілгіш және қатты түрлерінің кез-келгені үшін пайдаланылуы мүмкін. Бұл қабыршақтар шамамен 170° жоғары ылғалдану бұрышын көрсетті, және олар екі

статикалық және динамикалық талдаулар сынақтарынан өтті. Булану бойынша динамикалық сынаулар асқын гидрофобтылыққа тән болатындай өңделген қабыршақтардағы енгізілген тамшылар булану уақытының 80%-дан астам уақытында ылғалданудың тұрақты режимінде жалғасты. Сонымен қатар ацетонмен өңделген қабыршақтар сумен салқындатып ($-8\text{ }^{\circ}\text{C}$), тамшылардың мұздану қабілетін төмендеткен кезде; тамшылар 30° көлбеу жағдайда қабыршақтан секіргені байқалады. Жақында асқын гидрофобты мөлдір, өткізгіш қабыршақтарға іргелі зерттеулердегі маңыздылығы мен өндірістегі потенциалының арқасында оған қызығушылықтар айтарлықтай өсті. Мэн және Парк шыны табақшасында көп қабырғалы КНТ (ККНТ) жұқа қабыршақтарын өсірді. Дайындалған қабыршақтар мөлдір, өткізгіш және асқын гидрофобты қасиеттер көрсетті. ККНТ-ні ПС ерітіндісінде диспергациялау үшін ФП бетінде егу арқылы модификациялайды. (сурет 3.15). Үздіксіз жылдам қабыршақтарды алу процесі үшін енгізу(матыру) жолымен алғанда жабындардың әртүрлі көлемде алынды. 3.15-суретте қабыршақтардың ылғалдану бұрышы мен беттік қасиеттерінің өзгеруін суреттейтін сызбалық диаграммасын көрсетеді. Осы суретте көрініп тұрғандай су тамшылары ККНТ-ылғалдану бұрышы 130° болатын эллипсоидты пішінін сақтайды, осыдан ККНТ шикізаты гидрофобты сипатқа ие болады деп қорытындыланады (сурет 3.15а). ККНТ-ОН (сурет 3.15ә) үшін ылғалдану бұрышының 130° -тан $41,9^{\circ}$ -қа дейін жылдам төмендеуі H_2O_2 мен толығымен өңделетін беттік гидрофильдік қасиеттеріндегі байланысты. Бұл H_2O_2 тотығу процесінде гидрофильді функционалдық топтардың (O , $\text{C} = \text{O}$ және $\text{O} = \text{C}-\text{OH}$) артуына байланысты. Шынының ылғалдану бұрышы ФП-мен жабылған соң $117,5^{\circ}$ -қа дейін өседі, бұл шыны бетінің тығыз қапталған топтармен жабуына байланысты ($-\text{CF}_3$ сурет 3.15б). ККНТ-ОН ылғалдану бұрышы ФП өңделгеннен кейін $160,2^{\circ}$ -қа өсті, және бет супер гидрофобты қасиет көрсетті (сурет 3. 15в). Ылғалдану бұрышы өткізу $83,5\%$ (550 нм-де) және беттік кедергісі $1,38 \cdot 10^4\ \Omega\ \text{SQ}^{-1}$ жағдайының өзінде $160,2$ -ты құрады. Бұл ККНТ-ден тұратын желілер, құрамында ФП-бар кезінде өткізгіштігі жоғарылап, қабыршақтың өткізгіштігіне әсер етпейтіндігін айқын көрсетеді [18].

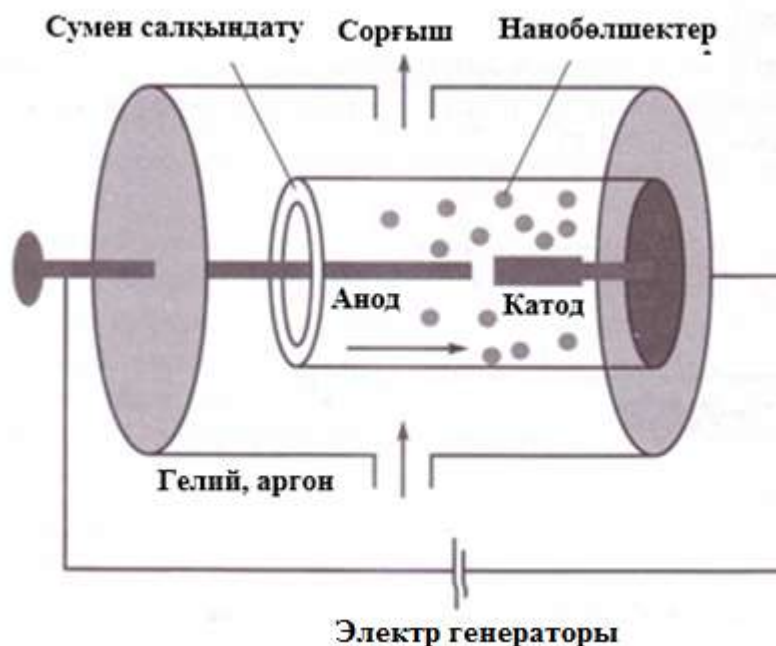
Тан және әріптестері ККНТ-ні силсоквиоксанның көпқырлы олигомерлерімен (ССОК) ковалентте өңдеді (функционалдады). ККНТ-нің қабыршақтарына МОСС (ККНТ-г-ССОК) үш апта бойы жоғарғы ылғалдылықпен сырттан әсер еткеннен кейін егілген кезде тұрақты және асқын гидрофобты сипаттарын көрсетті. Үлгінің ылғалдану бұрышы $160,5 \pm 1,1$ құрады. Сонымен қатар ККНТ-г-ССОК-дан дайындалған материал ККНТ материалымен салыстырғанда отқа төзімділік қасиетінде өзін тиімді қасиеттерімен байқалды. Бұл гибриді материалдың құрамындағы кеуектердің орташа өлшемдерінің кіші болуы мен жылумассалық алмасу мен жанғыш газдардың таралуын тиімді түрде шектеп, сол арқылы шайырдың (смола) деградациясы мен жануының баяулауын шектей алатын жану кезінде ККНТ-г-ССОК көмірлерін түзуіне байланысты.

3.2.2 Нанотүтікшені алу технологиясы

Көміртекті нанотүтікшелерді алу әдісі ретінде аргон немесе гелий негізінде электродты доға көмегімен графитті электродтарды ұнтақтауға негізделген. Наноматериалдар, нанотүтікшелер, фуллерендерді алуға арналған электрлі доғалы қондырғының сұлбасы 3.16-суретте көрсетілген.

500 сын. бағ. шамасында буфер газын (гелий және аргон) жану камерасында ұстау арқылы доғалық разряд пайда болады. Камера қабырғасы сумен суытылады. Электродтар арақашықтығы автоматты орнатылады және 1-2мм құрайды. Максималды нанотүтікше алу технологиясы келесідей параметрлермен орындалады: доға тоғы 65-75 А, қуат 20-22 В, электронды плазма температурасы 4000 К. Осындай параметрлерде графит бетінде анод буланып, сонымен қатар атомдар немесе көміртек булары камера ішіне енеді. Катодтағы булардың салдарынан немесе сумен салқындатылған камера қабырғасында көміртекті нанокұрылымдар түзіледі.

Процестің аяқталуына байланысты катодтың беткі қабатында диаметрі 11-12мм, қалыңдығы 1,0-1,5мм қатты тұнбада түзіледі. Тұнба ұзындығы 1-3мм, диаметрі 20-60 нм, құрамында 100-150 гексагональды нанобайланыстырғыштарды құрайды. Бұндай байланыстырғыштардың жіпшелері және нанотүтікшелер шимайланған тор секілді орналасады. Бұл торларда сонымен қатар көміртектің басқада бөлшектері кездеседі.



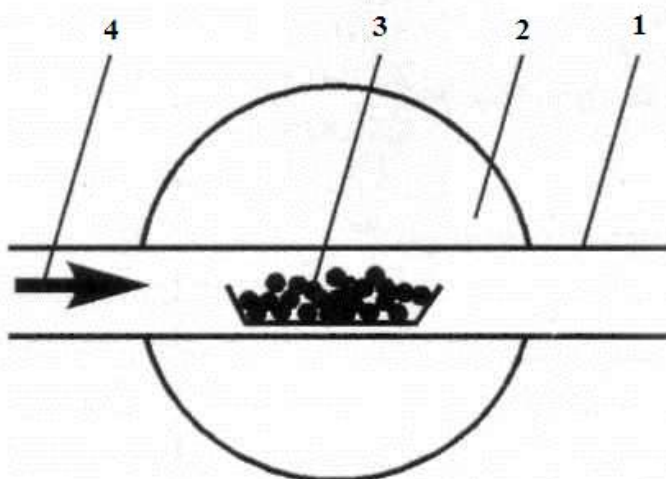
3.16-Сурет. Электрдоғалы әдіс арқылы нанотүтікше алу қондырғысының сұлбасы

Көміртекті тұнба полярлы емес еріткіштерде (этанол, толуол, дихлорэтан, бензол және т.б.) ультрадыбыстық өңдеуден өтеді. Дисперсирлеу нәтижесінде массасы 10 % нанотүтікшелерде тұтас нанобайланыстырғыштар

(C_{60} және C_{70}) алуға болады. Ерітіндіні күйеден бөліп алу үшін центрифугаға орналастырады. Өндеуден өткен тұнба құрамында нанотүтікшелер немесе нанобайланыстырғыштары бар ерітінді болып табылады.

Көміртектің каталитикалық ыдырау процесінде нанотүтікшелерді алу технологиясы маңызды бөлігін құрайды. (3.17-сурет).

Катализатор ретінде кварцты түтікшеде орналасқан (1) керамикалық тигельге (3) себілетін аз дисперсті металдық ұнтақ қолданылады. Түтікше температурасы 700-1000 °C пеште (2) орнатылған. Кварцты түтікше арқылы газ фазалы көміртек және буфер газы, масылы азот жіберіледі. Әдетте 1:10 қатынастағы ацетилен мен азот қоспасы қолданылады. Өндірістің ұзақтылығы бірнеше минуттан бірнеше сағатқа дейін созылуы мүмкін. Катализатор бетін ішкі диаметрі 10 нм және сыртқы диаметрі 100 нм құрайтын көп қабатты нанотүтікшелермен және көміртекті жіпшелермен қаптайды. Сонымен қатар көп қабатты графит қабықшасымен қапталған. Каталитикалық ұнтақ біртекті орта болмағандықтан біртекті нанотүтікше алуға мамандандырылмаған процесс болып табылады.



1 - кварцты түтікше; 2 - пеш; 3 - катализаторы бар тигель; 4 - буферлі газ ағыны.

3.17-Сурет. Химиялық тұндыру әдісі арқылы нанотүтікше алу қондырғысының сұлбасы

Көптеген зерттеулер нәтижесінен төмендегідей тиімді шешімдер қарастырылды: нанотүтікшелерді өсіретін табақша металдық катализатордың бөлшектерімен толтырылған кеуектілігі жоғары болуы тиіс. Егер кеуек өлшемі мен бөлшек өлшемі сәйкес келсе өсірілген нанотүтікшелердің өлшемі олардың өлшеміне сәйкес келеді. Егер кеуек тереңдігі мен олардың беттік қабаты тығыздығы жеткілікті болса, түтікшелер перпендикуляр бағытта өсіп біртектілік дәрежесі жоғары болып келеді.

Көптеген терең біртекті кеуектіліктерге ие табанша дайындау негізгі мақсат болып табылады. Катализатор ретінде темір, никель және кобальт қолданылады.

Фуллерендерді, нанотүтікшелерді тазарту мен хроматографиялық сепаратты технологиялардың жоғары мүмкіндіктеріне қарамастан жоғары дәрежелі фуллерендер алу мүмкін емес. Көптеген хроматографиялық қондырғылар сағатына бірнеше миллиграмм жетіспегесін өндірісте қолданылмайды. Әлемдік нарықта бір грамм фуллерендердің бағасы мыңдаған АҚШ долларын құрағандықтан көптеген ғылыми зертханаларда алу қиындық туғызып отыр.

Ғылыми және тәжірибелік жұмыс нәтижесінен наноматериалдарды алу мен тазалау процесстің даму салдарынан олардың сапасы жақсарып, практикалық қолдану саласында жаңа бағыт алуда [19].

3.2.3 Нанотүтікшелерді қолдану

Нанотүтікшелерді түрлендіру жаңа өнімдерді өндіруде ауқымды мүмкіншілікке ие. Композитті нанотүтікшелердің болашағы зор. Композиттер жоғары электрөткізгіштігінен, жылуөткізгіштігі және нанотүтікшелердің тұрақтылығынан қызығушылық туғызуда. Қазіргі таңда термопласт және термотұрақты полимер негізінде композиттер шығарылуда. Құрамына көміртекті нанотүтікшелерді енгізу полимерлердің функционалдық қасиеттерін арттырады. Авиация және космостық техника үшін жеңіл композиттерді қолдану аса маңызды.

Конструкциялық бағыт мақсатында полимер құрамына нанотүтікшелерді енгізу жаңа композиттер класын құрайды.

Мысалы, Виккерс бойынша 2% нанотүтікшені енгізгенде 3,5 есе ұлғаяды, 1% түтікше енгізгенде жылуөткізгіш коэффициенті еселенеді. 1% түтікше полистиролдың серпімділігін 42 есе және беріктілігі 25% артады.

Фотолюминисцентті және электролюминесцентті қасиеттері бар функционалды композиттерді жасау түтікшеге фотоактивті полимерлерді енгізу арқылы жүзеге асады.

Түтікшені түссіз полимерге енгізу, индий және қалайы оксидтерінен тұратын жалғыз түссіз композиттерді алмастыра алатын материалдарды алуға мүмкіндік береді. Жаңа материалдың жоғары технологиялық қасиеті иілгіштігімен ерекшеленеді. Сонымен қатар медицина саласында да композиттер сұранысқа ие.

Эпоксидті смола негізіндегі нанотүтікше енгізілген композиттердің қасиеттерін зерттеу нәтижесінде оның амортизациялық қасиеті смоланың өзінен 15 есе артатыны анықталды. Циклдегі сиілетін энергиясының жалпы мөлшерін анықтайтын "Жоғалту моделі" тұтқырлы-икемді әдеттегі полимерлердің мәніне қарағанда екі саты жоғары.

Көміртекті нанотүтікшелер енгізілген композиттен жасалынған автомобильдік тығыздағыш шеңберлер қасиеті жөнінен техникалық көміртектен асып түседі.

Көміртекті нанотүтікше енгізілген композиттерді жасау кезіндегі кейбір карама-қайшылық үрдістер атап өтілді: олардың беріктігі түтікшелерді параллель орналастырған кезде артатындығы, соныменқатар хаосты орналастырған кезде ғана қатар электрөткізгіштігінің мәні өте жоғары және барлық бағыт бойынша біртекті мәнге жетеді

Құрамында полимер мен түтікшелер бар композитті қабықшаны лазерлік абляция көмегін әр түрлі төсеніштерге енгізу әдістері ойластырылды. Таттанбаған болат бетіне электролитті никель мен түтікше енгізу арқылы оның коррозияға тұрақтылығын арттырады [19].

3.3 Фуллерендер

Алғаш 1985 ж фуллерендерді C_{60} және C_{70} графитті лазерлі буландыру арқылы масс-спектор өнімдерін алу барысында байқалған [5]. 1990 ж фуллерендерді алу үшін инертті ортада төменгі қысымда электр доға плазмасында графитті буландыру арқылы құрамында фуллерендер бар күйелер алу әдісі қолданылған. Доғалық әдіс фуллерендердің алынуының ұлғаюы мақсатында жетілдірілген.

Фуллерендер гекса және пентагональды көміртек ұяшықтардан құралған (C_{2n} , $n \geq 15$), әр ұяшық 60 немесе оданда көп көміртек атомдарынан тұратын 3D күрделі формасын құрайды. Фуллерендер деп аталатын молекулалық топтан басқада C_{70} , C_{76} , C_{84} және т. б. үш өлшемді көміртек молекулаларын құрайды. Бұл молекулалардың ішінен ең көп кездесетіні 20 гексагоннан 12 пентагоннан тұратын C_{60} фуллерені [6]. C_{60} фуллерен радиусы 0,367 нм құрайтын сфералық кристалдық молекула, алмаз және графиттен кейінгі көміртегінің үшінші аллотропиялық модификациясы (3.18а сурет).

Ұнтақ және қабықша фуллерендердің кристалдық құрылымдарын зерттей отырып, төмен температурада C_{60} кристаллы келесідей фазаларға ие: ҚОК (границиентерленген кубтың) қарапайым ұяшық параметрі $a=14,26 \text{ \AA}$, ГТҚ - (гексаональді тығыз қапталған) параметрлермен $a=10,03 \text{ \AA}$ және $c=7,62 \text{ \AA}$; кубтың параметрі $a=12,08 \text{ \AA}$. ҚОК - торлары бастапқы кристаллизациялар үшін, термоөңдеу ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ қыздыру) ГТҚ - фазасының пайда болуына әкеледі. C_{70} кристалдық фуллерен келесідей модификациямен кездеседі: ҚОК - параметрі $4,89 \text{ \AA}$ және ГТҚ - параметрі $a=10,53 \text{ \AA}$ және $c=17,24 \text{ \AA}$.

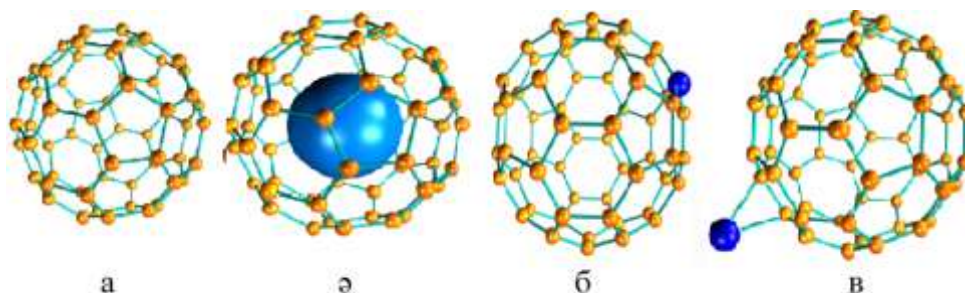
Көміртектің барлық атомдары кристаллографиялық эквиваленттер жағдайында орналасқан - бір бесбұрыштық және екі алтыбұрыштың ұшында. C_{60} молекуласының диаметрі 0,71 нм, жоғары бөлігінің диаметрі 0,5нм, бесбұрыштағы C-C байланысының ұзындығы 0,1434 нм, алтыбұрыштыда - 0,1386 нм және 0,1434 нм.

C_{70} фуллерені C_{60} қарағанда электродоға әдісі 5-6 есе аз түзіледі. Пішіні эллипсоидқа жақын келеді, ось размері 0,788нм және 0,682 нм құрайды. C_{70} фуллеренінде көміртек атомының бес типі кездеседі. C-C байланысы 0,138-0,46 нм құрайды.

C_{70} фуллерені C_{60} қарағанда өте төмен симметрияға ие. Бөлме температурасында C_{70} фуллерені гексагональді құрылым түзеді, фуллерен

молекулалары 10^{12} жиілікпен айналады. Төмен температурада тор ҚОК карапайым кубтық торға өтеді (20).

Фуллерен қосылыстарының эндофуллерен гетерофуллерен және экзофуллерен секілді түрлері белгілі.



а – фуллерен C_{60} , ә – эндофуллерен, б – гетерофуллерен, в – экзофуллерен

3.18-Сурет. Фуллеренді қосылыстардың құрылымы [20].

Эндофуллерендер $M_m@C_n$ - басқа химиялық элементтердің (M) m атомдары фуллерен C_n молекуласының ішінде орналасқан фуллерен молекулалары, мұндағы $m \geq 1$ (сурет 3.18г). Суда еритін экзофуллерендер молекулалары күрделі құрылымға ие.

Фуллерен құрылымының бірегейлігі физикалық және химиялық қасиеті практикалық қолданыста жоғары дәрежеге ие. Фуллерендер қасиеті бойынша графиттерге жақын келгендіктен термотұрақтылығы жоғары, электрофизикалық сипаттамасы және антифрикциондық қасиетке ие. Фуллерен молекуласының спецификалық құрылымы химиялық (биохимиялық) білім саласында із қалдырған гетератомды қосылыстар.

Қазіргі таңда модификацияланған фуллерендерді қолдануда, яғни жаңа материалдар алуға қолданылатын функционалды топтар алу басты мәселе болып отыр. Дамыған мемлекеттерде көптеген фуллерендерді жартылай өткізгіш техникада және фотодиод ретінде наноэлектроникада, транзистор және күн батареяларында қолдану саласында патенттер саны артуда.

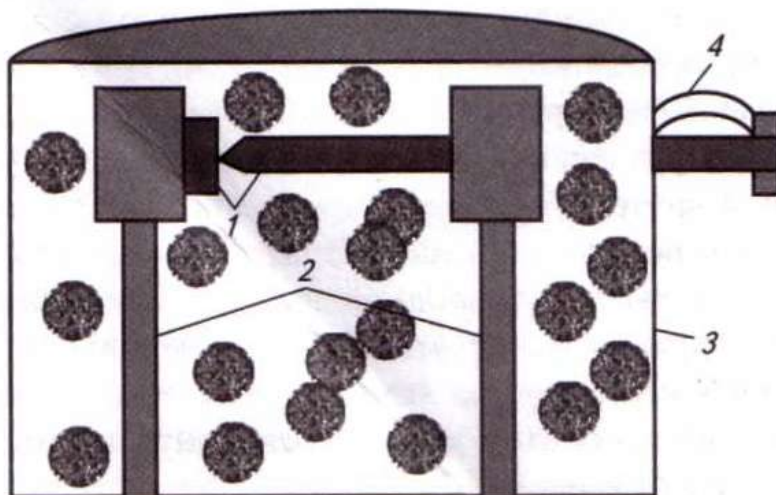
C_{60} фуллерен электрондарға акцептор ретінде зарядтарды тасымалдайтын жоғары электртерістік қасиетке ие. Акцептор ретінде қолданылатын фуллерен негізіндегі диодтар фотоактивті донормен ковалентті байланысып, сәуле әсерінен электронды фотоиндуцирлеуге өтеді. Сәуле жұтылудың жоғары дәрежесі және зарядтарды бөлу, күн сәуле батареялары жұмысының негізі болып табылады. Болашақта фуллерендердің бұл қасиеті энергияның фотоөңделуі, фотоөткізгіш құру мақсатында қолданылуы мүмкін. Барлық тұжырымдар экономикалық тұрғыдан қарағанда іске асырылуы мүмкін деген шешімге келіп отыр [20].

3.3.1 Фуллерендерді алу технологиясы

Қазіргі таңда фуллерендерді алу әдісінің екі түрі белгілі: көміртектерді пиролиздеу және графитті сублимациялау. Фуллерендерді алудың тиімді әдісі ретінде графитті термиялық ыдырауы болып табылады. Сонымен қатар, графитті буландырумен бірге бензол немесе басқа органикалық заттардың жануы кезінде, полимерлердің абляциясы кезінде, көміртек қосылыстары мен күйеден, кластерлерді буландыру кезінде фуллерендер түзіледі. Фуллерен өндірісінде алғаш рет патент 1997 ж. В. Кретчлерге беріліп фуллерендік доға деп аталды.

Фуллерендерді алу қондырғысы қарапайым келеді және 3.19-суретте көрсетілген.

10-20 В қуатты, 100-200 А күш, 60 Гц жиелік тоқты графит электроды (1) арқылы өткенде графит ұнтақталады. (4) пружинаны реттеу арқылы қысым графитке емес доғаға өтетінін байқауға болады. 100-150 мм. сын. бағ. қысыммен гелийді камераға толтырады. Бұл қондырғыда графиттің булану тиімділігі 10 г/В жетеді. Сонымен қатар сумен салқындатылған мыс корпусы (3) күйемен толығыады. Алынған ұнтақты бірнеше уақыт қайнатылған толуолда ұстаса кара-қоңыр сұйықтыққа айналады. Сұйықтықты буландырғанда аз дисперсті ұнтақ түзеді. Ұнтақ массасының 10% графитті күйені құрайды. Ұнтақтың 10% фуллерендер, соның ішінде C_{60} фуллерені 90 % жуық, C_{70} 10% құрайды.



1-графитті электродтар; 2- суытылған мыс; 3- мысты корпус;
4- серпіндер

3.19-сурет. Фуллерендерді алуға арналған қондырғы сұлбасы [19]

Көрсетілген фуллерендерді алу әдістерінде гелий буфер газының қызметін атқарады. Сонымен қатар, гелий атомы көміртек атомдарының қосылу кезінде энергияны өзіне сіңіреді. Гелийдің оптималды қысымы 100 мм. сын. бағ. құрайды.

Фуллерен синтезі көміртекті сұйық кластердің түзілуінің бастапқы сатысы. Кристалданған фуллерендер бос атомдар мен микрокластерлер түзеді. Сонымен қатар, фуллерендерді түзілу әдісінің бірі көміртекті кластерлерді жандыру болып табылады.

Таза C_{60} фуллерен алу үшін электр доғаны разрядты қондырғы қолдансада жеткілікті. Фуллерендерді синтездеу үшін сұйық хроматография негізіндегі қиын және бағалы экстракция процесін талап етеді. Соның нәтижесінде тек бөліп алмай, сонымен бірге аз кездесетін C_{70} , C_{84} , C_{90} және C_{94} фуллерендері C_{60} қатар бірге өсіріп алу мүмкіндігі бар.

Мысал ретінде электрлік доға көмегімен графитті электродты термиялық буландыру кезіндегі көмір конденсатын қарастыруға болады. Таза C_{60} фуллерен 95:5 қатынастағы гексан және толуол қоспасымен шайылады. Ерітіндідегі толуолды 50% дейін көбейту таза C_{70} фуллерен алуға мүмкіндік туғызады. Толуолдың концентрациясын көбейту нәтижесінде сары түсті таза C_{76} , C_{84} , C_{90} және C_{94} фуллерендер түзілгенін көруге болады. Бірінші фракцияны 95:5 қатынастағы гексан мен толуол қоспасы C_{70} молекуласының еруіне әкеледі. Қалған сары түсті конденсат C_{76} молекуласынан тұрады. Ерімеген қалған 100-250 көміртек атомынан тұратын фуллерендерді 1,2,4-трихлорбензол көмегімен өңдейді. Аталған әдістер 200 гр/с дейін фуллерендерді алуға мүмкіншілік береді [19].

3.3.2 Фуллерендерді қолдану аясы

Зерттеулер нәтижесінде фуллерендерді әртүрлі салада, мысалы, көптеген энергетика өндіріс орындарында тоқ көзері, жоғарғы өткізгіштер, жанармайға арналған қоспалар, өндіріс өнімдерінде (оптикалық, магниттік, фотоэлектрлік және изоляциялық өнімдер, тонерлер, композиттер, мембраналар), биологияда, медицинада кең қолданыста.

Фуллерендер жақпа композиттері ретінде, фармацевтикалық және косметикалық өнімдер (бет терісіне арналған кремдер мен күйген жерлерді өңдейтін мазь, сонымен қатар боулингке арналған шарларды дайындауда) ретінде де қолданылады.

Фуллерендер катализ саласында 3 түрі қолданылады:

- активті компоненттер түрінде,
- гомогенді катализде лигандтар түрінде,
- гетерогенді катализде тасымалдаушы түрінде.

Бөлме температурасында және 15-25 ГПа фуллериттер алмазға айналады (100% шығымда), бірақ алмаз ұнтақ түрінде 2-100 нм мөлшерде болады.

Фуллерендер полимерлер өндірісінде, иілген фотодиодтар, күн батареяларында, полимерлік шыныларды жасауда пайдаланады.

Фуллерендерді медицинада Альцгеймер және Паркинсон ауруларын, атеросклероз ауруларын емдеуде және белоктарды модифицирлеуде қолданылады. C_{60} молекуласының диаметрі стероидты гармон және белоктың альфа-спиральдардың диаметрі шамалас, сондықтан фуллерендер ферменттер мен рецепторлардың лигандаларына сәйкес болып табылады.

C_{60} фуллерен өзін витамин Е ден 10-100 есе пайдалы антиоксидант ретінде көрсетеді. Эффе́ктивті антиоксидант ретінде қолданбалы фуллеренді трималон қышқылы тірі организмде және қолдап істемеген ортада көрсетеді.

Қолданбалы фуллерендердің термиялық қолданысынан бор екендігі туралы белгілі болды, мысалы, вирусқа қарсы зат ретінде, раққа қарсы препарат «фулле́вир» атты СПИД-ке қарсы емдік дәрі ретінде қолданылады. Сонымен қатар, «килле́вира» және «ацикло́вира» дәрілері белгілі.

Кейбір қолданбалы C_{60} фуллерен ерітінділерінің оптикалық қасиеттерінің түзулігі, сонымен қатар фуллерен негізіндегі шынылар оптикалық фильтрлер жасауда қолданылады.

Фуллерендер мен композиттер сол қасиеті негізінде суперконденсаторлар электродтарын жасауда, иілгіш күн батареяларында электрон акцепторлар полимер қабықшасы негізінде, рентген сәулелерінің фотодетекторлары, жану элементтерінде катализатор тасымалдаушы ретінде пайдаланылады.

Полимер негізіндегі композитті фуллерендерді фотодетектор мен транзистор жасауда, электромагнитті шашыраудан қорғаныс ретінде, коррозияға қарсы жабындыларда қолданылады.

Эндофуллерендер ЯМР- спектроскопия әдісімен тірі организмдердің биологиялық процеттерін зерттеуде белгілер ретінде қолданылады.

Фуллерендер жаңа материалдар жасауда құрылымдық элемент ретінде қолданылуы мүмкін, соның ішінде, жоғары тығыздықты ақпарат жасауда, лазерлердің, фотоқабықшалардың, люминофорлардың, магнитті дискілердің, компьютерлердің қасиеттерін жақсартуда және экологиялық таза ток көздерін жасауда қолданылады. Фуллерендердің активтілігі кристалл өндірілуде қолданылады.

Ғылыми зерттеулер нәтижелерінен C_{60} және C_{70} фуллерендерін қосу арқылы органикалық донор арасында зарядтар тасымалдану негізінде сұйық кристаллды құрылымдардың өздігінен құрылу процесі зерттелді. Сұйық кристалл негізіндегі ұяшықтарды ауыстыру уақытын қысқартылуын зерттеу нәтижесі болып саналды [19].

3.4 Нанотехнологияны көміртекті талшықтар мен олардың негізіндегі өнімдерді өндіруге қолдану

Көміртекті талшық (көміртекті талшық, КТ) - 92-99,99 % көміртегіден тұратын және нанокұрылымды серпімділік модулі мен беріктік мәні жоғары органикалық материал.

Қазіргі таңда композиттерді толықтырғыш ретінде қолданылатын көміртекті талшықтарды кеңінен нәтижесі арқылы отандық перспективті конструкционды материалдардан жасалған бұйымдарға қолданылады.

Ұзақ уақыттық перспективада қызығушылық туғызатын және меңгерілетін көмірталшықтары композиттердің негізіндегі қолданудың кең практикалық мақсаттарында қолданылатын төрт негізгі көміртекті талшықтардың түрі бар:

- 1) полимерлі матрицалы композит (көмірпластиктер);
- 2) көміртек - көміртекті композиттер;
- 3) металл матрицалы композиттер;
- 4) керамикалық матрицалы композит.

Осылайша, едәуір кең потенциалды нарықта көміртекпластиктері (полимерлі матрицалы композит) алып жатыр, себебі дайындау кезіндегі салыстырмалы түрдегі қарапайымдылығы мен жоғарғы физика-химиялық сипаттамаларына байланысты.

Көмір-көміртекті композиттер өз орнын арнайы мамандандырылған салада қолданылуда ең төменгі орынды алады, атап айтқанда қажетті технологияларда (мысалы, тежегіш дискілер).

Металл матрицалы композиттер әуе өндірісінде, ал керамикалық матрицалы композиттер жоғары температуралық жағдайларда қолданылады [19].

3.2 кесте

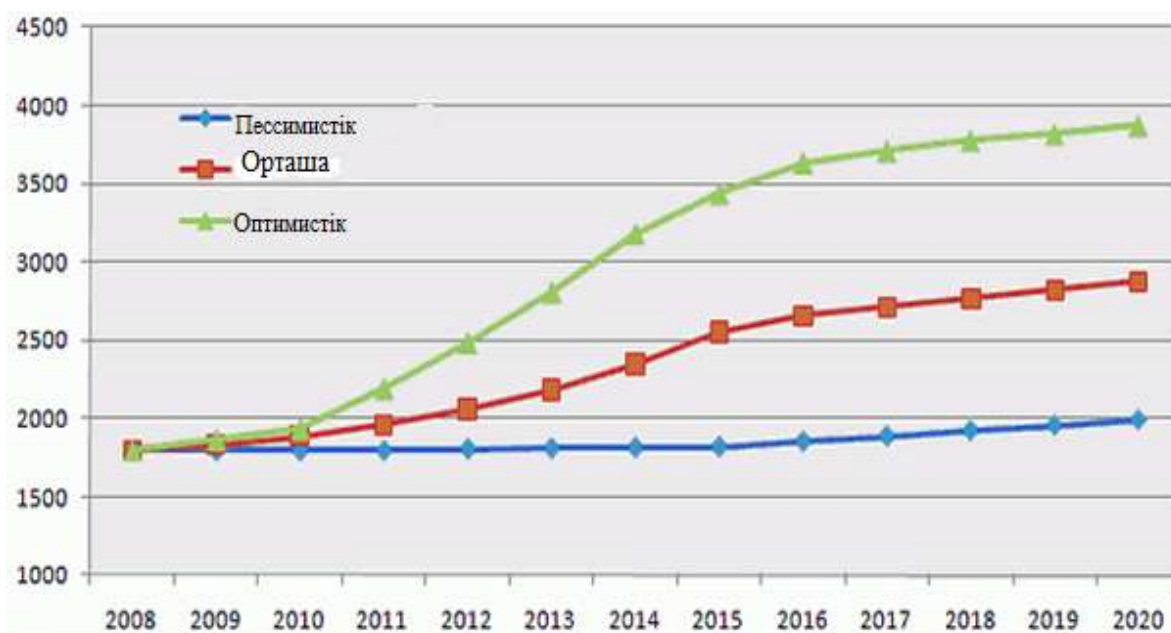
Композиттердің салыстырмалы сипаттамалары

	Көміртек талшықты композит түрлері			
	Полимерлі матрицалы (көмірпластик)	Көмір-көміртекті композиттер	Металлдық матрицалы	Керамикалық матрицалы
Беріктік, ГПа	0,9-3,5 ГПа	■ ■ □	■ □ □	■ ■ □
Серпімділік модулы	■ ■ ■	■ ■ □	■ ■ □	■ □ □
Технологиялық ақау	■ ■ □	■ ■ ■	■ □ □	□ □ □
Технология қарапайымдылығы	■ ■ ■	■ □ □	□ □ □	□ □ □
Хемо және термотұрақтылық	■ □ □	■ ■ □	■ □ □	■ ■ □
Нарықтық тұтыну көлемі	■ ■ ■	■ ■ □	■ □ □	■ □ □

3.4.1 Көміртекті талшықтардың әлемдік нарығы

Зерттеу нәтижесі бойынша әлемдік нарықтағы көміртек талшықтарының дамуының мүмкін болатын үш сценарий белгіленді (сурет 3.20).

Оптимистік сценарий бойынша ғаламдық экономикалық дағдарыс бойынша көміртек талшық нарығының өсу қарқыны 10 % дейін төмендейді (немесе ағымдағы өсу қарқыны 15 % - сақталуы мүмкін). Кейін әлемдік нарық экономикасының қалыпқа келуі талшықты өндірістің өсу қарқынын бір жылда 20-25 % көтерілуіне әкеледі. Алайда ақшамен өрнектелген бағаның төмен түсімен - 10-15 % төмен болады. Негізгі нарықтың даму көзі: 1) КТ сұранысының өсуі (оның ішінде сәйкес талаптар мен нормативтер); 2) технологиялардың дамуы мен жетілуі; 3) көміртек талшығының бағасының түсуі.



3.20-Сурет. Әлемдік нарықтағы көміртекті талшықтар (млн. АҚШ доллары)

Ұстамдылық сценарий 2009-2010 жж кейін 5 % қарқынның төмендеуі нарық көлемін бір қалыпты түсіреді. Орташа алғанда 2013-2015 жж есеппен нақты өндірістің дамуының қарқыны 10-15 % құрап, ал ақшалай өрнектегенде бағаның төмендеуіне байланысты нарық өнімдерінің бағасы 5-10 %-ға өседі. Дамуға қажетті негізгі факторларға, стратегиялық маңызды бөліктеріне қолдаулар көрсетіліп, қорғаныс-өндірістік кешенге қажетті инновациялық бағыттарды дамытып, біртіндеп сұранысты өсіреді.

Пессимистік сценарий бірінші кезекте әлемдік экономикадағы дағдарыс ғылым саласына қатты әсер етуіндегі болжамдарға негізделеді. Бұл жағдайда жақын арадағы екі жылдықта нарықтың дамуы қарқыны 2-3 % деңгейінде болса, ары қарайғы өсу «инфляцияға» сәйкес сипат алып жылына 5-6 % құрайды. Алайда мамандар пессимистік сценарийдің ұзақ уақыт бойы төменгі деңгейде болу ықтималдығы туралы баға беріп жатыр.

Зерттеулер нәтижесі бойынша көміртекті талшық өндіріс саласын мақсатты түрде қолданыс аясын кеңейту өндірісте жоғарғы жұмыс істей

алатын сипатындағы қондырғыларды жасау, соның ішінде машина жасау өндірісі (мысалы, автокөлік салмағын айтарлықтай жеңілдету үшін). Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері көміртекті талшықтарды медициналық тауарларды (емдік майлықтар, мүгедек арбасы) өндіруге мақсатты түрде пайдалануға, спорт тауарлары мен қолайлы тауарларды жасау, еркін салаларда жер картасындағы қолданылу айқын дәлел болып табылады. Зерттеулердің нәтижелері көміртекті талшықтардың өндіріс көлемін айтарлықтай өсіру мен оның сапасын арттыру үшін түйінді технологиялық мәселелерді шешу үшін кешенді іс-шаралар қажет екендігін айқындады. Негізгі күштер көміртекті талшықтардың беріктігін жоғарлатуға, олардың өндірісіндегі өзіндік құндарының төмендеуі мен көміртек талшықтары негізіндегі композиттердің сапасының жоғарылауына шоғырландыру керек.

Нанотехнология саласында үздік мектептердің бірі М. Эндо болды. 2010 жылы экзотикалық көміртекті материалдар бойынша Халықаралық ғылыми орталық құрылып, орталықта танымал ғалымдардың назары аударылып М. Торонос, П. Аджаян, К. Конекко, Т. Нургучи еңбек етті. Орталықта қолданбалы аспектілері бар көміртекті нанотүтікшелер, графендер, кеуекті көміртектер мен наноталшықтар синтездеуге қажетті, сенсорлар дайындау кезіндегі, отындық элементтерге, гибридті наноматериалдарға, аса берік керамикалар мен пластикалық наноккомпозиттерді алуға арналған іргелі зерттеулер жүргізіледі. 2010 жылы профессор М.Эндо әл-Фараби атындағы ҚазҰУ дәріс оқыды. Қазіргі таңда біз көміртекті наноматериалдар бойынша бірлескен жобалар жасалып жатыр.

Нанотехнология саласындағы Ю.Д.Третьяков (М.В.Ломоносов атындағы ММУ), Н.Г. Михайловский (Назарбаев Университеті), Л.М. Маноча (Индия), Г.Паома (АҚШ), З.Р. Исмагилов (Ресей), М.Френклах (АҚШ) ғалымдарының еңбектерін атап өткен жөн [20].

3.4.3 Көміртекті талшықтардың құрылымы

Көміртекті талшықтар өте жоғары серпімділік модуліне және беріктігіне ие, сонымен қатар химиялық және термиялық тұрақтылық, сызықтық термиялық ұлғаю коэффициентінің төмен қасиетіне ие, арнайы трибологиялық қасиеттері, басқа типтердегі талшықтармен салыстырғандағы жылу және электрөткізгіштік пен бірқатар басқа да құнды қасиеттерге ие.

Көміртекті талшықтардың негізгі ерекшелігі болып әр түрлі реагенттерге деген химиялық тұрақтылығы болып табылады. Ол талшықтар құрылымындағы ерекшеліктердің және шикізаттар мен енгізілген химиялық элементтерді термоөңдеу кезіндегі температураға тәуелді.

Көміртекті талшықтарды көптеген полимерлі талшықтардан алу мүмкіншіліктері кездеседі. Технология жағынан және экономикалық параметрлері бойынша ең тиімдісі полиакрилонитрилді, гидратцеллюлозды (визкозды) және есілген талшықтар. Сонымен қатар көміртекті талшықтарды есілгеннен өндіру 5-10 есе арзан болады.

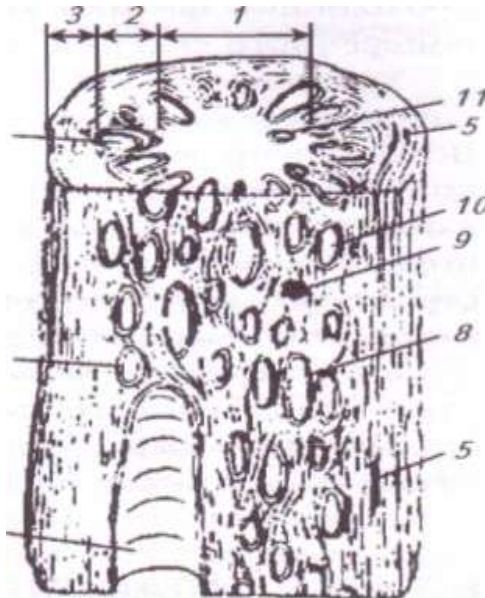
Көміртекті талшықтарды өндіру технологиясы бойынша бірінші бастапқы талшықты 200-300 °С дейін қыздырады, сонымен қатар осы кезде олардың кей жерлерінде тотығулар жүреді. Кейін талшықтарды өте жоғарытемпературалық қыздыруға жіберу арқылы, және режимдік тәуелділік арқылы карбонизделген немесе графиттелген талшықтар алынады.

Графиттелген талшықтың құрылымы негізінен бастапқы талшықтың бастапқы молекулалық құрылымдарына бойынша анықталады. Құрылымдарды жетілдіру көміртекті талшықтардың беріктігін қамтамасыз ететін факторлардың бірі болып табылады. Ең негізгі мағыналарына олардың ақаулары полимерлік талшықтардан өтуіндегі және олардың термоөңдеулерде пайда болуында жатыр.

Көміртекті талшықтардың құрылымдық моделінен турбостратты құрылымының бар екені анықталды. Турбостартты құрылымдар гексогоналды жазық (қабаттар) паралельді орналасып, бірақ перпендикуляр бағытындағы жазықтықтарда ретсіз орналасқан. Талшықтар остеріне паралель орналасқан базистік жазықтықтар таспалар түзетін микрофибрилдерден тұрады. Турбостатты көміртек кристаллиттер еп аталатын микрофибрилада (микроталшықтар) құрылған. Турбостартты көміртектер құрамында бума паралель турбостарттық (оларды кристаллиттер деп атайды) жазықтықтардан тұратын микрофибрилдерді түзеді. 900-2500 °С температурада өңделген көміртекті талшықтаркристаллиттерінің, орташа диаметрі 2-20 нм, биіктігі 1-12 нм, кристаллиттегі көршілес жазықтықтардың ара қашықтығы 0,32-0,339 нм болады. Микрофибриланың орташа диаметрі 5-10 нм.

Талшықтардың әр түрлі тип құрылымдарының интерпретациясы үшін қолданылатын көміртекті талшықтың құрылымдық үлгісі ұсынылған (сурет 3.21).

Көміртекті талшықтардың морфологиясының ерекшеліктеріне талшықтар жазықтығының біртекті қиылысуында. Микрофибрилдердің белгілі бір мөлшері екінші ретгі молекулалық фибрилдерді (талшықтар) түзеді. Микрофибрилдердің арасында орналасқан ине түріндегі микрокеуектер талшықтар бойымен бағдарланады. Олардың ұзындығы 20-30 нм, радиусы 0,29-0,68 нм. Фибриллалар арасында әлдеқайда үлкен кеуектер орналасқан. Көміртекті талшықтың көлденең қимасының құрылымында кристаллиттердің басым бөлігі талшықтардың бойымен бағдарланған, және өзегіндегі кристаллиттер кездейсоқ бағдарлар бойынша орналасқанда беттік қабат бөлінеді. Өзегінде кеуектер, микро- және макро ақаулар болады. Сыртқы күштер әсер еткен кездегі кернеулер шоғырланатын әдеттегі басым көпшілік ақауларға талшықтардың механикалық қасиеттерінің төмендеуіне негізделген жарықшалар, жат қосылыстар, өскіндер жатады. Сонымен қатар ақаулардың орналасуы да өте маңызды. Талшықтарды беттік активациясы төмендеуі кезіндегі беттік ақаулар қауіпті болады. Ал қауіпсізденуіне, мысалы созылу кезінде талшық өстері бойымен бағдарланған жарықшалар.



1 - ядро; 2- радиалды бағдарланған аралық қабат, 3 - қабат;
 4 - жоғары концентрациялық кернеулі аймағы; 5 - жарықша; 6 - қосылыстар мен жиектердегі ламелярлы қабаттар; 7 - үлкен жиектер; 8 - радиальді орналасқан негізгі құрылымдар; 9 - ыстыққа төзімді қосылыстар; 10 - ұсақкристаллдық құрылымға ие аймақтар; 11 - үлкен емес кеуектер

3.21-Сурет. Көміртекті талшықтың құрылымдық үлгісі [19]

Көміртекті талшықтардың беттік ауданы көлденең қимасы бойынша кесілген талшықты сияқты әр түрлі болып келеді. Өрілгенадан алынған талшықтар беттік қабатының тегістігімен ерекшеленеді. Химиялық талшықтан алынған көміртекті талшықтың беттік қабаты тегіс келмейді. Бұндай талшықтар өздеріне тән морфологиялық ерекшелігі фибриллярлы құрылымымен түсіндіріледі. Осы құрылым элементі, бірақ өзгертілген пішінде көміртекті талшықтарда сақталады. Сол себептен де бұндай талшықтардың құндылығы жоғары. Шикізаттың басқа түрінен алынған көміртекті талшықтар, изотропты және құрылымы жағынын әйнек талшықтары секілді келеді [19].

3.4.3 Көміртекті талшықтардың классификациясы

Көміртегі талшықтары классификациясын соңғы термоөндеу температурасы бойынша жіктеуге болады. Бұл температураны органикалық шикізат термолизі арқылы талшықтарды дайындау арқылы анықталады.

Төменгі температурада талшықтарды өндіру процесі барысында, содан кейін өнімді көміртек талшықтарымен терең байытуда көп немесе аз дәрежеде көміртегі талшықтары қалыптасады. Температура одан әрі ұлғайту кезінде кездейсоқ кристалдану фазасында жүреді және кейбір жағдайларда графиттену түзіледі. Осыған байланысты, көміртегі талшықтар үш сыныққа бөлінеді:

1) Ішінара, (тастайтын, пиролиз) көміртекті, термоөңдеу температурасы 500 °С, 90 % дейінгі көміртегі құрамы массалық үлесі бойынша

2) 800-1500 °С температурасы термоөңдеуде көміртектелген, көміртек құрамы салмағы бойынша 91-98 %

3) 1500 °С жоғары температурада графиттелген, салмағы бойынша 99 % астам көміртегі құрамымен.

Барлық талшықты көміртек талшықтар екі негізгі топқа бөлуге болады; Көміртекті және графит:

Көміртегі талшықтарының бірдей соңғы температурада өңдеу кезінде құрылымдық тәртібі мен қасиеттері жағынан бүкіл ауқымы үшін айтарлықтай өзгеріп отыруы мүмкін. Көміртегі талшықтары бастапқы даму кезеңінде шығару сатыларында, көміртегі, сутегі және оттегінен басқа элементтер айтарлықтай құрылымы мөлшерде болған жоқ. Талшықтарының айналасындағы материалдардың ауқымы арасындағы айырмашылық соңғы термоөңдеу температурасын таңдау негізінен қамтамасыз етілді. Арнайы өнімдер көміртегі, сутегі және оттегі қатынасымен ерекшеленді. Ғылыми-зерттеу және өндірістік технологияларды дамытуда және қазіргі заманғы технологиялар мен *жоғары берікті* және *жоғары модульді* көміртегі талшықтар үшін маңызды болып табылатын жеке тобы алынды.

Осыған байланысты, олардың классификациясы физикалық және механикалық қасиеттері негізінде, ұсынылды

Кесте 3.3.

Көміртек талшықтарын физикалық және механикалық қасиеттері негізінде жіктеу [19]

Классификациялы атауы	Үзілуге беріктігі, МПа	Янг модулі, ГПа
Жоғарғы беріктігі	3000-7000	200-300
Жоғарғы модулі	2000-3000	350-700
Төменгі модулі	500-1000	30-50
Орташа беріктігі	1000-2000	50-150

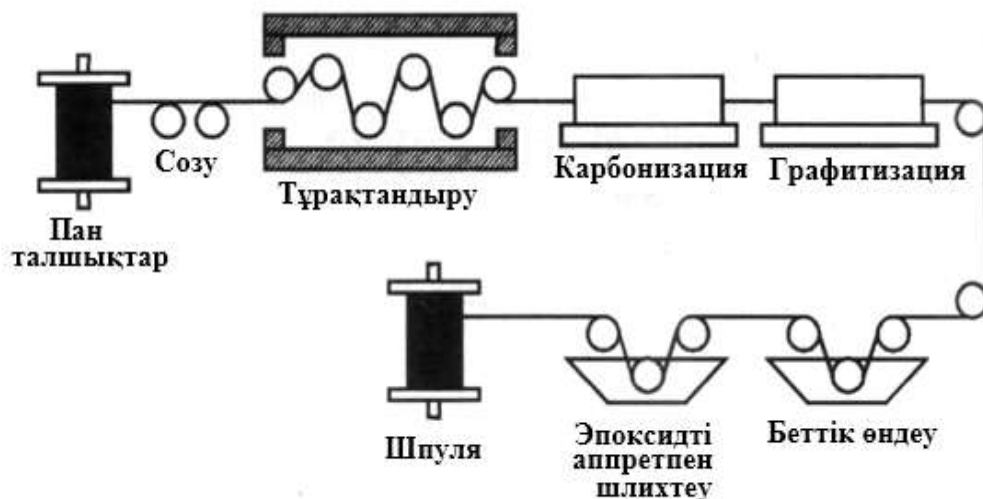
3.4.4 Полиакрилонитрил көміртек талшықтар

Полиакрилонитрил дегеніміз көміртегі қаңқалы көміртек-азот полярлық бүйірлік топты молекуласы сызықтық полимер болып табылады. Бұл материал ыдыраусыз балқымайды, сондықтан да олардан талшықтарды тек ерітіндіден жасау әдісі арқылы ғана алуға болады.

Полиакрилонитрильді көміртегі талшықтарынан қайта өңдеу технологиялық процесі мынадай кезеңдерді қамтиды. (Сурет 3.22)

- полиакрилонитриль талшығы бастапқы қалпында;
- алдын ала созылу;
- созылудың алдында 220 °С температурада ауада тұрақтандыру;
- инертті атмосферада 1500 °С кезінде карбонизация;

- инертті атмосферада 3000 °С температурада графитизация



3.22-Сурет. Полиакрилонитрилдан көміртегі талшықтарының өндіру сызбасы [19]

Айналмалы ерітінді алудың екі негізгі әдісі бар. Бірінші әдіс еріткіштерде полиакрилонитрил полимерлеуден тұрады, нәтижесінде алынған полимер айналмалы шешім қалыптастырады. Екінші әдісте, полимер ерітіндісімен иірімді ерітінді дайындады.

Бұл әдіспен қалыптау процесі кезінде полимер ерітіндісі және ваннаға фильтр арқылы сүзіп алынып талшықтарды қалыптастыруды қамтиды. Содан кейін талшықтар жуылып, тазартылып, созылып кептіріледі. Полиакрилонитрил талшықтарды бастапқы иіруде, иірімді ерітінді қоспасысыз болғанда, қоспа бөлшектері алынып тасталған жағдайда, салыстырмалы түрде қарапайым полиакрилонды талшыққа қарағанда екі есе мықты көміртегі талшықтарын береді. Полиакрилонитрил талшықтардың тұрақталған пиролизде және оның сәйкесінше карбонизациясы қажетті қасиеттері бар көміртегі талшықты алуға әкеледі. Тұрақтандырылған пиролиз талшықтары және сәйкесінше карбонизациясы қажетті қасиеттері бар көміртегі талшықты береді. Полиакрилонитрил пиролиз кезінде 400-600° С аспайтын температурада жазық құрылымы графит типтес жазық құрылымды талшықтар қалыптастыру басталады. Бұл кадамда, талшықты сусыздандыру ұшырайды. Жалпақ таспа құрылымында циклизацияланған құрғақ полиакрилонитрил молекулалары азот атомдарының жанында сақталады. Азот 600 °С тан жоғары температурада жылыту кезінде гетероциклдерде оңай жарылады. Қалған бос байланыстар бірігіп тұйықталады, графит типтес ұзын жалпақтық түзеді, өсе келе, нәтижесінде толқынды лента іспеттес құрылымды құбырлы көміртегі пайда болады. Бұл құрылым фибриллярлық (талшықты) қаңқасы құрылымында ыдырамайды.

Үздіксіз жылу температурасын ұлғайтқанда, талшықтар серпімділік модулі 2600 °С дейін температурасы артуына байланысты өседі. 1000-1500 °С интервалы диапазонында карбонизациясы бар элементтер, көміртегін

қоспағанда барлығына дерлік элементтер жойылады. полиакрилонитрил талшығының тығыздығы 1.2 г/см^3 кезінде / алынатын көміртегі талшықтарының тығыздығы ауқымын $1,7-2,1 \text{ г/см}^3$ болуы мүмкін.

3.4.5 Гидратцеллюлозды көміртекті талшықтары [19] (керекпа?)

Бірінші гидратцеллюлоза талшықтарын, Эдисон 1880 жылы шамды қыздыру арқылы органикалық талшықтарын көміртегіге айналдыру арқылы қолданды. Гидратцеллюлозды талшықты алудағы негізгі табиғатта полимерде ең көп кездесетіні, ағаш целлюлозасы болып табылады. Гидратцеллюлоза целлюлоза құрылымында табиғи целлюлозаны химиялық өңдеу арқылы дайындаған өзгерістердің бірі болып табылады. Гидратцеллюлоза вискозы мысты-аммиакты талшықтар құрамына кіреді, сондықтан да *гидратцеллюлозды* деп аталады. Олардың айырмашылығы иіру ерітіндісін алу әдісі болып табылады. Целлюлоза сутегімен берік молекулалық байланыс энергия бөлінуін қамтамасыз етеді. Сондықтан да, целлюлозаны алу үшін активті химиялық реагентті пайдалануды қажет етеді. Вискоздық әдіс арқылы алынатын табиғи целлюлоздардағы вискозды талшықтар кеңінен қолданысқа ие.

Вискоза NaOH су ерітіндісінде целлюлоза ксантоген ерітіндісін береді. Көміртегі талшықтарын целлюлоза гидратынан технологиялық процеспен алу өндірісі үш кезеңнен тұрады:

- 1) төмен температуралық тұрақтандырудағы термоөңдеу;
- 2) $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ болғандағы карбонизация;
- 3) графитизационды созу $2800-3000 \text{ }^\circ\text{C}$ болғанда.

Бастапқы талшықтың төмендеуі және шығыңқы көлденең қимасының күрделі профилі болуы мүмкін, жақсы қасиеттері бар көміртекті талшықты алудың одан қиын болуы. Сондықтан, шикізат ретінде көміртегі талшықтарын алу үшін гидратцеллюлозды талшық таңдауда жақын тұрған және домалақ пішіндер қолданылады, алғашында бастапқы талшықты ерітіндіде органикалық қоспаларды шектеп кептіріп жояды да, содан кейін, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ - тан төмен болмаған температурада ылғалдылығын ұзақ кептіріп жояды. температурада $230 \text{ }^\circ\text{C}$ - тан жоғары кезде талшықтардың тотығуы жиі жүзеге асырылады. Температура $350-400 \text{ }^\circ\text{C}$ аралығында талшықты материал пиролизденеді. Пиролиз аяқталғаннан кейінгі көміртек салмағының қалдығы $60-70 \%$ -дан көп болмайды.

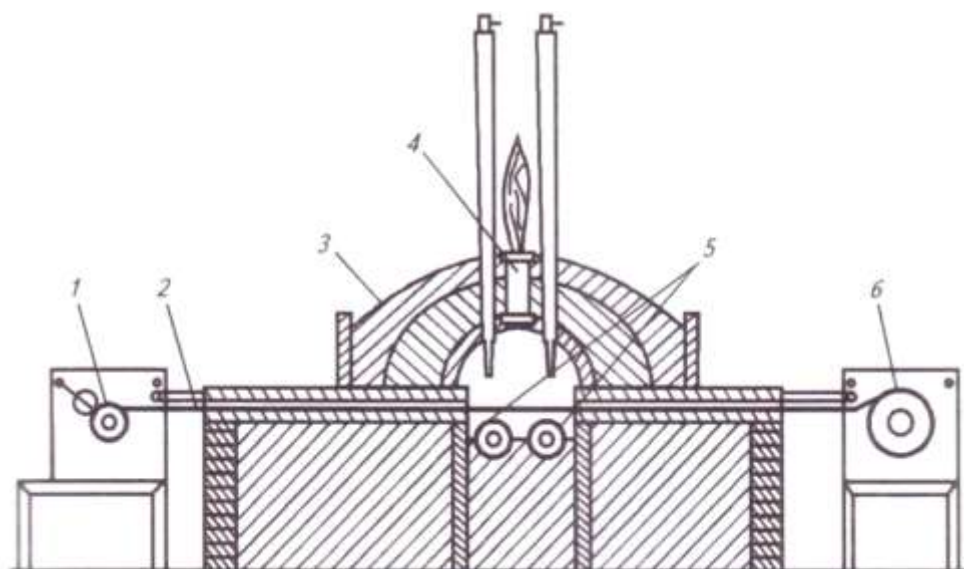
Кесте 3.4.

Полиакрилонитрила көміртегі талшықтар сипаттамасы

Көрсеткіш өлшемі	атауы,	Көміртекті талшықтар		
		УКН-5000, Ресей	Торнел - 300, АҚШ	Ма - 40А, Жапония
Физико-механикалық құрылымының классификация атауы		Жоғарғы- беріктігі	Жоғарғы- беріктігі	Жоғарғы- модулдігі
Жіп диаметрі, мкм		7,0-8,0	~7,0	6,0-7,0

Серпімділік модулі, ГПа	180,0-230,0	~230,0	360,0-450,0
Созылу беріктігі, Гпа	3,0-3,5	3,65	2,0-2,5
Салыстырмалы ұзындығы, %	0,9	1,4	0,5-0,6
Пикнометрлік тығыздығы, г/см ³	1,75	1,76	1,78-1,84
Сызықтық термикалық кеңею коэффициенті 10 ⁻⁶ К ⁻¹	-	-	-1,2
Меншікті электрлік кедергісі, мкОм·м	-	-	8,0-10,0

Инертті газда гидратцеллюлозды көміртегі талшығы карбонизациясын 900-1500°C температурада белгілі бір созылумен жүзеге асырады (сурет 3.23). Бұл графиттелген талшықтардың физика-механикалық қасиеттерін жақсартады, бағдар дәрежесін кеңейтеді. Карбонизациялау аяқталғаннан кейін қалдық көміртегімен байытылған.



1 - құлайтын барабан; 2 - талшықты материал; 3 - пеш; 4 - ұшатын қоспалардың жағуға арналған камера; 5 - жылытқыштар; 6 - қабылдағыш барабан

Сурет-3.23. Гидратцеллюлоды талшық карбонизациясын орнату сызбасы [19]

Карбонизацияланғаннан кейінгі көміртегі шығымы талшықтары целлюлоза гидраты құрамында сутегі мен оттегі үлкен көлемінде болғандықтан 55 %дан аспайды. Қолданыстағы процестеріне көміртегі 10-30 % диапазонында құрайды. Алынған көміртегі талшықтарының қасиеттері толықтай өзгереді. Ең маңыздысы болып, талшықты карбонизациялар және

графитизация кезіндегі созу, оның беріктілігі мен серпімділігін жоғарылатады [19].

3.4.6 Өрілген көміртек талшықтары

Алғаш рет өрілген талшықтан алынған көміртек талшықтары жайлы 1965 ж. анықталды. Қазіргі уақытта өндіру технологиясы мынадай тәртіппен көміртегі талшықтарын өндіреді (Сурет 3.24):

- иірімді балқымалар;
- салыстырмалы төмен температурада
- ұзақ мерзімді қатайту;
- инертті газ ортада карбонизациялану;
- өте жоғары температурада жүктеме арқылы графитация.



3.24-Сурет. Өрілген талшықтан жасалған көміртек талшықтары өнімінің сызбасы [19]

Өрілген талшықтан жасалған талшық формалары ерітіндіден өндіріледі. Балқыманың шамалы тұтқырлығы 800-900 м/мин дейін жылдамдықта талшық қалыптастырады. Өрілгендегі көміртек құрылымының қалыптасуы 300-330 °С температураға дейін жетуі мүмкін. Технологиялық нәтижені жақсарту мақсатында (қалыптау температурасын төмендету, реттілігін жақсарту және т.б.) өрілген талшықтан қалыптаудың алдында пластификатор, талшық түзуші полимерлер және қатайтылған агенттер қосылады.

Қалыптау процесінде пайда болған талшық, заңға сәйкес, төменгі мөлдірлігімен ерекшеленеді. Көміртек талшықтарын өндіретін өндірістер осындай технологиямен созылғандағы беріктілігі 2,58 ГПа. Серпімділік модулі 480 ГПа болатындай мүмкіндік береді.

Жоғарыда айтылған технология аспекті талшыққа жатқызылатын фенолды талшықтан көміртек талшығын алуда қолданылады.

Изотропты аспектілер тәуелсіз индустриялық мәні жоқ бола тұрса да, әлдеқайда көміртек талшықтарын сұйық кристаллдар (мезофазаларын) келешекте өрілген құрылымдардың негізделген көміртегі талшықтар өндіру

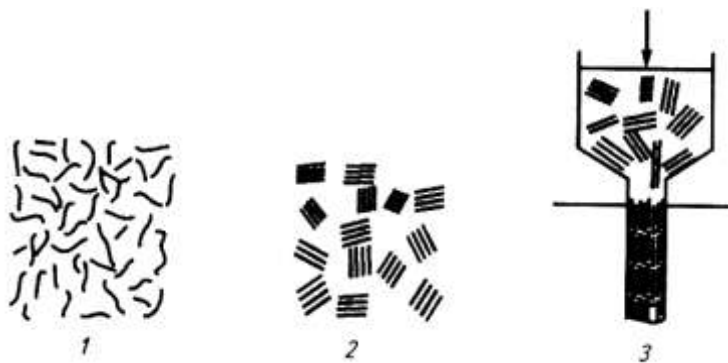
болып табылады. Өрілген талшықтар мезофазасындағы талшықтарды өндіру процесінде мынадай кезеңдерді қамтиды:

- 400-450 °С инертті газ ортада өрілгенді қыздырып атмосферада сұйық кристалды (мезофазаны) жағдайға келгенге дейін ұзақ уақыт алу;
- сұйық кристалды өрілген (өрілген) талшықтардың қалыптастыру;
- қатайтылған талшықтар;
- талшықтар карбонизациясы;
- талшықтар графитизациясы;

Қорыта келгенде графитация фазасы мен қайта өңдеу ұзақтығын қысқарту көміртек талшықтарын арзан етіп алуға жеткілікті болуы мүмкін.

Жоғары дәрежеде реттелген құрылымның түзілуі көміртегі талшықтар қалыптастыруға өрілген балқымасы температураның әсерінен түйіршік қалыптасуымен, содан кейін бүкіл сұйық кристалдық құрылымы пайда болуымен бірге жүреді. (сурет 3.25)

Әдетте, шикізат өндіруде мұнайдың өрілген талшықтары пайдаланылады. Мұндай өрілген талшықтарды 350-400 °С температурада қыздыру арқылы оларды құрайтын полициклды ароматты молекулалардың конденсатталуына әкеп соғады, нәтижеде олардың молекулалық массасы ұлғаяды және сферолит түзіледі (мезофаза). Қыздыруды жалғастыру сферолиттің өсуіне алып келеді және молекулалық массасының үздіксіз сұйық кристалды фазанын түзілуіне алып келеді. Иіріу 350-400 °С балқыту арқылы жүзеге асырылады мезофазалық өрілгенінен жасалған талшық карбонизациялаудан алдын 300°С өңделіп, өрілген тігісін талшықпен жасау үшін жасалады.

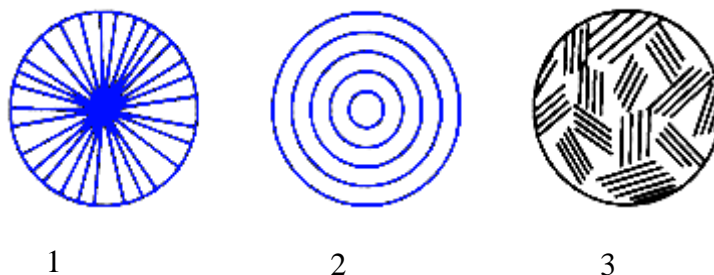


- 1 - изотропты ерітінді; 2 - сұйық кристалды (мезоморфты) фаза;
3 - бағдарланған талшық

3.25-Сурет. Сұйық кристалды өрілген талшықтан көміртек талшығын алу сызбасы

Көміртек талшықтарын өндіруде тасты-көміртек өрілген түрінде қолданылады.

Өрілген көміртек талшығын өндіру шарттарына қарай мезоморфтың 3 түрлі жоғары молекулярлы құрылымын түзеді: *радиалды*, *пияз тәрізді* және *радиалды-изотропты* (сурет-3.26.)



1 - радиалды; 2 - пияз тәрізді; 3 - радиальды-изотропты

3.26-Сурет. Өрілген талшықтардан алынған талшық құрылымы [19]

Реттелу түрі талшықтарды формалау кезінде туындайтын қозғалыс және ұзақ қысымның қатынасына тәуелді. Пияз тәрізді құрылымдағы кристалдар тұйықталған және пияз минерал сияқты қабаттар құрайды. Радиалды құрылымда кристалдар талшық осінен шығады. Изотропты- радиалды құрылымда көміртект талшықтары бөлігінің нақты бір реттілігі жоқ. Сонымен қатар, әр бір жоғарыда айтылған құрылымдар графит тәріздес жазықтықтар талшық осіне параллелді орналасады.

Өрілген талшықтардан алынған алғашқы көміртекті талшықтар радиалды құрылымға ие болған. Карбонизациялау кезіндегі жоғары тангенциалды кернеудің салдарынан жарықтар пайда болған. Заманауи өрілген көміртекті талшықтар негізінен аралас құрылымды моноталшықты иірілген қасиетке ие: радиалды және радиалды-изотропты. Пияз тәріздес құрылым айтарлықтай сирек бақыланады және басым түрде монофиламентті талшықтарда болады.

Өрілген талшықтары созылғанда серпімділік және беріктілік модулі температураның жоғарылауымен қатар өсіп отырады. Талшықтың беріктілігі айтарлықтай жоғары болмауына байланысты, және бұзылу кезіндегі созылғанда төмен деп саналады. Бұл осындай талшықтардың композициялық материалдарда пайдалануын шектейді. Өрілген талшықтарының беріктілігінің төмен болу себебі макро және микрокеуектілігінде.

3.4.7 Пиролитикалық көміртекті талшықтар

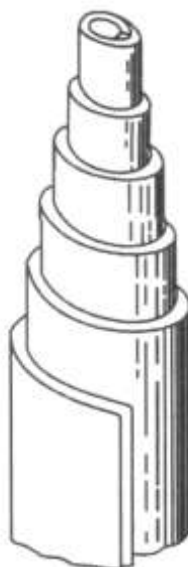
Пиролитикалық көміртект талшықтар (графитті мұртшалар)- жіптәріздес монокристалды графит, көлденең кимаға қатынасын сипаттайды. Көптеген табиғи заттар мұртты пішінді болып келеді: асбест, кейбір минералдардың талшықты нысаны (хризолит, термолит, рутил, және басқалар.)

Алғаш графитті мұрт тәрізділер көрінісі шынайы түрде фальғаға ұқсайтын болды. (сурет 3.27) Энегетикалық үнемді көлем бетіне жұмсалатын шығын аз болды. Ол графит лента тәрізді майда кристалдар өз осінің айналасында айналады деп болжанады. Қасиеттері бойынша газды

фазада тұндырылып алынған пироликалық көміртегі талшықтар мұртшаларына ұқсас келеді.

Талшықтарды өндіру қатаң технологиялық параметрлерді ескеруді талап етеді (температура, реагенттердің ішінара қысымы, газбен қамтамасыз ету жылдамдығы, реагент тазалығы).

Пироликалық көміртек талшықтар- ортаңғы изотропты бөліктен және анизотропты көміртегінен, талшықты осіне параллель және локальді бұзылуға бейімделген бөліктен тұрады.



3.27-Сурет. Графитті мұртшаның айналма формасы.

Сонымен бірге, ось қиылысы талшықтарының шлифті құрылымы және көлденең пирографит қиылысы ұқсас. Алғашқы молекулалық беттің түзілуі сыртқы бетіне орналасып, сақина құрылымын түзеп пироликалық көміртек талшықтарын түзеді. Алғашқысының ішінде әлдеқайда ұсақ екіншілік орналасады, және олардың шекарасында кристалды құрылым түзіледі. Молекулалық беттің құрылымдардың табиғаты пироликалық көміртегі талшықтарының физикалық-механикалық қасиеттерін анықтайтыны сипатталған. Көп жағдайда, талшық концентрациясына тәуелділігі тығыздығы және дисперсті көміртегі орналасуы полиакрилонитрилдімен салыстырғанда, гидроцеллюлозды және өрілген талшықты графит мұртшалары аз кемшілікке ие, аз көлемде микротесіктер әлдеқайда жоғары тығыздыққа және жоғары дәрежеде текстураға ие екендігін көрсетеді. Кристалдардың мұртшалардағы реттілігі талшық осіндегідей мінсіз, ал монокристалл графитінің арасындағы жазықтық аралық арақашықтығына жақындайды. Максималды беріктік графит мұртшасының созылғанда 20 ГПа құрайды, ол теориялық графит беріктілігінің 11% құрайды дегені.

Катализатордың түріне байланысты және процесс шарттарына сәйкес көміртек талшықтарын құрудағы әртүрлі механизмдердің болуы мүмкін. Катализатор күшті әсер еткен жағдайда мұртшалар пайда болуы мүмкін, ал

әлсіз әсер еткен жағдайда, төсеніштен катализатордың бөлшектері бөлінгенде талшық пайда болады. Тәжірибелік қондырғыда жіп тәріздес графитті үздіксіз процесте кристалл алудың сипаттамасы бар. Процесс бензолды, олар белсенді катализатордың газдан өлшенген бөлшектері пиролизде псевдосұйылтылған ортада өлшенген жоғары газ тасымалдаушы бөлшектегі активті катализаторлар қолданудан тұрады. Катализаторда өсірілген көміртек талшығы 2900°C температурада графиттеледі. диаметрлері 1 мкм және 2 мм алынған талшықтың құрылымы мінсіз болады. Азот қышқылында талшықты өңдеген соң эпоксидті шайыр суымен жақсылап шайылады.

Зертханада бу фазасында әлдеқайда ұзын көмірсутегі талшықтары алынды. Тәжірибелерде өлшемдері бірнеше нанометр болатын темір негізіндегі катализаторлар қолданылады, бұл кезде метан буында 1000 °C жуық температурада көміртек жіптері өсе бастайтындай.

Графитті мұртшалар үлкен мәндегі жылу өткізгіштігінің сутегі ортасында бензолда ыдырауы 1100 °C температурада кезінде және одан кейінгі термоөңдеу 3400 °C кезінде алынды. Графитті мұртшалар талшықты материалдар арасында жоғары механикалық көрсеткіш көрсетеді. Талшықты материал арасында графит мұртшасының ең жоғары механикалық қасиеттері бар. Бірақ өндірісте олардың әдістері айтарлықтай өте күрделі және өнімділігі төмен болып табылады сондықтан да жоғары бағада болуға әкеледі. [19]

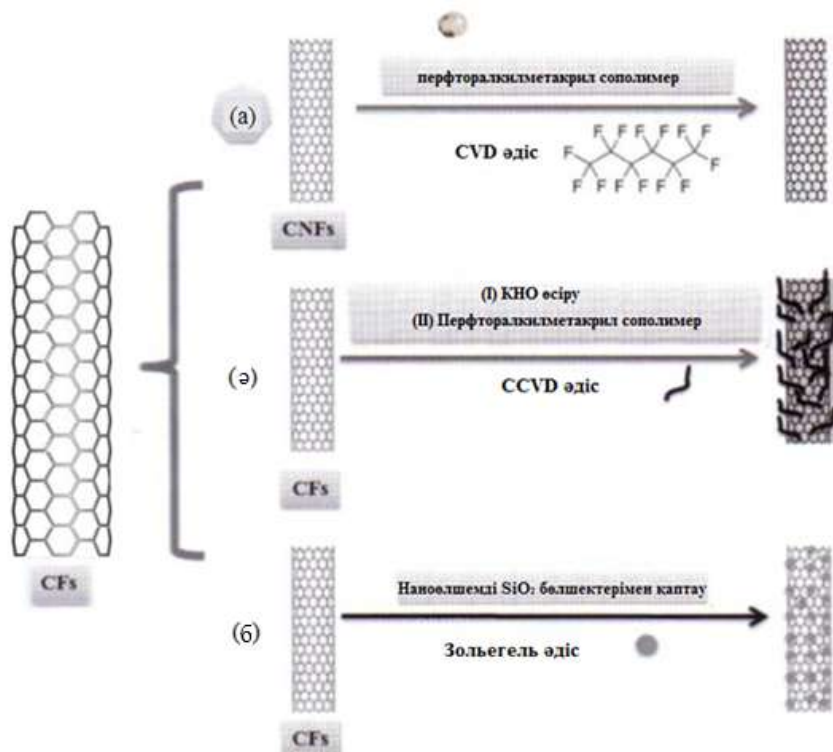
3.4.8 Көміртек талшықтарының аса гидрофобтығы

Өзінің электрлік қасиетіне байланысты, жылуөткізгіштігі және жоғары дәрежедегі беріктігі, көп салада ең маңызды роль атқаратын қасиет болғандықтан, қазіргі таңда көміртек талшықтарына қызығушылық артып отыр[14]. Көптеген жағдайларда, көміртегі талшықтарынан, бетінің қасиеттері жұмыс жасауда маңызды фактор болып табылады. Алайда, олардың меншікті бетінің ауданы басқа көміртекті материалдармен салыстырғанда аса көп емес, сондықтан да, электрохимиялық материалдар ретінде мінсіз қызмет етеді. Супергидрофобтық- ерекше гидрофобты беттерін түзу мақсатында кедір және гидрофобтардың бірігуі нәтижесін айтады. Көміртекті талшықтар табиғатта гидрофобты болып табылатындықтан, гидрофильді құрылымға дейін иницирлеу үшін, оларды практикада қолданбастан бұрын жақсылап бетіне өңдеулер жүргізілуі қажет. Көміртек талшығының бастапқы гидрофобтығы көп таралған өңдеу түріне қарсы келеді, сол үшін де бұл материалды әлеуетті пайдалану бойынша шектеулі жүргізіледі.

Г. Близнаков және басқалар [14] қарапайым және арзан әдісін, асқынгидрофобты металдың бетін дайындау үшін қолданды. Алдымен композициялы көміртек /көміртек (Тогау TGP-H) қағазды мыспен жапты. Өзін-өзі құрастыратын көп қабатты додекантиол көмегімен мыс қабатшалары гидрофобтық қасиет көрсетті. Беттің бедері, үстіңгі гидрофобты иницирлеуде

кажет болатын, гальваникалық ваннаның құрамын өзгерту есебі арқылы алынатын (Cl, полиэтилен гликоль, және қоспалар (3-сульпропил) дисульфады) және тұндыру уақыты (бұл Si қабаты қалыңдығының тиімділігін өзгертеді). Бұл үстіңгі беттегі морфология, бастапқы қағаздағы көміртек талшығының орналасуымен жасалған Тогау (диаметрі 8 μm и арақашықтығы 30 μm), гидрофобты әрекеттесуді алуға кедергі болады. Бұл жалпы үздіксіз және толық емес мыс жабындылары үшін де қ. Қазіргі уақытта гидрофобты әрекеттесу (ірі ылғалдандыру бұрышы 160 -165°, және гистерезистің кіші ылғалдандыру бұрышы, 2 ден 3° дейін) жетеді, үздіксіз мыс қабаты көміртек талшығында тұндырылғанда, екіншілік кедір микрометрлік диапазонда қалыптасады, нәтижеде аз көлемде мыс кристалдары (көлемі $\sim 1 \mu\text{m}$) түзіледі.

Алдыңғы зерттеулер, негізінен химиялық құрылымын молайту үшін, гидрофобты беткі қабаттың қалыптасуына ықпал ететіндей, негізінен беткі қабаттағы көміртек наноталшықтарының өңделуіне фокусталған болатын. Хиша зерттеу тобы гидрофобты көміртек наноталшықтарын жасалуын зерттеді. Олар фтор мен көміртектің (Ф/К) қатынасы супергидрофобты көміртек талшығына әсері барын, субстрат көмегімен дайындалған синтез екенін көрсетті. (сурет 3.28) [14].



3.28-Сурет Көміртек талшығы үстіңгігидрофобты беттегі процесінің суреті (а) - фторланған көміртек наноталшығы; (ә) - көміртек наноталшығының фторланған матасы және екі деңгейлі кедірдегі фторланған көміртек; (б) - SiO₂ нанобөлшектері, екі деңгейлі кедірде композиттермен жабындалған көміртек талшығы. Каталитикалық химиялық буфазалы тұндыру. Фторкөмірсутекті тұндыру, CVD әдісі, KCVD әдісі, перфторалкил метакрилдй сополимер, нанобөлшек жабындалары o-SiO₂ бөлшектерінен, золь-гель әдісі

Көміртек наноталшықтарын функциялау үшін (CVD) жылы буда химиялық шөктіру әдісі қолданылды. Фторкөмірсутекті жабындыны шөктіру үшін (перфторогександі материал ретінде қолданды) көміртек наноталшықты бетті 100, 300 және 500 °С температурада алынды. Нәтижеде алынған көміртек наноталшықтары гидрофобты беткі топтарында, сонымен бірге $-CF_2$ және $-CF_3$ қоса, су-бездіргіштік қасиеттері жақсаратын болды. Көміртек наноталшықтары фторкөмірсутек жабындысының үстіңгі гидрофобты массивін жақсартады және сонымен қатар 110° тан 161° дейінгі аралықта суда жібітуде көміртектің жоғарылауы байқалады. Бұл зерттеуде супергидрофобтың әрекетін былай түсіндіруге болады: 1) жоғарғы бетке жағылатын фторкөмірсутектің төменгі беттегі энергиясымен; 2) әлдеқайда кедір бағыттағы көміртек наноталшықтары.

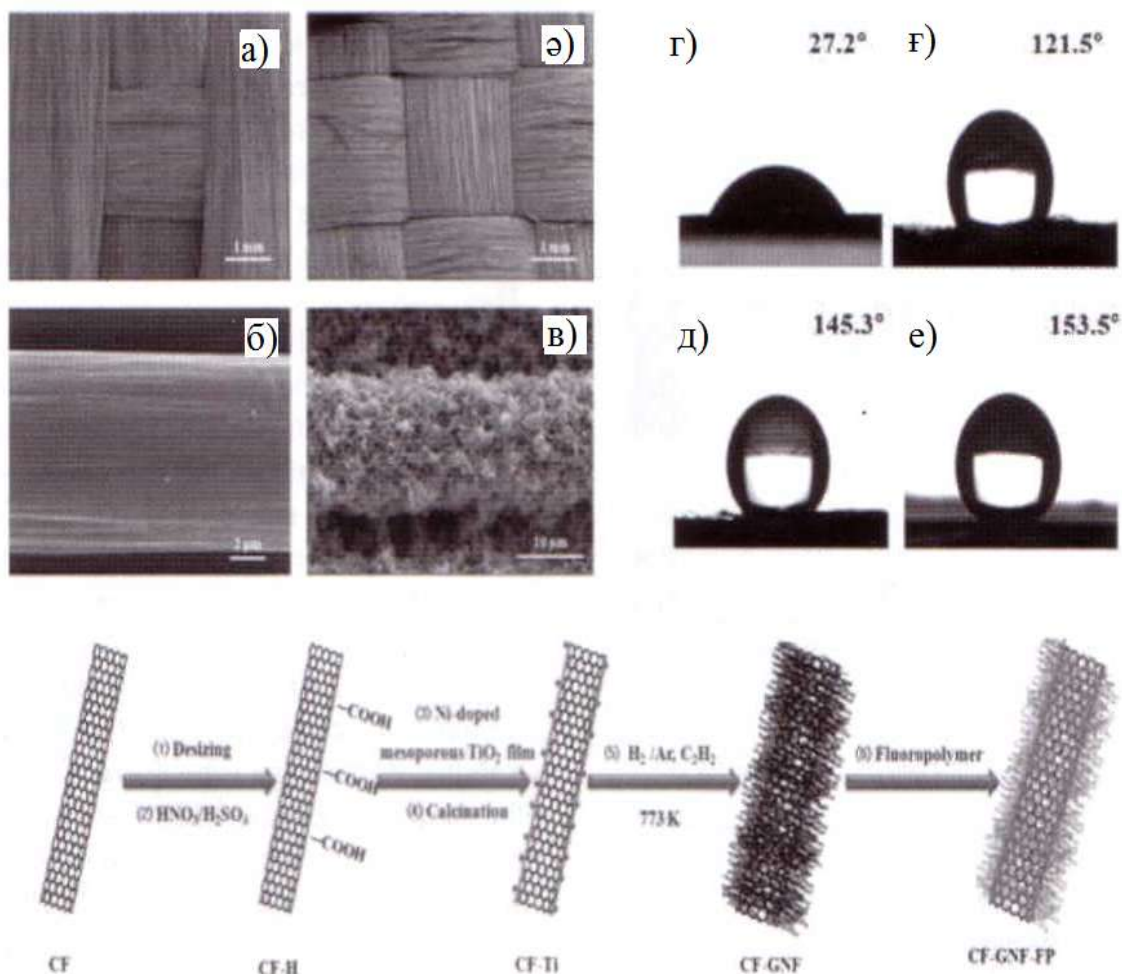
Сонымен қатар олар көміртек наноталшықтарынан тұратын тегіс орманды зерттеді, катализ көмегімен микромасштабталған көміртек талшықтарында полиакрилнитрил (ПАН) негізінде каталитикалық химиялық бумен шөктіру жолы көмегімен катализатор ретінде Ni нанобөлшегі мен ацетиленді қолдана отырып және көміртек өндіргіш ретінде де пайдаланды (сурет 3.28а). Нанотүтікшелер тармақталған еді және микро/нанокөміртек құрылымын түзе отырып көміртек талшықтарының әр түрлі остеріне қондырылды. Үстіңгі гидрофобты беттер негізінде көміртек талшықтары рет-ретімен (диаметрі 8-10 μm) орналасып жататын 20-40 μm орташа көлемдегі көміртек нанотүтікшелері қондырылды. Судың жиектік бұрышы (ылғалдану бұрышы) КНТ енгізудің арқасында айтарлықтай $148,2 \pm 2,1^\circ$ тан $169,7 \pm 2,2^\circ$ дейін өсті. Бұл нәтижелер, екі деңгейлі кедірлердің үстіңгі гидрофобтың пайда болуына әсерін, және екі деңгейлі кедірлер көміртек нанотүтікшелерінің қатысуы су тамшысы ауданының фракциясын азаюын жүзеге асуын түсіндіреді. Олар осымен бірге кремнезем нанобөлшектерінен жасалған гидрофобты жабындыларды микромасштабталған көміртек талшықтары жағылған көміртек талшықтарының нано/микроқұрылымды супергидрофобтылығын зерттеу үшін қолданылды. (сурет 3.28в). Композиционды екі деңгейлі жоғарғы бет негізінде орташа көлемі 300-500 нм SiO_2 нанобөлшектерімен жабдықталған қатарда ретімен орналасқан көміртек талшықтары (диаметрі 8-10 мкм) жатады. Жоғарғы бетте бірінші деңгейдегі кедірді микромасштабты талшық қолданылады, сол уақытта табиғатта лотос жапырағы ролін атқаруда кремнезем нанобөлшектері екінші деңгейдегі кедір ретінде қамтамасыз етеді. Жиектік бұрыштың гистерезисін төмендетуде және супергидрофобты тұрақтылықта кремнеземнің көміртек талшығындағы беріктілігінің жоғарылауы статистикалық жиектік бұрышын (ылғалдану бұрышы) ұлғайтуда айтарлықтай әсер етті.

Кейінгі өңдеуді қолданбай жоғарғы беттегі төмен энергиямен, екі деңгейлі кедірлі бірегей композиционды материалдар супергидрофобтылығын жоғары жиектік бұрышында (ылғалдану бұрышы) $162,5 \pm 2,2^\circ$ сумен қолданылады. Мұндай нәтижеге жетуде, әлдеқайда жоғары

кремнеземнен жасалған берік жабындысы болуы мүмкіндігі өзін-өзі тазалауды жеңілдеті отырып, иілген үшфазалы байланыс желісі түзілуіне әкеледі. ГНТ- ұлғайту үшін жоғарыда айтылған әдіс көміртек талшықтары беттерінде кейбір кемшіліктер туындатады. Мысалы, жоғары температурадағы синтезде, металды катализаторлар оңай жиналып үлкен бөлшекке айналады да әр түрлі көміртек наноматериалдарын түзеді. Сонымен қатар, бұл процес супергидрофобты және электрохимиялық қасиетке ие нәтиже беру үшін тазалықты талап етеді.

Пак әріптестерімен бірге топтар беріктігі жоғары көміртек наноматериалдары C_2H_2 көміртек талшықтары бетінде ыдырау жолымен түзілуі мүмкіндігін тапты, КТ электр өткізгіштігін күшейту мақсатындағы жоғары температурада кремнеземнің мезокеуекті қабықшасымен қапталынып, Ni -мен легирленеді. Бұл әдіс дәстүрлі әдіске қарағанда әлде қайда тиімді болып табылады, себебі мұнда кейбір қадамдар: көміртек наноматериалының әр диаметрін, көміртек наноматериалдары мен КТ жоғарғы бет байланысының ұлғаюын бақылау және катализаторды тазалау қажеттілігіне шектеу қояды.

Сонымен бірге, Пак зерттеу тобы екі еселі масштабты кедірді ГНТ (графенді наноталшық) көмегімен КТ бетінде ұлғайту арқылы супергидрофобты электрохимиялық КТ дайындады. (сурет 3.29).



3.29-Сурет. СЭМ және ЖЭМ көмегімен алынған КТ фототүсірілімі (КТ) (а-в); бастапқы КТ (а-б) легирленген *Ni*, мезокеуекті *TiO₂* қабыршақ, КТ(в) қапталған; графитті наноталшық, КТ қапталған (г-е)

КТ бетінде ГНТ(графенді наноталшық) жоғары тығыздықпен химиялық ыдырату C_2H_2 жолы арқылы синтезделіп қапталған кезде өте төмен температурада *Ni* легирленген *TiO₂* мезокеуекті пленкадан тұрады. Электронды микроскопиялық сканерлеуде (ЭМС) жасалып алынған суретте, ГНТ орташа диаметрде 40 нм тең және КТ беткі қабатында тығыз өсетінін көрсетті (сурет 3.29а-в). ГНТ өскеннен кейін және фторполимер (ФП) жабындысын жаққаннан кейін (сурет 3.29г-е), КТ беткі қабатында ылғалдану бұрышы $27,2^\circ$ тан $153,5^\circ$ дейін көтерілді. Деионизирленген су, дийодметан, этиленгликоль, глицериндер КТ байланыс бұрышын өлшеуге таңдап алынды.

Беткі қабатты өңдеу КТ үстіңгі қабат энергиясына әсер ететіні байқалды. $\gamma_s L + \gamma_{ssp}$ дан жалпы үстіңгі қабат энергиясы, КТ үшін химиялық өңдеуге дейін $50,1 \text{ мДж/м}^2$ ($\gamma_s L=44,5 \text{ мДж/м}^2$, $\gamma_{ssp}=5,6 \text{ мДж/м}^2$) құрады. Жалпы КТ-Н үстіңгі қабат энергиясы биохимиялық тазалаудан кейін ұлғайды; бұл оттектің тотығу процесі кезінде гидрофильді функциялық топтың *OH*, *C=O*, және *O=CO* көбеюімен сипатталады. Фторилденген КТ-ФП, керісінше, беткі қабаттағы энергияның төмендігін көрсетеді. $\gamma_s L$ төмендеу себебі, γ_{ssp} сияқты

төмен энергияның $-CF$ - топ ФП мен байланыстырылады. Өскеннен кейінгі ГНТ жалпы ауданы $11,85 \text{ МДж} / \text{м}^2$ тан ($\gamma_s L = 6,45 \text{ мДж} / \text{м}^2$, $\gamma_{ssp} = 5,4 \text{ мДж} / \text{м}^2$) ге дейін төмендеді. ГНТ гидрофобты беткі қабатының себебінен, еркін беткі қабат энергиясы төмендейді. КТ-ГНТ-ФП беткі қабаттағы еркін энергиясы ФП дан кейін төмендесе, оның беткі қабаты кумулятивті әсері екі еселі кедір масштабы және беткі қабат энергиясы төмен энергияда минималданады.

Лу және басқа да зерттеушілер КТ мен $SiCo/C$ композиционды талшықтарын орташа диаметрі 120 және 163 нм келетіндей, яғни сәйкесінше электрлі иіру (электроспиннинг) полиакрилонитрилді массалық үлесі 7% және полиюросилизан (ПУС)/ПАН диметилформамидінде (ДМФ) массалық үлесі 5/7 %, тиісінше, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада тұрақтандыру және карбондаудан кейін жүзеге асады. $SiCo/КТ$ екі еселі супергидрофобтылықты көрсетті (873% суды сіңіреді) және жоғарғы леофильде (608 % деканды сіңіреді). Циклдік вольтамперометрде электрохимиялық қасиеттері КТ өзіне қарағанда $SiCo/КТНС$ жақсы сыйымдылық қарсылығы көрсететінін анықтады.

Сео және т.б. КТ да микрометрлі масштабта жіңішкелігімен CVD әдісін қолдана отырып, көміртек құрылымы нанометрлі масштабына Ni нанобөлшектерін наноқұрылымның катализаторы ретінде қолданылды. Гидрофобты беткі қабаттың құрылымын қамтамасыз етуде, полидиметилсилогексаннан (ПДМСГ) жасалған жұқа пленкалар қолданылды. Су ерітіндісіндегі pH мәнін реттеу үшін, тиісінше негізгі ерітінді мен HCl және $NaOH$ қышқылдауда қолданылады. Екі жағдайда да, 3 мкл сұйық тамшысы аққаннан кейін, өлшенген бастапқы байланыс бұрышы 170° тан жоғары болды. Байланыс уақыты 30 минут өсуімен қатар, байланыс бұрыштары тұрақты бола бастады. Бұл ПДМСГ мен қапталған супергидрофобтық беткі қабаттары коррозиялық ортада тұрақты болуы мүмкін дегенді білдіреді.

Кю және оның әріптестерімен бірге КТ-ның супергидрофобты қабатын жасады. КТ коррозияны тоқтататын жетілдірілген мүмкіндігі бар каталитикалық түрде Zn беткі қабатына өсірілді. Гальваникалық реакция көмегімен Cu өндірілді және КТ өсуі үшін катализатор қолданылды. Көміртегі талшықтары, Zn үстіңгі бет қабаты супергидрофобты дымқылдығы ($\sim 150,5^\circ$) сыртқы ортадан коррозияға ұшыраудан қорғауға мүмкіндік береді. КТ- Zn кедергісі оның тиімділігін төмендетеді және ауа бөгетінің көмегімен салыстырғанда, коррозияның тежелуінде жақсы қасиет көрсетеді, түзілу себебі болып өңделетін жоғарғы беттегі гидрофобты қасиеті болып табылады. Супергидрофобты жоғарғы беткі сәтсіз процес ашық тізбектігі кеміс әдісі негізінде бақылап отыру арқылы жүзеге асады. Капиллярлық конденсациясы туындаған тесіктер, супергидрофобтылықты төмендетті және коррозия тежелуінің тиімділігін төмендетті.

3.4.9 Көміртек талшықтардың қолданылуы

Көміртек талшықтарынан әр түрлі мақсатта және мата ассортиментін тағайындау кезінде пайдаланса болады. Қарапайым көміртекті талшықтар тобынан мата материалдарын шығаратын өндірушілерге жіп түрінде жеткізіледі. Жіптегі мыңдаған қарапайым көміртек талшықтарының саны «К» санымен бағаланады. 1 К - ең аз және ең қымбат көміртек талшығы, 3 К - ең көп таралған көміртек талшығы, сонымен қатар $K = 6, 12, 24, 48$ деген көміртек талшық жіптері бар.

Көміртек талшықтарынан жасалған материалдар авто және мотоспортта жабдық бөлшектерін дайындауда кеңінен қолданылады. Сондай-ақ, спорт жабдықтарының өндірісінде: гольф клубтары, ескектер, шаңғылар, велосипед бөлшектері, аяқ киім, түрлі жабдықтар өндіруде де кеңінен қолданылады.

Көміртек талшықтарын композициялық нығайтуда, жылу қорғанышты толтырғыштар, химиялық төзімді материалдар, сондай-ақ көміртек талшықтар әр түрлі толтырғыштарда пластмассамен күшейтілген ретінде қолданылады.

Көміртегі талшықтары елеулі үлесін ұшақ бөліктері өндірісінде «Боинг» және «Эйрбас» (әрбір ұшаққа 30 тоннаға дейін), ғарыш аппараттарының алдыңғы тұмсық бөліктерінде жылулық қорғау үшін, зымыран, өндірістік қозғалтқыш бөлшектері ретінде белгілі көлемде орын алады. Көміртегі талшықтары ыстыққа өте жоғары деңгейде тұрақты қасиетімен сипатталады: оттегі қатысуымен 1600-2000 °С жылу әсер еткенде, талшықтардың механикалық өнімділігі өзгермейді. Бұл құрамда көмірталшықты материалдар жылу көзі мен жылу изоляциясы материалы ретінде жоғары температуралы құрылғылар мен операциялық орталарда қолдануға негізделген. Көміртек талшықтар негізінде көміртегі жасалады - жоғары абляциялық тұрақтылығымен ерекшеленетін көміртек композиттері.

Пиролитті көміртегі талшықтары белгілі бір келешегі зор бағыттағы қолданысқа ие: жоғары температуралы оқшаулауыштарды өндіру, электр өткізгіш материалдар, кездейсоқ күшейтілген композиттер.

Оларды қолдану тиімділігіне байланысты қол жетімді және арзан шикізат шығару салдарынан және оларды қарапайым технологиясымен алуда әрі оны өндіруде шығынның аз болуы тиімділігі ескерілген. [19]

3.5. Композициялық материалдардың классификациясы

Көміртекті (немесе графитті) талшықтан және көміртекті (немесе графитті) матрицалардан тұратын материалдар *көміртек-көміртекті композициялық материалдар* деп аталады. Оның негізінде реттелмеген көміртектен графитке дейін өзгереді бір химиялық элемент жатыр. Композициялық материал микромасштапта біртекті емес, ал макромасштапта біртекті болады, олардың арасында бөлік шекарасы болады және компонент қасиеттері әртүрлі. Композициялық материалдардың қасиеттері әрекеттесу сатысына, деформация механизміне және компонент қасиеттеріне байланысты. Негізінен композиттер геометриялық белгісі бойынша әртүрлі болып келеді. Матрицасы барлық көлемі бойынша үздіксіздікке ие

компонент болып саналады. Композиттің көлемі бойынша бөлінген компоненті күшейткіш немесе армируещі болып саналады.

Композициялық материалдарды қолданысы бойынша, құрылымы және олардың компоненттерінің түрлеріне байланысты жіктеуге болады. Армируещі толтырғыштар композиттерді екі түрге бөледі - талшықты және дисперсті-толтырылған.

Талшықты композиттер екі класқа бөлінеді: үздіксіз талшықтармен армиленген және дискретті талшықтармен армиленген, олар қасиеттері бойынша және алу технологиясы бойынша ерекшеленеді.

Үздіксіз толтырылған композициялық материалдар, толтырғыштың текстилді формасының түрімен ерекшеленеді, мысалы: ленталар, маталар, төсеніштер, жіптер. Толтырғыштардың химиялық табиғаты композициялық материалдарды шыныпластиктер, органикалық пластиктер, боропластиктер және т.б. бөліктерге бөліп анықтайды. Көміртекті талшықтармен армиленген пластиктер үш анықтамаға ие: көміртектіпластиктер, көмірпластиктер және карбопластиктер.

Көбінесе толтырылған деп атайтын дисперсті толтырылған композициялық материалдар үйілген және газбен толтырылған деп бөлінеді.

Үйілген материалдарда армируещі компоненттер ұнтақтар, микросфералар, органикалық және бейорганикалық материалдардан жасалған кристалдар мен “мұртшалардан”, керамикадан, графит түрінде болуы мүмкін. Газбен толтырылған материалдарда (поро- және пенопластиктерде) ауалық қосылу белгілі бір жағдайда химиялық реакция арқылы байқалады. Дисперсті нығайтылған композициялық материалдар нығайтылған композициялық толтырғыштардан тұрады. Ең көп таралған және матрицалық материал түрімен танымал - полимерлі композициялық материал болып табылады. Полимер композициялық материалдар екі топшаға бөлінеді: термопластиктер және реактопластиктер. Композициялық материалдардың басқа танымал түрлеріне көміртек-көміртекті материалдар, металлокомпозиттер және органикалық материалдар жатады [19].

3.5.1 Композициялық материалдардың қасиеттері

Көп жағдайда үздіксіз талшықтармен армиленген композициялық материалдар анизотропты болады. Сонымен бірге армиленген толтырғыш белгілі бір қатаң бағытпен матрица көлемінде болады. Мысалы егер барлық талшық армируещі өсіне параллель орналасса - бұл бір бағытты композиттер деп аталады. Көміртек-көміртекті композициялық материал секілді армируещі компоненттер үш, төрт және одан да көп бағытта орналасатын жағдайлар кездеседі. Оларды кеңістікті армиленген құрылысты деп атайды. Бағытталған бағыттың жиынын санмен және D әрпімен (dimension - өлшемділік) белгілейді. Мысалы, үш бағытқа бағытталғанды $3D$ деп белгілейді. Сондай-ақ қисық сызықты және сызықты бағытталғандар (айналу денесі) кездеседі. Басында бұл материалдар графитті немесе көміртекті төмен модульді матамен құрылады және терморективті шайыр матрицасымен

(мысалы, фенолформальдегидті) кокстың үлкен көлемді шығынымен құрылады.

Көміртек-көміртекті композициялық материалдар қасиеті оларды жасау кезінде қолданылатын технологиялық амалдарға байланысты. Бағыты бойынша толтырғыштарды армирлеу сатысының өзгеруі беріктілікті, жылуфизикалық және композиттің басқа қасиеттерін басқаруға мүмкіндік береді, яғни қажетті анизотропты қасиетті материал құру.

Әртүрлі құрамды сіндіру заты әртүрлі матрица алуға мүмкіндік береді: пектен - кокс, фенолформальдегидті шайырдан - шыныкөміртегі және т.б. Өңдеу үшін қолданылатын заттар мен температура режимінен тәуелді армирлеуші каркастың термохимиялық өңдеуінің композиттердің қасиетіне әсері елеулі болып табылады [19].

3.5 кестеде кейбір көміртек-көміртекті материалдарды армирлеудің үш өлшемді сипаттамасы келтірілген.

Көміртекті матрицаның физико-химиялық қасиеті көміртекті талшықтың қасиетіне ұқсайды. Матрица талшықты сыртқы орта әсерінен қорғайды, көміртек-көміртекті композициялық материалды қолданған кезде күшті талшыққа береді, өзара қиындықтардан өту арқылы жеке талшықтарды бір-бірінен бөледі.

Матрицаның механикалық қасиеті әр түрлі күш түскен кезде армирлеуші талшықтармен бірге жасаған жұмыс тиімді әсер ету қажет. Композитке жылжымалы және циклдік күш өте маңызды. Матрицаның материалы композиттің жұмыс температурасын анықтайды және сыртқы орта фактор әсерінен құрылым сипатының өзгеруі.

Матрица материалына қойылатын технологиялық талап құйған кезде талшықты толтырғышқа матрицалық материалдың жақсы баруын қамтамасыз етеді және т.б.

Бастапқы матрица материалы және нығыздау үдерісінің өзі соңғы бұйымның берілген қасиетін қамтамасыз ету керек және армирлеуші каркас түріне сәйкес келуі қажет.

Кесте 3.5.

Көміртек-көміртекті материалдардың армирлеудің үш өлшемді сызбанұсқасымен сипаттамалары [19].

Көрсеткіш атауы	«Десна Т- 1»	«Десна 3»	ІМТ	Acrolor - 32
Тығыздық, г/см ³	1,9	1,9	1,85 - 2,0	1,9 - 1,95
Шекті қарсылық, МПа:				
Созу кезінде	110,0	110,0	70,0 - 130,0	170,0
Сығу кезінде	140,0	130,0	—	120,0
Иілгіштік модулі ГПа:				

Соғу кезінде	53,0	50,0	–	–
Сығу кезінде	36,0	37,0	–	–
Жылуөткізгіштік, Вт/(м·К)	61,0	55,2	180,0	120,0-180,0
Дайындаманың максималды диаметрі, мм	550,0	700,0	760,0	–
Білік диаметрі, мм	1,0	1,33	–	1,6

Байланыстырғышты және оның пиролиз өнімін таңдау үшін мынадай көрсеткіштерді ескеру қажет: құю кезіндегі тұтқырлық, кокс шығымы, немесе кокс саны, кокстың микроқұрылысы, кокстың кристалды құрылысы. Бұл көрсеткіштер композиттердің матрицаларын қалыптастыру кезінде жүзеге асыруға болатын технологиялық параметрлердің жиынтығынан, сұйық фазалы байланыстырғыштың қасиетінен тәуелді болады [19].

3.5.2 Композициялық материалдарды дайындау технологиясы

Көміртек-көміртекті материалдарды дайындау үшін үдерістің негізгі армируші каркастарды жасау және оларды матрицалық материалмен қанықтыру болып табылады.

Композициялық көміртек-көміртекті материалдарды көміртекті талшықты армиру үшін блок түріндегі әртүрлі бағыттағы беріктендіру үшін көлемді құрылымдарды, шеңберлі конус және қиылған конус түрінде жинақталу әдістері қолданылады.

Композиттің физико-химиялық қасиеттерін өзгертуге болады. Ол үшін армируші құраушы тіректің талшықтарының бағытын өзгерту, көлемді құраушыларды қажетті бағытқа бағыттау, талшықтардың қозғалысы, қаңқаның тығыздығы, талшық түрлеріне байланысты өзгерісті жүзеге асыру арқылы қол жеткізуге болады. Берік қаңқалы материалдардың ең көп таралғаны ол өте тығыз және үзіліссіз спираль тәрізді талшықтар. Матрица композициялық материалдарының негізі болып табылады. Себебі оның эксплуатациялық факторлармен әсер еткенде жұмыс істеу қабілетін арттырады. Көміртекті матрицаны құрудың негізгі әдістері:

- Кез келген ортада тотығып кетпес үшін көміртекті пластикпен алдын ала термиялық өңделген полимерлі матрицаны карбонизациялау

- Көміртек талшықты армируші толтырғыштың бетінде және кеуектерінде көмірсутектердің термиялық ыдырауы кезінде түзілетін пирокөміртектердің химиялық газ фазалы әдіспен тұндыру.

Көміртекті талшықты байланыстырып тұратын таза көміртек, температураға төзімді көміртек-көміртекті композициялық материалдың матрицасы. Көміртекті матрица материалдың беріктігін арттырушы элементтерді біріктіруші. Сол себепті композициялық материалдар сырттан әсер ететін механикалық күштерге төзімді. Алыну әдісіне байланысты көміртекті матрицалар физико-химиялық сипаттамасы бойынша кең

қасиеттерге ие. Осы арқылы матрицаның құрылысы мен қасиеті анықталады. Полимерлі матрицаны карбониздеу үдерісі полимерлі талшықтарды карбониздеу үдерісімен көп жағынан ұқсас. Қышқылданбайтын ортада (инертті газ, көмір себінділері және т.б.) тотықпасы үшін оны көміртек пластинкасынан жасалынған бұйымдармен 800-1500 °С температуралық өңдеуден өткізеді. Термоөңдеудің мақсаты көміртекті қалдықты максималды мүмкіндікпен сақтай отырып, байланыстырушы кокске алмастыру болып табылады. Материалдардың тығыздығы мен беріктігін реттеуге мүмкіндік беретін, көміртекті композиттердің коксті матрицаларын көп еселі қосымша сіңіру мен қайтадан карбониздеу есебінен өзгертуге болады. Жоғары температурада өңдеудің негізгі мақсаты байланыстырушы кокстың және көміртек қалдықтарының барынша көп сақталуы үшін. Көміртекті композиттердің тығыздықтарымен, беріктігін өзгертуге болады. Ол материалдың коксты матрицаларын қайта карбонизациялау арқылы жүзеге асады.

Көміртек - көміртекті композиттік материалдарды алу үдерісінде газды тұндыру әдісі арқылы алынған пирокөміртекті талшықтар арасында байланыстырушы көпірлер түзеді. Тұндыру кинетикасы және алынған пирокөміртектің құрылымы көптеген факторлардан тәуелді. Олар: температура, газ ағынының жылдамдығы, реакция көлеміндегі қысым және т.б. Композиттерде ішкі кернеу пайда болуы мүмкін. Осы кернеу әсерінен материал деформацияға ұшырайды және эксплуатация кезінде құрылысының бұрмалануы жүреді. Сол себепті пирокөміртекті матрицасы бар карбонизделген композиттердің құрылымы графиттеліну есебінен қосымша біріктірілгеннен кейін жетілдіріліп отырады.

3.5.3 Композициялық материалдарды қолдану

Көміртек-көміртекті композициялық материалдар өнеркәсіптің әр түрлі салаларында қолданылады және қолданылуы химиялық және мұнайхимиялық өнеркәсіптерде құрылғылардың бөлшектері ретінде қолданудың келешекте маңызы зор. Металлургияда - тигельдер, воронкалар, науалар, ожаулар, кристаллизаторлар, нығыздау-құралдарын жасауда; термиялық құрылғыларды өндіруде - қыздыру, жылулық экрандар, нығайтқыш элементтері, кремний монокристалдарын өндіру құрылғысы есебінде қолданылады.

Медицинада - нығайтқыш элементтері ретінде, жамбас сан буын протездерін, бас сүйек, жақ сүйек, қабырғалар, омыртқалар және қаңқаның басқа сүйектерін жасауда қолданылады.

Олар ұшақтардың және көліктердің тежегіш құрылғыларын, ракеталардың бөлшектерін, турбиналардың қалақшаларын жасауда қолданылады. Композиттік материалдарды ядролық энергетикада қолданудың қызықты өңдеулері бар.

Қайталауға арналған сұрақтар

1. Графеннің супергидрофобтылығына және кез-келген гидрофобтылықты анықтайтын шаманы атаңыз
2. Фуллереннің құрылымына, көміртегі атомдарының санына байланысты түрлерін атаңыз
3. Көміртекті нанотүтікшелер алғаш қайдан байқалды?
4. Композициялық көміртегі материалдар қалай классификацияланады?
5. Гидратцеллюлозды көміртекті талшықтар дегеніміз не?
6. Өте жоғары серпімділік модуліне, беріктігіне, химиялық және термиялық, тұрақты сызық коэффициенті төмен болатын материал?
7. 2010ж әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-ға келіп, көміртекті наноматериалдар бойынша дәріс оқыған профессор
8. Е дәруменінен 10-100 есе пайдалы болатын оксидант көміртегі
9. Графит абляциясы кезіндегі атомдардың конгломерациясы нәтижесіндегі түзілістер
10. Экзофуллереннің ерекшелігі неде?

Тест сұрақтары

1. Пиролитті көміртегі талшықтарының қолданыс аясының тиімділігі неде?
А) шикізат қол жетімді
Ә) алу технологиясы қарапайым
Б) тек көміртегі қол жетімді
В) алу технологиясы қарапайым, шикізаты да қолжетімді
2. Көміртегі негізіндегі мата өндірісінде ең кең таралған талшық маркасы
А) К
Ә) 1 К
Б) 2 К
В) 3 К
3. Фторкөмірсутегі жабындыны шөктіру үшін наноталшықтардың температурасы?
А) барлығы
Ә) 100
Б) 300
В) 500
4. Пиролитикалық көміртекті талшықтар дегеніміз не?
А) асбест
Ә) минералды графит

- Б) мұрт пішінді
- В) жіпше тәрізді графит**

5. 1880ж Эдисон шамды қыздыру арқылы қандай органикалық талшық алды?

- А) Вискоз
- Ә) Гидратцеллюлоза**
- Б) Полиакрионитрил
- В) Өрілген талшық

6. Теориялық және тәжірибелік тұрғыдан тек жиек маңындағы кресло түріндегі белсенді модтар ғана бойлық оптикалық фотондар, ал ендік оптикалық фотондар тек жиек маңындағысы қандай болады?

- А) Хираль
- Ә) Зигзаг**
- Б) Спираль
- В) мұнда да кресло

7. Графендегі допирлеу процесінен қоздырылған заряд тасымалдаушысының рекомбинациясының ықтималдығын төмендеуі нені көрсетеді?

- А) Ферми нүктесінен Дирак деңгейіне ығысуы
- Ә) Фазалық ығысу
- Б) Дирак нүктесінен Ферми деңгейіне ығысуы**
- В) Рекомбинацияға

8. Графендегі электрондар газының динамикасы кванттық механикадағы қандай релятивистік теңдеумен анықталады

- А) Ферми теңдеуімен анықталады
- Ә) Клаузиус теңдеуімен
- Б) Бозье-Эйнштейн теңдеуімен
- В) Дирак теңдеуімен анықталады**

9. Магнит өрісінде электронның тұйық орбита бойымен қозғалуына байланысты қандай басқа масса пайда болады.

- А) Инертті масса
- Ә) Циклотронды масса**
- Б) Белсенді гравитациялық масса
- В) Пассивті гравитациялық масса

10. Кэсси-Бакстерадің моделінің негізінде мұндай кедірлігі көп деңгейлі беттер олардың қандай қасиеттеріне жауапты болып табылады.

- А) Белсенділігіне
- Ә) Өткізгіштігіне
- Б) Супергидрофобтылығына**

В) Супергидрофилдігіне

11. Бетіндегі дұрыс алты бұрыштары реттеліп орналасқан бір қабатты, екі өлшемді көміртек құрылымы болып табылатын, олардың қабырғалары 0,142 нм болатын және қырларының шыңында көміртек атомдары бар материалды атаңыз?

- А) Полимер
- Ә) Талшық
- Б) Графен**
- В) Графит

12. Қай жылы Бенжамин Броди күшті қышқылдың графитке әсер етуі нәтижесінде көміртегінің жаңа түрін байқаған?

- А) 1859 жылы**
- Ә) 1559 жылы
- Б) 1959 жылы
- В) 1985 жылы

13. Б. Броди алған суспензия қалай аталады?

- А) көміртекті сілті
- Ә) көміртекті қышқыл**
- Б) көміртекті негіз
- В) пиролиз

14. Б. Броди алған молекулалық салмағы 33 болатын жаңа көміртек түрін атаңыз?

- А) композициялық материал
- Ә) металлургия
- Б) композит
- В) графон**

15. Графентектес бор нитридінің кең аймақты жартылай өткізгіштің оптикалық сипаттамасын ескере отырып, бұл 2D-полиморфты көп жағдайда қалай атайды?

- А) полимер
- Ә) графенді бор нитриді
- Б) ақ графен**
- В) наноматериал

16. Идеалды графен неше бұрышты ұяшықтардан тұрады?

- А) бес бұрышты ұяшықтардан тұрады
- Ә) сегіз бұрышты ұяшықтардан тұрады
- Б) төрт бұрышты ұяшықтардан тұрады
- В) алты бұрышты ұяшықтардан тұрады**

17. Өзара химиялық байланысқан, бір қабат көміртегі атомдарынан тұратын, өзінің геометриясы бойынша ара ұясына ұқсайтын құрылым қалай аталады?

- А) **Графен**
- Ә) Шикізат
- Б) Композит
- В) Фуллерен

18. Көлемдік тығыздығы өте төмен және ылғалдану бұрышы жоғары жаңа аса гидрофобты графен негізді аэрогелді жасаған ғалымдар кімдер?

- А) Лу және оның әріптестері
- Ә) Парк және оның әріптестері
- Б) Сео және оның әріптестері
- В) **Лин және оның әріптестері**

19. Құрылымы ұзыннан оралған бірқабатты немесе көпқабатты графит қабаттарының түтікшелері қалай аталады?

- А) Көміртекті наноматериалдар
- Ә) **Көміртекті нанотүтікшелер**
- Б) Көміртекті нанобөлшектер
- В) Көміртекті талшықтар

20. Графиттің бірқабатын цилиндрге ораған нанотүтікшені, яғни графенді не деп атайды?

- А) көміртекті нанотүтікше
- Ә) көп қабатты көміртекті нанотүтікше
- Б) **бір қабатты көміртекті нанотүтікше**
- В) бір және одан да көп қабатты көміртекті нанотүтікше

21. Бірнеше коцентрлік цилиндрлерден тұратын түтікше қалай аталады?

- А) көміртеқ құрамды нанотүтікше
- Ә) бір қабатты көміртекті нанотүтікше
- Б) бір және одан да көп қабатты көміртекті нанотүтікше
- В) **көп қабатты көміртекті нанотүтікшелер**

22. Нанотүтікшелердің микроскоп арқылы әртүрлі хиральді түрлеріне бөлінуі қазіргі кезде мүмкін емес, сондықтан хиральдікті анықтаудың негізгі әдісі нені анықтауға негізделген?

- А) көлемін
- Ә) жылдамдығын
- Б) температурасын
- В) **диаметрін**

23. Гекса және пентагональды көміртек ұяшықтардан құралған, әр ұяшық 60 немесе оданда көп көміртек атомдарынан тұратын 3D күрделі формасын құрайтын материал қалай аталады?

А) фуллерендер

Ә) Көміртекті талшық

Б) Графит

В) Инертті газ

24. Қазіргі таңда фуллерендерді алу әдісінің қандай түрі белгілі?

А) карбонизация және термоөңдеу

Ә) біріктіруші және беріктігін арттырушы

Б) карбонизация және графитациондысозу

В) көміртектерді пиролиздеу және графитті сублимациялау

25. Фуллерендеді алудың тиімді әдісі қалай аталады?

А) дәстүрлі әдіс

Ә) графиттің термиялық ыдырауы

Б) үздіксіз талшықтармен армиленген

В) дискретті талшықтармен армиленген

26. 92-99,99% көміртегінен тұратын нанокұрылымды органикалық материал не?

А) полимерлі матрицалы композит

Ә) көміртек – көміртекті композиттер

Б) металл матрицалы композиттер

В) көміртекті талшық

27. Көміртекті наноталшықтарды функционализациялау үшін қай әдіс қолданылды?

А) шайырлы көміртекті әдісі

Ә) жылы буда химиялық шөктіру әдісі

Б) салқын суда тұндыру әдісі

В) полимер ерітіндісімен иірімді ерітінді дайындау әдісі

28. Көміртекті (немесе графитті) талшықтан және көміртекті (немесе графитті) матрицалардан тұратын материалдар қалай деп аталады?

А) талшықты графиттелген материалдар

Ә) тасты-көміртекті шайырлы материалдар

Б) көміртек-көміртекті композициялық материалдар

В) талшықты карбонизацияланған материалдар

29. Армируші толтырғыштар композиттерді қандай түрге бөледі?

- А) конус түрінде жинақталған әдістер
- Ә) біріктендіру және көлемді
- Б) армирлеуші және матрицалық
- В) Талшықты және дисперсті-толтырылған.**

30. Ең көп таралған және матрицалық материал түрімен танымал материал?

- А) көміртекті талшық
- Ә) көміртекті матрица
- Б) Полимерлі композициялық**
- В) полимерлі матрица

Әдебиеттер тізімі

1. Гейм А.К., Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену//Успехи физических наук. - 2011. - Том 181. - № 12. - С. 1284-1298.
2. Новоселов К.С., Графен: материалы Флатландии// Успехи физических наук.-2011. - Том 181. - № 12. - С. 1300-1311.
3. МукашевБ.Н., Нанотехнологии и наноматериалы // Научно-биографические этюды. - Алматы, 2012. - С. 215.
4. Мороз Э.М., Рентгенографическая структурная диагностика наноматериалов// Успехи химии. - 80(4). - 315-334(2011)
5. KrotoH.W., HeathJ.R., O'BreinS.C., CurlR.F., SmalleyR.E. C₆₀ Buckminsterfullerene// Nature. - 1985.- Vol.318. -P.162-164.
6. МансуровЗ.А. Синтез фуллеренов в пламени // Физика горения и взрыва. - 2012. - Т.48. - № 5. - С. 77 - 85.
7. DaiL., ChangD.W., BeakJ.B., LuW. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage // Carbon Nanomaterials for Energy Conversion and Storage.- 2012. -№8 -P. 1130-1166.
8. NovoselovK.S., GeimA.K., MorozovS.V.,JiangD., ZhangY., DubonosS.V., GrigorievaI.V., Firsov A.A. // Science.- 2004.-№306. -P. 79
9. UngT., Liz- MarzhanL.M., Mulvaney P. // J.Phys. Chem. B. - 2001.- № 15. -P. 3441.
10. OhtaT., BostwickA., SeyllerT., HornK., Rotenberg E. // Science. - 2006. - №313. -P.951
11. MakarovaT.L., ZagaynovaV.S., InanG., OkoturbA.V., ChekhovaG.N., PinakovD.V., BulushevaL.G., SupercondJ. Nov. Magn. - 2012. -№ 25.-P. 79.
12. SachdevH., MullerF., HufnerS. Diamond Retal. Mater. - 2010.- №19.-P. 1027.
13. Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao, Yong P. Chen.Ramanspectroscopyofgrapheneandrelatedmaterials. -Nova, 2014.
14. Long - Yue Meng, Soo - Jin Park. Superhydrophobic carbon - based materials: a review of synthesis, structure, and applications. J. Carbon letters. - V. 15. - №2. - 2014.
15. Yung Y.C., Bhushan B. Mechanically durable carbon nanotube: composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self- cleaning, and low-drag. ACS Nano, 3, 4155(2009).
16. Zhu L., Xiu Y., Xu J., Tamirisa P.A., Hess D.W., Wong C.P. Superhydrophobicity on two-tier rough surface fabricated by controlled growth of aligned carbon nanotube arrays coated with fluoro-carbon. Langmuir, 21, 11208 (2005).
17. Ramos S.C., Vasconcelos G., Antunes E.F., Lobo A.O., Trava- Airoldi V.J., Corat E.J. CO₂ lazer treatment for stabilization of the hydrophobicity of carbon nanotube surfaces.J Vac Sci Technol B, 28, 1153(2010).
18. HsiehC.T., WuF.L., YangS.Y. Superhydrophobicity from composite nano/microstructures: carbon fabries coated with silica nanoparticles. Surf Coat Technol, 202, 6103(2008)

19. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии применения: учебное пособие. - Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2012. - 296 с.

20. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н., Синтез и технологии наноструктурированных материалов: учебное пособие. - Алматы: Қазак университеті, 2012 - 318 с.

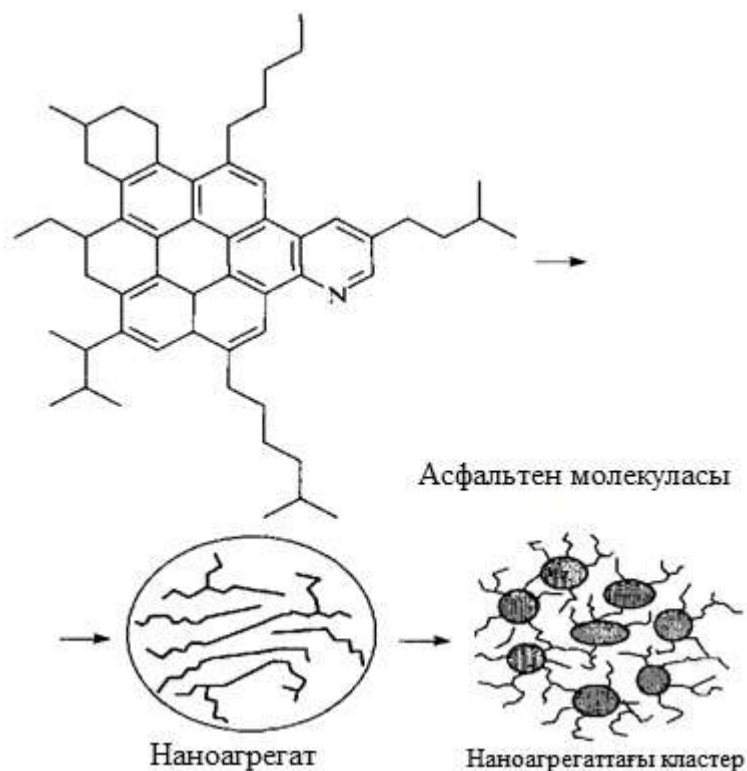
4 Тарау

НАНОБӨЛШЕКТЕР ЖӘНЕ НАНОКРИСТАЛДЫҚ ҰНТАҚТАР

4.1 Асфальтенді наноагрегаттар.

[1] жұмыста мұнайлы асфальтендердің молекулалары және агрегаттық әдістері мен құрылымы туралы деректер қарастырылған. Ұсынылған мәліметтерде асфальтенді наноагрегаттарда болатын фазалық ауысулардың мұнай дисперсті жүйелердің қасиеттеріне әсері қарастырылған.

Қазіргі мұнайлы асфальтендер құрамы концентрациясы 1-2 мг/л болатын жеке молекулалардан тұрады, ал кейбір кезде олардың концентрациясы - 5-10 мг/л болады. Өлшемі 2-10 нм аралығындағы тұрақты наноагрегаттардың түзілуі үшін 6-10 асфальтенді макромолекулалар қалыптасады, ал наноагрегаттар мөлшері, әртүрлі асфальтендер үшін ұзындығы 50-200 мг/л болып табылады. Асфальтендердің концентрациясының ұлғаюы наноагрегаттардың көбеюіне алып келеді, бірақ олардың өлшемдері өзгермейді. Концентрацияны жоғарылатқан сайын асфальтенді ерітіндіде 2-5 нм аралығында кластерлер мен наноасфальтендер түзіледі. Төмендегі суретте кластерлер 8-10 наноагрегаттардан тұратын фракталды құрылыммен келтірілген [2]. Іс жүзінде кластерлердің өлшемі 6-30 нм-ден 100 нм аралығында жатады.



4.1-сурет. Асфальтен молекуласынан кластерлердің түзілу сызбанұсқасы [3]

Жоғары концентрлі асфальтен құрамды жүйелерде (қалдық және тотыққан битумдарда, мұнай пектерінде) микроскоптық өлшемдердегі молекулалық түзілімдердің «ара тәріздес» құрылымының түзілуі орнықтырылған.

Полидисперсті мұнайлы асфальтендер жүйесі молекула аралық әрекеттесуде әртүрлі түрде болады. Мысалы молекулалық фракция асфальтенді ерітіндіде нитрофенол қосу барысында тұнба түзеді, бұл тұнба континенталды (А1) құрылымға ие болып келеді және бұдан 400 °С-қа дейін төзімді, берік стэкинговты агрегаттар түзеді. Асфальтенді молекулалардың «континентальді» моделі ортасында қаныққан сақиналардың аздаған санымен бүйір жақтағы қысқа орын басушылары бар конденсирленген ароматты ядродан тұрады. Мұнай жүйесінде стэнгин агрегаттар, ерітіндіден құрамында n-алканы максимал мөлшерде шығатын және «архипелаг» типті құрылымы бар (А2 типті молекулалар) фракциядан тұратын, аса ерігіш асфальтенді молекулалармен өзара әсерлесуі салдарынан орнығады. Архипелаг типті асфальтенді молекулалардың құрылымы үлкен емес бір-бірімен өзара метиленді, сульфидті, күрделі эфирлі және оттекті көпірлермен байланысқан ароматтық кластерлерден тұрады. Бүйір орынбасарларға тармақталмаған және тармақталмаған алифаттық, гидроксильдік, карбоксильдік топтар кіреді. Бұл молекулалар стэкингті агрегаттарында адсорбцияланып сутектік байланыстары бар алифаттық топ құра отырып, 200 °С-қа тұрақты қабықша қалыптастырады. Осылайша мұнай компоненттерінің (металлопорфириндер, еркін радикалдар, шайыр және т. б.) "коллоидтық торы" қалыптасады. Кластерлер мен флокулдердің түзілуі Ван-дер-ваальстік әрекеттесулері әсерінен жүзеге асады.

З.И. Сюняев мұнайлы жүйеде фазалық жағдайда құрылымдық молекулааралық түзілулердің физика-химиялық әдістерін зерттеген. Мұнайлы жүйедегі фазалық дисперсті бөлшектерге күрделі құрылымдық бірлік (КҚБ) бекітілді. Бұл асфальтен ядросының өлшемінің және сольваттану қабат қалыңдығының сыртқы факторлардың әсерінен өзгеруі. Асфальтендердің фазалық жай күйіне кокс түзілу жылдамдығы және ақшыл мұнай өнімдерінің шығуы әсер етеді.

4.2 Алтын нанобөлшектері

Көптеген материалдардың физикалық қасиеттері үлгінің мөлшеріне байланысты болып келеді. Осылайша, 5-10 нм алтын нанобөлшектерінің балқу температурасы көлемі 1 см³ - алтын бөлшегінің балқу температурасынан жүздеген градусқа төмен болады. Заттардың нанобөлшектері көбінесе қарапайым өлшемі бар, осы бөлшектердің үлгілерінде мүлде жоқ қасиеттерге ие болады. Белгілі болғандай, алтын мен күміс көптеген химиялық реакцияларға қатыспайды. Алайда, күміс немесе алтын нанобөлшектері химиялық реакциялардың (ағынының жылдамдығы барысында) өте жақсы катализаторы болып қана табылмайды, сонымен қатар, химиялық реакцияларға тікелей қатысады. Бүгінгі таңда белгілі

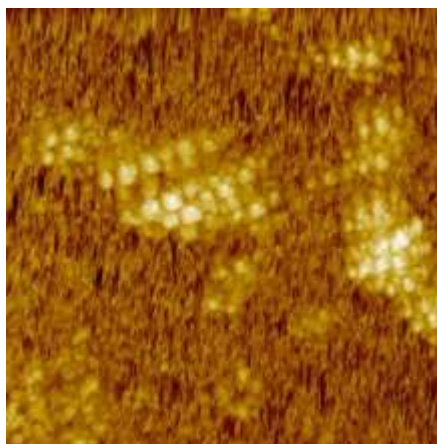
мөлшері мен морфологиясы бар алтынның коллоидтық бөлшектері ғылыми қоғамдастықта қатты қажет.

[4] жұмыста органикалық лигандалардың нанобөлшектерін орнықтыратын терминалды донорлы топтармен координирленген, бетінде металл иондары бар алтынның нанобөлшектерін синтездеу және практикалық пайдалану бойынша мәліметтер жалпыланған.

Нанобөлшектер – өлшемдері 1-ден 100-нм дейінгі аралықта жататын барлық үш өлшемі бойынша қоршаған ортамен нақты бөлінген шекарасы бар, оқшауланған қатты фазалы объекті айтамыз. Нанодисперсті металдарды алу барысындағы басты мәселе нанобөлшектер ерітіндіде тұрақсыз болуы және ірі өлшемдегі агрегаттар түзу. Тұрақты нанобөлшектер мен алтын нанобөлшектерін алу үшін коллоидты ерітінділерде белгілі бір мөлшерде және пішінде тұрақтандырушы агенттер болуы тиіс. Алтын нанобөлшектерін функционализациялау үшін құрамында күмісі бар органикалық қосылыстар және аминдер мен карбоксилаттар қолданылуы мүмкін.

Алтын нанобөлшектерін модификациялау барысында әртүрлі органикалық лигандалар мен металды кешендер алтын нанобөлшегіне жаңа қасиеттер береді: оптикалық, химиялық, электрохимиялық, каталитикалық. Оның бірегей химиялық, оптикалық және электрондық қасиеттері арқасында, алтын нанобөлшектерін химия, машина жасау және материалтану сияқты түрлі салаларда пайдалануда. [5, 6] жұмыста оптикалық қасиеттері бойынша наноэлектронды және [6] жұмыста фотонды құрылғыларда, химиялық және биологиялық сенсорларда, бұдан басқа, медицинада, дәрі-дәрмек жеткізуде пайдаланылу мүмкіндіктері келтірілген.

Алтын нанобөлшектерін синтездеудің ең қарапайым да, кеңінен қолданылатын әдісі тұрақтандыратын лиганд ерітіндісінің қатысуымен HAuCl_4 қалпына келтіру болып табылады. Нанобөлшектерді алудың ең ыңғайлы тәсілі сулы ерітінділер әдісін алғашқы болып ұсынған Туркевич болды. Тотықтырғыш есебінде натрий цитраты қолданылады. Реакция барысында түзілетін нанобөлшектердің мөлшерін әсерлесуші заттардың қатынасын өзгерте отырып, оңай бақылауға болады.

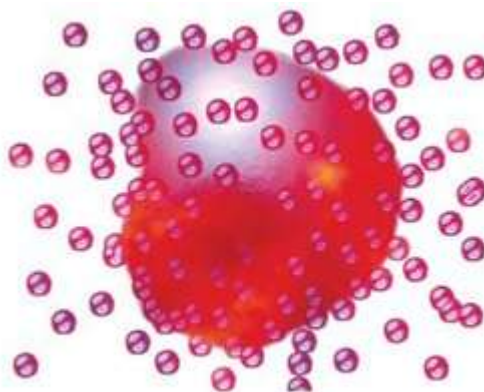


4.2-сурет. Алтын нанобөлшегінің меншікті беттік түсірілімі

Ең бастысы осы алтын нанобөлшегін медицина саласында пайдалануға сұраныс артуда. Оны обыр ісігі ауруына шалдыққан науқастарды емдеуде қолдану көп қызығушылық туғызып отыр.

4.3 Күміс нанобөлшектері

Күміс нанобөлшектерінің қасиеттері іс жүзінде бірегей болып табылады. Алдымен, олардың таңқаларлық бактерицидтік және вирусқа қарсы қасиеттері болуында. Күміс иондарының, микробқа қарсы қасиеттері ұзақ уақыттан бері адамзат баласына белгілі болып келеді. Әрине, көптеген қарапайым күміс сүзгі арқылы алынған шіркеудегі «қасиетті судың», шипалы қасиеттері жайлы бүгінгі таңда белгілі болып табылады. Мұндай суларда қарапайым суда болуы мүмкін көптеген ауру тудыратын бактериялар болмайды. Сол себепті мұндай сулар көптеген жылдар бойы иісі, түсі өзгермей сақтала береді. Мұндай “күміс” суларын медицинада асқазан жарасы, ойық жара, қуық ауруларын емдеуде қолданады. Сонымен қатар, күміс иондарының концентрациясы бар бұл су адам денсаулығына пайдалы әсерін тигізеді және зиянды бактериялар мен микроағзаларды бейтараптандыруға көмектеседі. Күміс нанобөлшектері күміс иондарына қарағанда мың есе тиімді бактериялар мен вирустарға қарсы күресе алатындығы анықталды. Осыған мысал ретінде күміс нанобөлшектерінің аз концентрациясының барлық белгілі микроағзаларды (СПИД-вирустарын) шығын шығармай жойғандығын эксперимент нәтижелері көрсетті (4.3-сурет).



4.3-сурет. Вирустардың жасушаларға шабуыл жасап жатқан кезі.

Сонымен қатар, зиянды вирустарды ғана емес, сонымен қоса олармен зақымдаған жасушаларды өлтіретін антибиотиктерге қарағанда, нанобөлшектердің әсері өте таңдамалы: олар вирустарға ғана әсер етеді, сонымен қоса, жасуша зақымданбайды. Қазіргі таңда осы күміс нанобөлшектерін фармацевтикалық дәрі-дәрмектерге пайдалану жөнінде

зерттеу жұмыстары жүргізілуде. Қазірдің өзінде олар қол жетерліктей қолданыс тауып отыр.

Мәселен, қазір құрамында күміс нанобөлшектері бар тіс пасталарын шығарылып жатыр, олар тек ғана тісті тазалап қоймай, сонымен қатар тісті әртүрлі вирустардан қорғап тұрады. Сондай-ақ күміс нанобөлшектерінің аздаған концентрациясы жоғары сапалы жақпа майларға (кремге), оларды пайдалану барысында құрамы бұзылмау үшін қолданылып жүр. Күміс нанобөлшектері негізіндегі қоспалар антиаллергенді консерванттар ретінде крем, шампунь, макияжға арналған косметикалық құралдарда және т.б қолданылады. Оларды пайдаланған кезде қабынуға қарсы және емдік әсер байқалады.

Құрамында күміс нанобөлшектері бар тоқыма маталар дезинфекциялық қасиеттерге ие. Мұндай маталар медициналық халаттар, төсек-орын және т.б. үшін таптырмас.

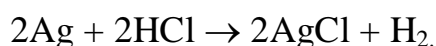
Нанобөлшектерді көптеген қатты беттерге (шыны, ағаш, қағаз, керамика тотығы, металдар және т. б.) жаққаннан кейін бактерицидтік қасиеттерді ұзақ сақтауға қабілетті. Бұл тұрмыстық қолдануда жарамдылық мерзімі ұзақ, жоғары және тиімді зарарсыздандырушы аэрозольдер алуға мүмкіндік береді. Хлор, карбол қышқылы және химиялық зарарсыздандыру құралдырынан айырмашылығы, нанобөлшектер негізіндегі аэрозольдер улы емес және адамдар мен жануарлар денсаулығына кері әсері жоқ.

Егер ғимараттардың қабырғаларын жабатын бояу материалдарында күміс нанобөлшектері болғанда, қабырғалар мен төбелерде көптеген патогенді микроағзалар болмас еді. Күміс нанобөлшектерін суды тазартатын көмір сүзгілер құрамына қосу суды тазалауды айтарлықтай арттырады.

Күміс нанобөлшектері зарарсыздандырушы қасиеттерінен басқа, жоғары электрөткізгіштік қасиетке ие. Бұл әртүрлі өткізгіш желімдер жасауға мүмкіндік береді. Бұл желімдер микроэлектроникадағы ұсақ электронды бөлшектерді қосу үшін пайдаланылады.

Осылайша, кішкентай, көзге көрінбейтін, экологиялық таза күміс нанобөлшектері барлық жерде қолданылуы мүмкін, мысалы, тазалық пен гигиенада: косметикалық құралдарды, хирургиялық құрал - саймандарды зарарсыздандыруда қолданылады.

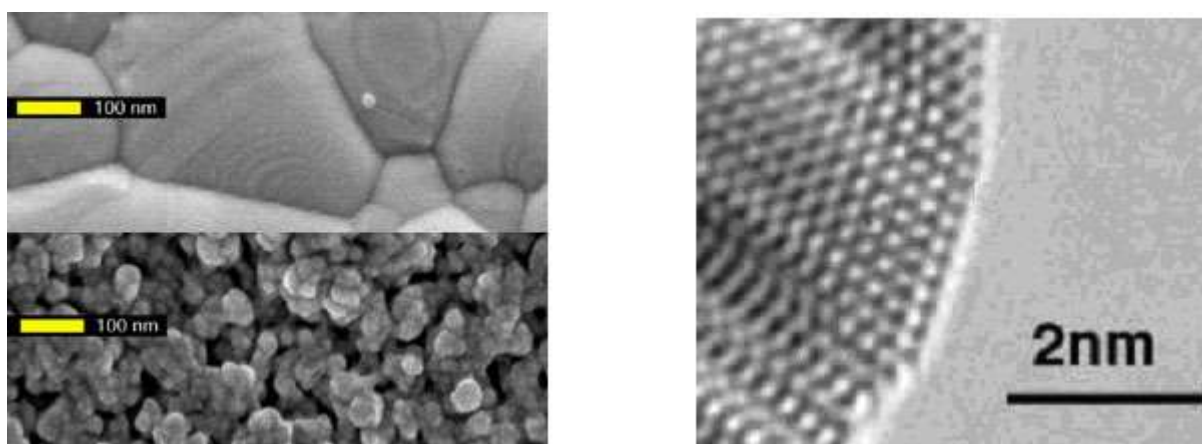
Мысалы, күмістің қарапайым үлгілері тұз қышқылымен өзара әрекеттеспейді. Ал алтын нанобөлшектері мен тұз қышқылының әрекеттесу реакциясы келесі сызбанұсқа бойынша өтеді.



Күміс нанобөлшектерінің реакцияға қабілеттігінің жоғарылығы (4.4-сурет) яғни ол факт, олардың ауру туғызатын бактерияларды жоятын күшті бактерицидтік әсерімен түсіндіріледі.

Күміс нанобөлшектерінің бактерицидтік қасиеттерін пайдалану үшін оларды материалдарға, мысалы төсек-орынға қажетті маталарға қосуға болады. Күміс нанобөлшектері бар қабықтарды ауру тудыратын

бактериялардан қорғануда асхана аспаптарын, есік тұтқасын, тіпті компьютерге арналған пернетақта және тышқанды қаптауға болады. Нанобөлшектер дезинфекциялау және жуу құралдарының (соның ішінде тіс және тазалағыш пасталар, кір жуу ұнтақтары, сабын және косметика) жаңа жабындаларын алу кезінде қолданыла бастады. Нанобөлшектер болат пайдалану құру кезінде жаңа жабындарды дезинфекциялау және жуу құралдарының (соның ішінде тіс және тазалағыш пасталар, кір жуу ұнтақтары, сабын және косметика). Күміс нанобөлшектерінің түрлендірілген жабындыларын микробқа қарсы құралдар ретінде, қауіпті инфекцияның алдын алуда: көлік, қоғамдық тамақтандыру кәсіпорындарында, ауыл шаруашылығы және мал шаруашылығында, балалар, спорттық, медициналық мекемелерде пайдаланылуы мүмкін.



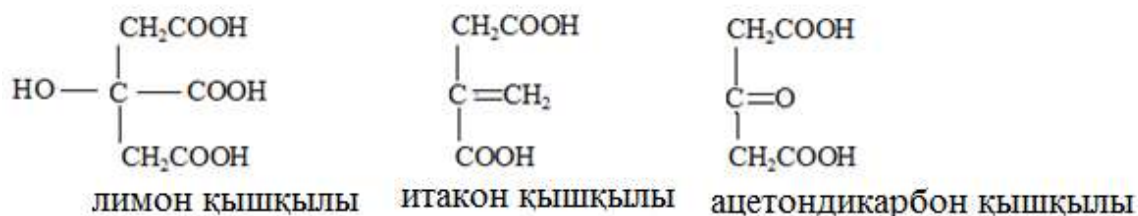
4.4-сурет. (Сол жақ жоғары жағында) қарапайым күміс меншікті беттік микросурет, ал (сол жақ төменінде) күміс нанобөлшегінің меншікті беттік микросуреті. Оң жағында атом-күшті микроскоп арқылы түсірілген күміс нанобөлшегінің түсірілімі [7].

Күміс нанобөлшектерін су тазарту және ауаны кондиционерлеу жүйелерінің фильтрлерінде, бассейндерде, душ және басқа да жалпы орындарда ауру тудырушы микроағзаларды жою үшін пайдалануға болады.

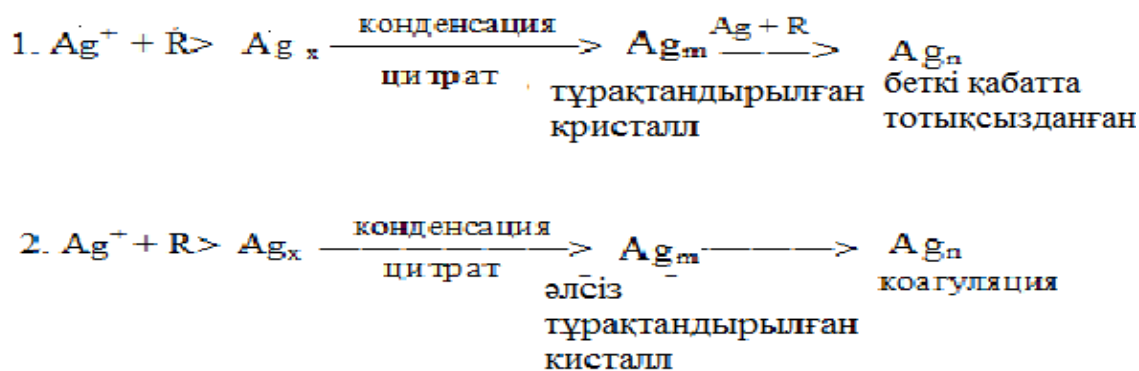
Күміс нанобөлшектерін алудың әртүрлі әдісі бар. Күміс алтынға қарағанда реакцияға түсуге бейім белсенді металл. Ұзақ уақытқа тұрақты жіңішке өлшемді нанобөлшектер алу өте қиын. Синтездеуді дұрыс жасау және қажетті тұрақтандырғыш дұрыс таңдау арқылы бұл мәселені шешуге болады. Бұл ретте сулы ортада күміс нанобөлшектерін алудың бір қиындығы онда түзілген нанобөлшектердің концентрациясы 10^{-4} моль/л кем болатындығын атап кету қажет.

Цитрант әдісінде күміс иондарының Ag^+ тотықсыздану принциптерінің мүмкіндігін алғашқылардың бірі болып Ли және Майсель көрсетті. Бірақ күміс алтынға қарағанда белсенді металл болғандықтан ($E^{\circ}_{Ag^+|Ag} = 0,8$ В, $E^{\circ}_{Au^{3+}|Au} = 1,5$ В) күміс нанобөлшектерінің синтезі аса қиын өтеді, мұнда күмістің тотығуы және агрегаттануы жүреді. Сондықтан күміс нанобөлшектерін тұрақтандыру қажет. Күміс нанобөлшектерін цитрант

әдісімен алу кезінде цитрант ионы тотықтырғыш және тұрақтандырғыш қызметін атқарады. Ол натриі тұзының сулы ерітіндісінде лимон қышқылын еріту арқылы алынады. Ерітіндіні қыздырғанда цитрант ионы тотығып, ацетондикарбонды және итаконды қышқылдар түзіледі. Бұл қышқылдар бөлшектердің бетінде адсорбцияланады және олардың өсуін қадағалайды.



Бүгінгі таңда күміс нанобөлшегі түзілуінің 2-механизмі белгілі:



Мұндағы:

Ag_x – күміс атомдарының кластерлері (<1 нм);

Ag_m – цитратпен тұрақтандырылған, алғашқы нанобөлшектер (~1 нм);

Ag_n – соңғы нанобөлшектер;

R – тотықсыздандырғыш.

Бірінші және екінші механизм бойынша алғашында күміс атомының кластері пайда болады, содан кейін тұрақтандырушы - цитратпен әрекеттесіп, ірі бөлшектер түзе отырып, конденсацияланады. Өлшемдері 1 нм-ге жеткенде конденсациялану тоқтайды, бірінші және екінші механизм бойынша нанобөлшектерінің өсу үдерісі әртүрлі ерекшелене бастайды.

Бірінші жағдайда, тұрақтандырғыш концентрациясы жеткілікті болғандықтан бөлшектердің ары қарай өсуі күміс ионының тотығуынан болады. Бұл кезде бөлшек өлшемдері баяу өседі, шар тәрізді тұрақты нанобөлшектер түзіледі.

Екінші жағдайда, кластерлердің агрегациясын болдырмау үшін тұрақтандырғыш (стабилизатор) концентрациясы жеткіліксіз болды. Бұл үлкен диаметрлі нанобөлшектердің түзілуіне әкеледі [7].

4.4. Микро- және наноөлшемді бор карбиді: синтез, құрылымы және қасиеті.

Қазақстанда бордың қосылыстарының бірегей қорлары бар, соның ішінде борат кендерінің Индер орындары, осы күнге дейін әлі толық зерттелмеген және үлкен ғылыми және практикалық қызығушылық тудыруда. Осыған орай бор карбидінің наноөлшемдерін зерттеулер бойынша шолуды қарастыруда қызығушылық көрсетеді.

Бор карбиді бұрыннан өзінің төмен тығыздығымен, қаттылығының жақсы көрсеткішімен, берік қасиетімен, жоғарғы балқу температурасымен, химиялық инерттілігімен, сонымен қатар спецификалық ядролық және электрлік қасиеттерімен химиктердің, физиктердің, материалтанушылардың және басқа да мамандардың назарын аудартып келеді. Соңғы уақытта бұл қызығушылық бор карбидінің негізінде құрышты, термоэлектрлік, жартылай өткізгіштік, биологиялық және радиацияны берік материалдар жасау бойынша жұмыстардың белсенді дамуымен байланысты [8-10].

Құрылымдық параметрлердің түрленуі және кәдімгі үлкен кристаллдардың микро- және нанокристаллдарға айналуы олардың физика химиялық және механикалық қасиеттеріне, сонымен қатар эксплуатациялық сипаттамаларының өзгеруіне септігін тигізеді. B_4C ($B_{12}C_3$) формуласы бор карбидінің көптеген коммерциялық өнімдеріне сәйкес келеді. Сонымен қатар басқа да формулалар кең таралған, мысалы $B_{13}C_2$ немесе B_7C_2 , бұл формулалар құрылымдық бос орындардың нәтижесінен түзілетін жоғары- және стехиометриялыққа дейінгі фазаларға сәйкес құрылымдарды көрсетеді. Бор карбидінің құрылымдарының көбірек таралған түрлерінің негізгі физика – химиялық сипаттамалары 4.1-кестеде келтірілген [3].

Бормен допирленген бор карбидімен және алмаз негізіндегі 8 мм^3 көлеміндегі цилиндр түріндегі композициялық материалдар негізін қалаушы ретінде графит түріндегі трубостат фазаны BC_x ($x=1, 1.5, 3$) қолдану арқылы 20 ГПа қысымда және $T=2300 \text{ К}$ көппуансонды аппаратта алынған [11]. Композициялық материалдар жартылай өткізгіштік қасиетке және жоғары қаттылыққа ие ($88 \pm 3 \text{ ГПа}$).

Кремний, бор, көміртек және азот негізіндегі күрделі қосылыстар жоғары термиялық тұрақтылықты (2000 К дейін) көрсететін C (талшық)/SiC (толтырғыш)/ Si-B-C-N композиттері үшін матрица ретінде қолданылады. Бұл композиттер көміртекті талшықтан және карбид кремнилі толтырғыштан құралған кеуекті дайындамалар Si-B-C-N бастамшыларды (ары қарай пиролиздеу) сіңіруді бірнеше циклде жасау жолымен дайындайды.

Келтірілген мағлұматтар микро- және нанобөлшектерді, нанотүтікшелерді, наносымдарды, жұқа қабықтарды және бор карбиді негізіндегі көлемді материалдарды алу әдістерінің өңделген жан – жақтылығы арсеналының бар екендігін көрсетіп тұр. Бір жағынан, бұл қосылыстың синтетикалық және материалтанушылық мүмкіншілігінің кеңдігін көрсетіп тұр, екінші жағынан – мұндай материалдардың қасиеттерінің жоғары дәрежесімен қоса оларды алу үдерісінің экономикалық

көрсеткіштерін есепке ала отырып тиімді дайындау әдісін таңдауға талабын жоғарылатады.

4.1 кесте. Бор карбидінің кең таралған құрылымдарының негізгі физика – химиялық сипаттамалары [3]

Параметрі	B ₄ C	B _{6,5} C	Сілтемелер
Құрылымы	Ромбоэдрлік	Ромбоэдрлік	12
Кеңістіктегі тобы	R3m	R3m	12
Қарапайым ұяшықтардың параметрлері, нм			12
A	0.5598	0,5630	12
B	1.2120	1.2190	12
Тығыздығы, г·см ⁻³	2.52	2.462.488	12,13
Құрамындағы көміртегі, ат. %	20	13.33	10-12
T _{балқу} , К	2620-2740	-	10
	-	2730	12
	2720	~2670	14
Виккерс бойынша қаттылығы, ГПа	48.5	37	14
Қозғалыс модулі	198-205 ^a	185-195	15
Аймақтың электр кедергісі, эВ	10 ⁻³ -10 ⁻¹	~8·10 ⁻⁴	12, 14
Тыйым салынған аймақтың ені	1,64	-	12
ТКЛР ^b (300-1100), К ⁻¹	4,5·10 ⁻⁶	5.5·10 ⁻⁶	12

Түсініктеме: а – B_{4,3} құрам үшін; б – сызықтық таралудың температуралық коэффициенті

Көптеген жаңа материалдарды жасауда өзін жақсы көрсеткен нанокұрылымдық тәсіл бор карбиді үшін елеулі нәтижелер әкелмеді. Бор карбиді негізінде микро- және нано композиттердің физика – химиялық және физика – механикалық қасиеттерінің жасалуы кезіндегі беттік бөліктің ерекшелігімен өлшемдік эффектілердің рөлдерін терең зерттеу іргелі білімдерді тереңдетіп қана қоймай, сонымен қатар бор карбидінің дәстүрлік салаларда да (тегістеп өңдеу, үйкеліс түйіндерінің бөлшектері, атомдық техника және құрышты қорғаныс) және жаңа салаларда қолданылуының кеңеюіне мүмкіндік туғызады. Атомдық және космостық техникада қолданылатын материалдарда бор карбидінің нанокристалдық жағдайда қолдану, бұл материалдарға радиациялық сәулеленудің теріс әсерін төмендетеді – олардың радиациялық сыңақтануының азаюына мүмкіндік туғызады.

4.5 Органикалық нанобөлшектер

Қазіргі уақытта металл нанобөлшектеріне арналған жұмыстардың нанохимия саласында алатын үлесі зор.

Ең алдымен, бұл мұндай бөлшектердің катализде қолдануымен байланысты [12]. Жекелеген металл атомдарының шайылуы белсендірудің бірден бір соңғы жолы, нанокатализатор ерітіндісінде жүріп өтетін модельді реакциялар екені көрсетілген.

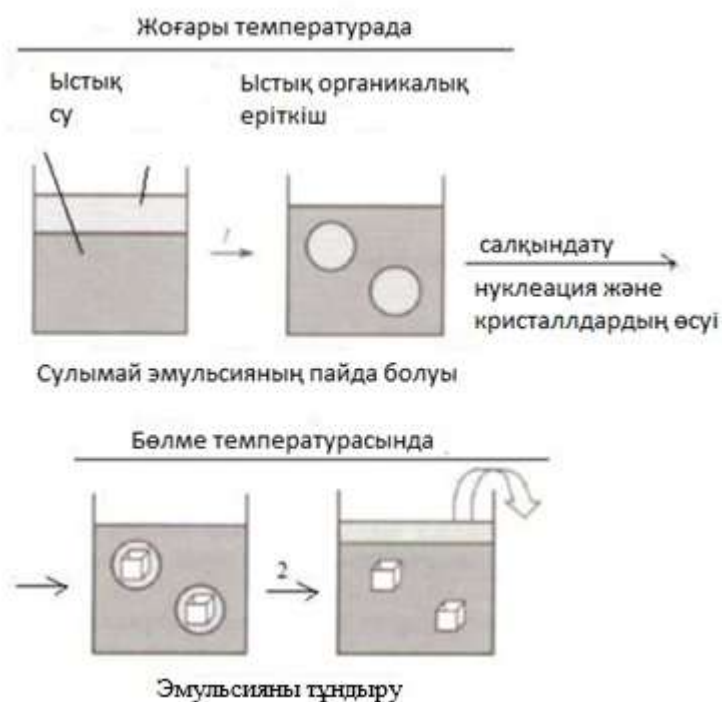
Соңғы кездері органикалық қосылыстармен тұрақталған металл нанобөлшектері кең қолданысқа ие [13].

Қазіргі таңда нанотехнология назары биохимия және медицина саласында тоғысуда. Биохимия және наномедицинаның дамуы, көміртегі мен сутегі атомдарынан басқа, азот, күкірт, галогендер, және олардың қатысуымен болатын үдерістер механизмдерінен тұратын, күрделі органикалық қосылыстардың қасиеттерімен анықталады [14].

Химия саласында органикалық нанобөлшектер синтезі әзірге толық жетілдірілмеген. Физикалық әдістерді қолдану – механикалық ұсақтау және лазерлі абляция – органикалық қосылыстардың термиялық тұрақсыздығынан және балқу температурасының төмендігінен шектелген.

Периленді нанобөлшекті алу үшін еріткішті ауыстыру – қайта тұндыру әдісі әзірленді. Бұл әдістеменің мәні қажетті зат еріткіштерінде ерітілген антиеріткішті көп мөлшерде микромөлшерінің тез енуіне негізделген. Қоршаған ортаның кездейсоқ өзгеруінен органикалық молекулалардың тұнуы пайда болады. Қайта тұндыру әдісі әр түрлі органикалық қосылысты нанобөлшектердің синтезі үшін кең қолданады. Мысалы, перилен бөлшегін орташа мөлшерде алу үшін 100 нм, $0.25 \cdot 10^{-3}$ М ацетонда перилен ерітіндісіне су қосып жиі араластырды. Беттік активті заттарды қоспай сулымай эмульсиясында нанобөлшектерді алу әдістерінің нұсқасы [12] жұмыста көрсетілген.

Эмульсияны қолдану барысында пайда болған нанобөлшектердің механизмнің сызбанұсқасы 4.5-суретте көрсетілген. Алдымен мақсатты заттың сулымай эмульсиясын жоғары температурада алады.



4.5-сурет. Эмульсиялы әдіспен нанобөлшектің пайда болу сызбанұсқасы: 1 – араластыру барысында сулымай эмульсиясын алу; 2 – нанобөлшектердің сулы фазаға ауысуы, мысалы, ультрадыбыс әсерінен.

Содан соң эмульсияның органикалық фазасында бөлме температурасына дейін салқындауы кристаллдардың өсуімен нуклеацияға алып келеді. Кейін пайда болған нанобөлшектерді механикалық жолмен, мысалы, ультрадыбысты қолдану арқылы сулы фазаға ауыстырады. Сондай жолмен алынған тетраценнің нанобөлшегінің мөлшері 85 нм және антраценнің мөлшері 75 нм.

Қазіргі таңда, субкризистік және асқынкризистік жағдайларда әртүрлі заттарды қолдану сияқты, органикалық қосылыстардың нанобөлшегін алу үшін белсенді бағыттар дамуда. Асқын кризистік флюидті технология көмегімен органикалық нанобөлшектерді алу мүмкіндігі біршама кеңейтілді. Органикалық қосылыстардың нанобөлшектерінің криохимиялық синтезі суық пен жылудың үйлесуіне негізделген. Алынған материалдар қасиеттерін басқару үшін аралық және мақсатты өнімдерді басқарусыз өзгерістерді алдын алу үшін төменгі температуралар қолданылады. Материалдардың ерітінділерінің терең мұздату әдісі нәтижесінде еріткіш және еріген материалдар тез қатады. Криохимиялық технология көмегімен әр түрлі материалдар алынады, 4.6-сурет [12].



4.6-сурет. Криохимиялық технология материалдары мен өнімдері [12]

Кристалдық ұнтақтардың дәрілік препараттарын төменгі температураны қолдану арқылы модифицирлеу мен ұсақтаудың жаңа әдісі ұсынылды. Бұл әдіс, суық бетке заттардың буларының бөлме температурасына дейін қыздырғаннан соң, суық бетке заттардың конденсациясы кезінде пайда болатын, жүйенің тепе-теңдіксіз метастабильді күйлерін пайдалануға негізделген.

Қайталауға арналған сұрақтар

1. Асфальтенді наноагрегаттар.
2. Алтын нанобөлшектері.
3. Күміс нанобөлшектері.
4. Күмістің нанобөлшектерінің өсу және түзілу механизмін түсіндіріңіз.
5. Асфальтен молекуласынан нанокластер түзілу сызбанұсқасын түсіндіріңіз.
6. Микро- және нанобөлшемді бор карбиді: синтез, құрылымы және қасиеті.
7. Органикалық нанобөлшектер
8. Нанобөлшектердің эмульсионды әдіспен түзілуінің сызбанұсқасы.

Әдебиеттер

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // *Science*. – 2004. – №306. – P. 79.
2. Mullins O.C. // *Energy Fuels*. – 2010. – № 24. – P. 2179.
3. Мансуров З.А. Развитие нанотехнологии в области химии / Белая книга по нанотехнологиями / под. ред. З.А. Мансурова, М.Т. Габдуллина. – Алматы, 2014. – С. 219.
4. Ching M.-J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B. et al. // *Energy Fuels*. – 2010. – № 24. – P. 5028.

5. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашкина Р.Б., Зык Н.В., Зефирова Н.С. Наночастицы золота, модифицированные координационными соединениями металлов: синтез и применение // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 1. – С. 65-90.
6. Ung T., Liz-Marzhan L.M., Mulvaney P. // J.Phys. Chem. B. – 2001. – № 15. – P. 3441.
7. Керимкулова М.Р., Азат С., Керимкулова А.Р., Сейтжанова М.А., Мансуров З.А. Разработка и изучение физико-химических характеристик сорбентов на основе углерода, глины и соединений серебра// VII Межд. Симпозиум «Физика и химия углеродных материалов. Наноинженерия». – Сентябрь 17-19. – Алматы, 2014.
8. Caironi M., Gili E., Sakanoue T., Cheng X., Siringhaus H. // ACS Nano. – 2010. – № 4. – P. 1451.
9. Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., ChMurthy T.S.// Int. mater.rev. – 2010. – 55, 4.
10. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. // J. Am Ceram. Soc. – 2011. – 94, 3605.
11. Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. – 2012. – 81 (6). – стр. 549-559
12. Соложенко В.Л., Куракевич А.А., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. // Сверхтверд. матер. – 2006. – (5), 3.
13. Утехина А.Ю., Сергеев Г.Б. Органические наночастицы // Успехи химии. – 2011. – 80 (3). – стр. 233-248.
14. Nath S., Jana S., Pradhan M., Pal T. J. Colloid // Interface Sci. – 2010. – стр. 333, 341.

ТАРАУ 5. КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ НАНОМАТЕРИАЛДАР

5.1. Тиімділігі жоғары және энергия үнемдегіш ток көздеріне арналған жаңа материалдар [1]

Ю.Д. Третьяковтың ғылыми мектебі жаңа өнімділігі жоғары және тиімді энергия көздеріне арналған материалдар жасаумен айналысады [1]. Ю.Д. Третьяков және оның әріптестері [1] алғаш рет литийлі химиялық ток көздері үшін $\text{PANI@V}_2\text{O}_5$ «нанобұрамалар», $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ наноөзектер, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ наноленталар сияқты жаңа катодты материалдар синтезделді. Осындай материалдарды ультрадисперсті, анизотропты түрде алу, циклдеу үдерісінде және сыйымдылық сипаттамалары 450-500 мАсағ/г дейін болатын электрохимиялық тұрақтылықты арттыруға мүмкіндік береді.

Құрамында марганец диоксиді мен ванадий оксиді (V) бар ультрадисперсті материалдар негізіндегі катоды бар литийлі аккумуляторлардың жұмыс прототиптері жасалған, және алынған материалдарда литийдің тиімді диффузия коэффициенттері анықталған. Формула бірлігіне 3.4 литий ионына дейін енгізуге болатын, 20 мА/г тогында 500 мА/г дейін бастапқы сыйымдылығы бар, ванадийлі бронзаның наноленталары мен наноөзектері аса жақсы сипаттарға ие екендігі көрсетілген. Нанокристалдың функционалдық қасиеттерінің тозуы электролитпен паразитті өзара әсерлесумен байланысты екендігі көрсетілген және материалдың белсенді бетін «қорғау» жолымен минимал мөлшерге келетіндігі көрсетілген [2].

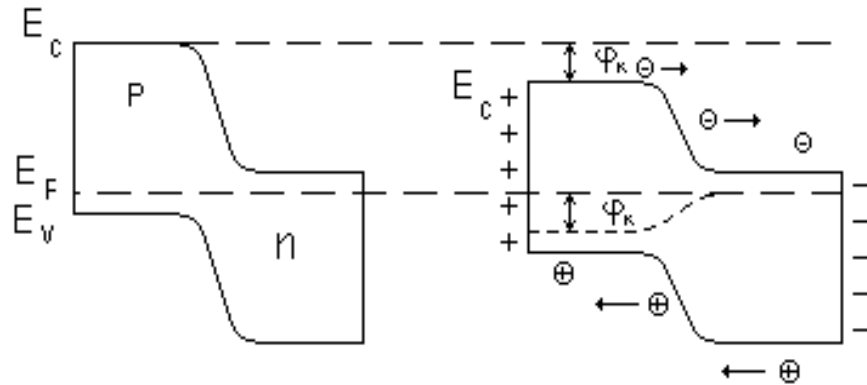
5.2. Күн элементтері

Қазіргі уақытта, күн батареялары спутниктер мен ғарыш кемелерін ұзақ ұшыру кезінде ең маңызды энергия көзі болып табылады. Олар сондай-ақ жерде де ұтымды қолданылады. Энергияны бүкіл дүние жүзінде өте көп қолдану қажеттілігінің жоғарылауына байланысты қарапайым энергияны өндірудің қайнар көздері жақын болашақта таусылып бітуге жақын. Сондықтан да бізге балама энергия көзі қайнарын табуды жобалап және қолдану керек және біздің жалғыз сарқылмас табиғи энергия көзіміз – Күн болып отыр. Негізгі күн энергиясын жеткізуші - күн батареялары болып есептеледі, өйткені жоғары тікелей электр энергиясына күн сәулесін түзіп, сәйкесінше төмен эксплуатациялық ұдайы қуат түзеді де, қоршаған ортаны ластамайды және төмен эксплуатациялық шығындар жасамайды.

Ауданы 2 см^2 жеке кремнийлі күн элементі 0.5-0.6 В бос жүріс (холостой ход) кернеуіне және 30-дан 80 мА дейінгі қысқа тұйықтау тоғына ие болады, осындай элементтердің тізбекті – параллель түрде үлкен батареяға қосылуы аса үлкен кернеу мен токтарды жүктемеге әкелуге мүмкіндік береді.

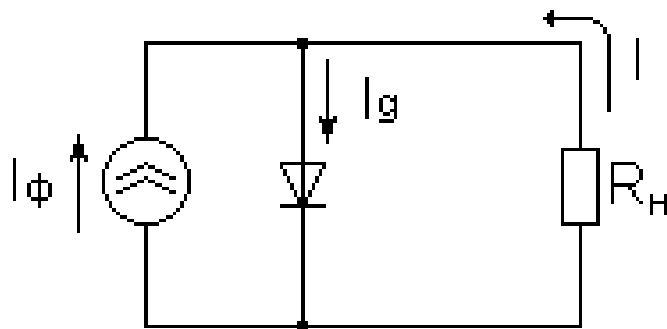
Күн элементтерінің әсері ішкі фотоэффекттің пайда болуына негізделеді. Неғұрлым ең көп тарағаны р-п-ауысулы күн элементі болып табылады. р-п ауысуы жарықпен тыйым салу аймағының енінен асып кететін энергия

кванттарымен жарықталынғанда, электрон–тесік жұбының генерациясы жүзеге асып және олардың р-п ауысуының электрлік өрісімен бөлінуі жүзеге асады. Электрон-тесік жұп генерациясын құрып, оларды р-п-ауысу электрлі аумаққа айырады. Егер де, сыртқы тізбек ашық болса, онда р-п-ауысуының екі жағынан да белгідегі зарядтар жиналады. Нәтижесінде, Φ_k шамасына Ферми деңгейінің төмендеуі (фото – Э.Қ.К.) жүзеге асады, ал сыртқы шығыстарда потенциалдар айырымы пайда болады.



5.1-сурет. р-п - ауысуы бар күн элементінің зоналық диаграммасы
а – қараңғыда, б – жарықта

Күн элементі тамаша вольтамперлік қасиеті бар деп саналады. Келісінше эквивалентті сызба 5.2-суретте көрсетілгендей, тиісті алмастыру сызбанұсқасы көрсетілген, параллельді тиісінше, I_ϕ тұрақты ток көзі енгізіледі, қозған теңсіз күн сәулесі тасымалдаушылар ығысуын көрсетеді.



5.2-сурет. Күн сәулесі элементінің идеалданған эквивалентті сызбанұсқасы

Күн элементінің вольтамперлік сипаттамасы (ВАС), жартылай өткізгіш диодының ВАС-нан ток ретінде I_ϕ мүшесінің пайда болуымен жинақталатын элементі астында жарықтандыру арқылы ағатын, басқа бөлігі сыртқы жүктеме ретінде:

$$I_\phi = I_d + I, \tag{1}$$

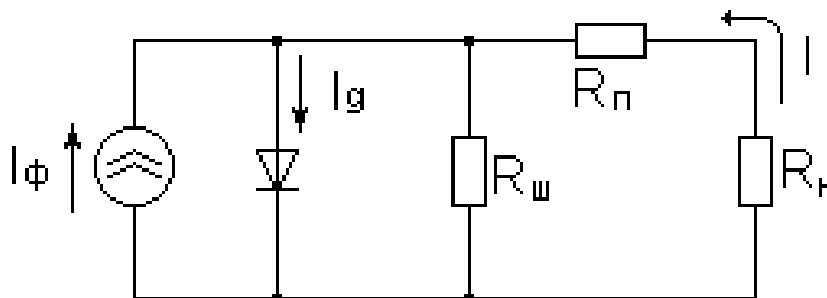
$$I_d = I_0(\exp(qU/kT) - 1), \tag{2}$$

I_0 – p-n – ауысуының қанығуының кері тогы;
 q – электрон заряды;
 T – абсолютті температура (C);
 k – Больцман тұрақтысы;
 U – кернеу.

Ашық сыртқы тізбек кезінде, оның кедергісі шексіз және $I=0$ болғанда (1) және (2) теңдеулерінен күн элементінің бос жүрістің (холостой ход) U_{xx} кернеуін анықтауға болады:

$$U_{xx} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_\phi}{I_0} + 1 \right) \quad (3)$$

Сәйкесінше, берілген I_ϕ тоғында бос жүріс кернеуі I_0 қанығу тоғы азайғанда логарифмді түрде артады.



5.3-сурет. Күн элементінің балама сызбанұсқасы [3]:
 R_n – тізбекті кедергіні ескергенде; $R_{ш}$ - шунттаушы кедергі

p-n - ауысуындағы кедергілер мен рекомбинацияларды ескеру ВАС-ның ашық түрдегі өрнегіне жетеді:

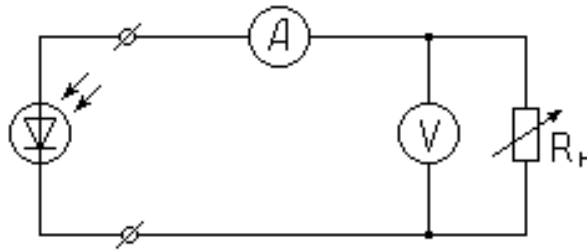
$$I = I_\phi - I_0 \left(\exp \frac{q(U+IR_n)}{AkT} - 1 \right) - \frac{U+IR_n}{R_{ш}} \quad (4)$$

4-теңдеуге A коэффициенті енгізілген, ол идеал сипаттамаларға нақты прибордың параметрлерін жуықтау дәрежесін көрсетеді. Әдетте R_n қарағанда $R_{ш}$ шунттаушы кедергі **бірнеше ретке жоғары болады** және оның әсерін елемуге болады. Сонда (4) теңдеу мына түрде жазылады:

$$I = I_\phi - I_0 \left(\exp \frac{q(U+IR_n)}{AkT} \right) - 1 \quad (5)$$

Күн элементтерінің ВАС өлшеуге арналған қондырғы, 5.4-суретте көрсетілгендей, санды милиамперметрден, санды вольтметрден және R_n айнымалы жүктеме ретінде қолданылатын потенциометрден тұрады.

Көбінесе жұмыстарда күн элементінің негізгі параметрлері анықталады: P_{\max} - максималды шығыс қуаты, ξ - толтыру коэффициенті, η - пайдалы әсер коэффициенті, I_0 - қанығу тоғы, A - сапа коэффициенті.

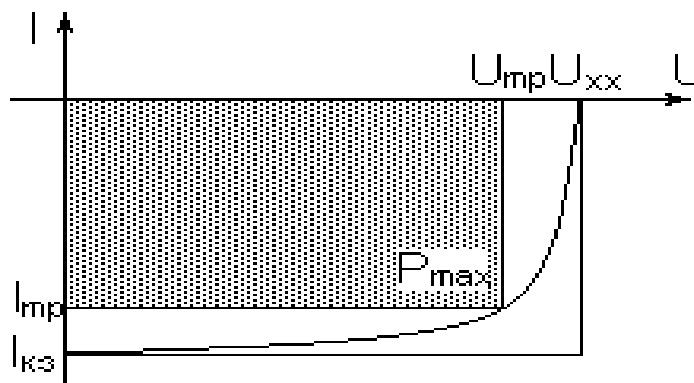


5.4-сурет. Күн элементін іске қосу сызбанұсқасы [3]

Толтыру коэффициенті I_{mp} және U_{mp} жақтары бар енгізілген тіктөртбұрыштың максимал ауданының $I_{кз}$ және U_{xx} сипатталған жақтары бар ауданына қатынасымен анықталады, 5.5-сурет:

$$\xi = \frac{I_{mp} U_{mp}}{I_{кз} U_{xx}} \quad (6)$$

Мұндағы I_{mp} және U_{mp} максималды қуаттағы ток пен кернеу.



5.5-сурет. Жарықтандырылған күн элементінің вольт-амперлік сипаттамасы

$I_{mp} \cdot U_{mp}$ көбейтіндісі берілген жарық ағыны үшін күн элементінің максимал шығыс қуатын (P_{\max}) білдіреді [3].

Фототүрлендіргіштің пайдалы әсер коэффициенті:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{пад}}} = \frac{\xi U_{xx} I_{кз}}{P_{\text{пад}}} \quad (7)$$

$P_{\text{түс}}$ – күн элементіне түсетін сәулеленудің қуаты.

Идеал жағдайдағы күн элементінің вольт-амперлік сипаттамасы ($R_{\text{п}}=0$), ($R_{\text{ш}}=\infty$) болғанда былай өрнектеледі;

$$I = I_0 \left(\exp \frac{qU}{kT} - 1 \right) - I_\phi \quad (8)$$

Вольт-амперлік сипаттама төртінші квадрант арқылы өтетін болғандықтан, құрылғы қуатты жүктемеге береді, яғни энергия көзі болып табылады. Шығыс қуаты мынаған тең болады:

$$P = IU = I_0 U \left(\exp \frac{qU}{kT} \right) - I_\phi U \quad (9)$$

Максимал қуаттың генерация режимінде:

$$\left(\frac{dP}{dI} \right)_{\substack{I=I_{mp} \\ U=U_{mp}}} \approx 0 \quad (10)$$

(10) теңдікті дифференциалдай отырып, мынаны аламыз:

$$I_{mp} = I_0 \beta U_{mp} \exp(\beta U_{mp}) \approx I_\phi \left(1 - \frac{1}{\beta U_{mp}} \right) \quad (11)$$

$$U_{mp} = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\frac{I_\phi}{I_0} + 1}{1 + \beta U_{mp}} \right) \approx U_{xx} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta U_{mp}) \quad (12)$$

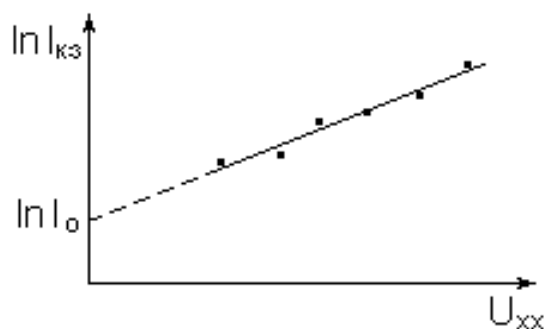
Мұндағы: $\beta = q/kT$. Максимал шығыс қуат мынадай өрнекпен анықталады:

$$P_{max} = I_{mp} U_{mp} \approx I_\phi \left[U_\phi - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta U_{mp}) - \frac{1}{\beta} \right] = I_\phi (E_m : q) \quad (13)$$

$$E_m \equiv q \left[U_{xx} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta U_{mp}) - \frac{1}{\beta} \right] \quad (14)$$

E_m шамасы, бір фотонның жұтылуы кезінде және элементтің сыртқы тізбекпен тиімді үйлескені кезінде жүктемеде бөлінетін, максимал энергияға сәйкес келеді.

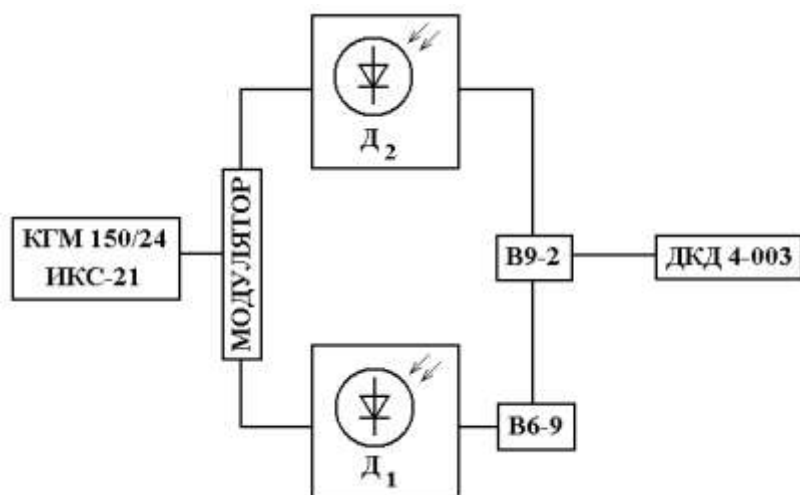
I_0 қанығудың кері тоғын анықтау үшін $I_{кз} = f(U_{xx})$ тәуелділігін пайдаланамыз. Ол үшін түсетін сәулеленудің $P_{түс}$ қуат деңгейін өзгертетін, бейтарап жарық фильтрлерінің жиынтығы арқылы үлгіні жарықтандыру арқылы берілген тәуелділікті ала отырып, 5.6-суретте көрсетілгендей етіп, абцисса өсі бойымен сызықты масштабта U_{xx} -ті, ал ордината өсі бойымен $I_{кз}$ мәндерін логарифмдік масштабта орналастыра отырып, график тұрғызамыз.



5.6-сурет. Қысқа тұйықтау тоғы логарифмінің бос жүріс (холостой ход) кернеуінен тәуелділігі

Алынған түзуді $U_{xx}=0$ мәніне дейін экстраполяция жасап, I_0 қанығудың кері тоғының шамасын табамыз.

Қарастырып отырған құрылымдардың квантты эффективтілігінің спектрлері J_{sc} қысқа тұйықтау тоғының түсетін фотондар санына N қатынасы және электрондардың квантқа қатынасымен өрнектеледі деп қарастырсақ (фотон): $Q(\lambda)=J_{sc}(\lambda)eN$, e – электрон заряды, толқын ұзындығының диапазонында 400-1200 нм ИКС-21 монохроматры базасында жинақталған қондырғыда алынған. Өлшеуіш қондырғының блок-сызбанұсқасы 5.7-суретте келтірілген.



5.7-сурет. Спектрлік сипаттамаларды алуға арналған құрылғылардың сызбанұсқасы [6]

Жарық көзі ретінде вольфрам шамдары КГМ-150/24 галогенді толтырумен және 2850 К түсті температурасы болғандықтан қызмет етті. Фотон ағыны тығыздығы көлемі $10^{13} - 10^{14}$ фотон/см²·сек құрайды. Лампа жарығы тікбұрышты жарық импульсында 80 Гц тазалықта және ИКС-21 монохроматрға модульденеді. Қорғаныш дыбысы да модульденген тазалығы 80 Гц, фотоэлементтен алынып В9-2 синхроредакторға ауысады.

Координатты үстелде зерттеліп жатқан фотоқабылдағыш үшін және фотоқабылдағышты эталонға арнап электр сымдарын ұстатқыш орнатылған. [4].

Зерттелініп отырған ФП мен эталонның фотожауабының тоғы іріктеуші В6-9 микровольтметрмен күшейеді де, шығысында сигнал ДКД4-003 екі координаталы график тұрғызушыға түсіп отыратын, В9-2 синхродетекторға беріледі. ИҚ-филтрмен жабдықталған, жарықтың тұрақты көзінің көмегімен, АМ 1.5 жуық жарықтандыру шарттарында спектрлік сипаттамалар алынды. Монохроматты жарық ағының бір мезгілдегі модуляциясы кезінде АМ 1.5 типті тұрақты жарықтандырудың болуы, элементтердің сипаттамаларының қалыпты жұмыс шарттарына сай келетіндігіне кепілдік береді. Монохроматтар көк аймақтан инфрақызыл аймаққа дейін спектрді автоматты түрде ашып отыруды қамтамасыз ететін автоматтандыру түйіні болады, сонымен қатар, барабан шкаласының бүтін мәндерін белгілеу үшін У кірісіне реперлі сигналдарды автоматты түрде жіберіп отырады. Автоматтандыру түйіні спектрдің ажырату жылдамдығын бере алады және монохроматтарды қолмен немесе автоматты режимге ауыстыруға мүмкіндік береді. Фотоқабылдағыштардың У2-8М кірісіне жинақталуы күшейткіш панелінің батырмалары көмегімен жүзеге асады.

5.3 Арглабин формалы дәрі-дәрмек үшін нанотехнология.

Қазіргі таңда науқастың ішкі мүшелеріне бірден жеткізіп және қолдану барысында мүмкін болатын қарсы әсерін төмендететін нано дәрі дәрмектер өндірісі кең орын алуда.

Халықаралық «Фотохимия» ғылыми-өндірістік холдингінде қатерлі ісікке қарсы «Арглабин» дәрі-дәрмегіне енгізілетін эмульгация әдісімен поли (D,L-сүт қышқылы) негізіндегі нанобөлшектер синтезделді. Эмульция әдісімен поли (D,L-сүт қышқылы) негізіндегі нанобөлшектерге полифинил спирті, поливинилпирролидон, Tween-80, криопротектор, органикалық еріткішті эмульгаторлар таңдалынды.

Полимерлер қатынасын өзгерту барысында 1:2 қатынастағы эмульгаторды 1:10 қатынасқа өзгертсек синтезделетін 100 нм-ден 75 нм-ге дейін азаяды. Поливинил спиртінің концентрациясын 10%-ға арттырғанда бөлшектің өлшемі 50 нм-ге дейін кішірейгені байқалады. Яғни, мұнда поли (D, L-сүт қышқылы) эмульгаторларда жақсы еритінін көруге болады. Наноөлшемді бөлшектер алу үшін ультрадыбыстық эмульгирлеу әдісі жиі қолданылады. Сонымен қатар, нанобөлшектің диаметрі 50-500 нм болатыны байқалды.

Алғаш рет арглабин гель-филтрациялық әдісі арқылы липогликопротеинді мицеллаға енгізілді. Әртүрлі рН және температура кезінде мицелланың тұрақтылығы қышқылды және бейтарап ортада байқалды. Деструкция жылдамдығы мен деңгейі қышқылды ортаға байланысты екені анықталды [5].

5.4 Коллоидты наноматериалдар

Нанотехнология саласында қазақстандық коллоид-ғалымдар Қ.Б. Мұсабеков басшылығымен келесідей бағыттарда зерттеулер жүргізілді: табақша бетінен судың булану жылдамдығына беттік активті заттардың (БАЗ) мономолекулалы ленгмюр қабаттарының әсерін зерттеу (көбінесе наноөлшемді қалыңдық 3-5 нм).

Қазақстандық ғалымдардың зерттеулерінде екі өлшемді адсорбциялық қабатта БАЗ-ң агрегаттық күйінің әсерін анықтауға көп көңіл бөлінеді. БАЗ-ң адсорбцияланған қабаты екі өлшемді газ күйінде болғанда су буының жылдамдығына елейтіндей әсер етпейтіндігі анықталды.

[6] жұмыста ісікке қарсы полимерлі препараттардың нәтижелері көрсетілген. Гидрогельдің беткі қабатында хитозанды жабындының қалыңдығы 25 мкм-ден 125 мкм-ге дейін өскен сайын, гидрогельден дәрілік препараттың (циклофосфомидтің) максимал шығу уақыты 3.5 сағаттан 9 сағатқа дейін артатындығы орнықтырылған.

Кесте 5.1.

Хитозаннан қабықшасынан тұратын альгинатты микробөлшектерден циклофосфамидтің босап шығу параметрлері [7]

Хитозанды жабындының қалыңдығы, мкм	Шығу уақыты 50%, мин	Максималды шығу уақыты, сағ	Макс. шығуы, %	$K_{\text{диф}} \cdot 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{сек}$
25	30	3,5	92	7,87
40	45	4-5	89	6,01
65	55	6,5	82	4,77
125	65	8-9	76	3,62

Магнитті балшықты синтездеу жұмысы бойынша зерттеулер, жаңа әдіспен синтезделген құрамында Fe_3O_4 нанобөлшектері бар композиттер магниттік қасиетке ие екендігін көрсеткен. Темір оксиді және балшықтың механикалық қоспасынан тұратын балшықтармен салыстырғанда құрамында аз ғана Fe_3O_4 бар магнитті балшықтар (~6.7%) айтарлықтай магнитті қасиетке ие.

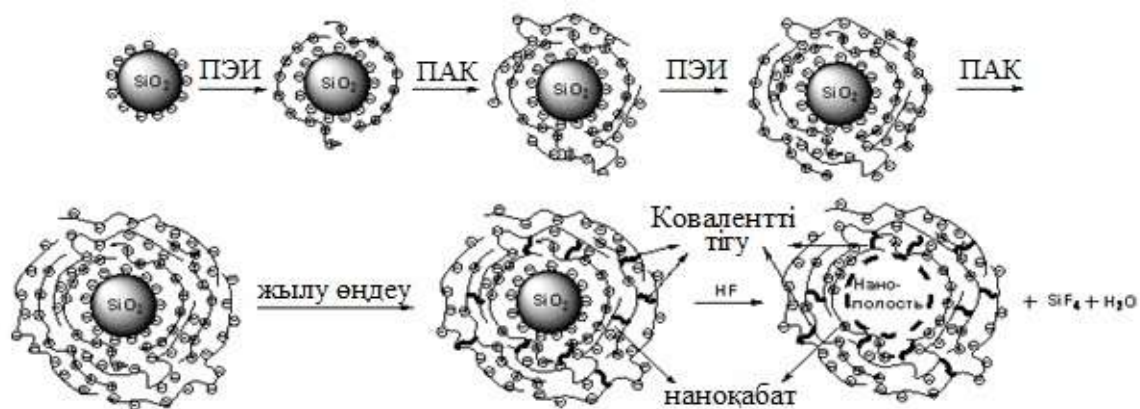
Сол себептен бентонитті балшықтардың пакет аралық кеңістіктерінде Fe_3O_4 -тің түзілуі құрамында темір аз магниттік қасиеті анық байқалатын материалдарды алуға мүмкіндік береді.

5.5 Полимер-протекторленген және металдардың гельді иммобилизделген нанобөлшектері.

Қ.И. Сатбаев атындағы ҚазҰТУ мен полимерлі материалдар институтының зертханасында (х.ғ.д. С.Е.Құдайбергенов) полимерлер химиясы, катализ және медицинаның тоғысқан жерінде келешекте нанокатализаторлар, нанокомпозиттер мен фармацевтикалық препараттар саласында жаңа ғылыми бағыт - полимер-протектирленген және гельді иммобилизденген металл нанобөлшектері сәтті дамуда.

Сезімтал гидрогельдер матрицасында иммобилизденген полимер-протектирленген металл нанобөлшектерін пайдаланудың келешегі, энзим тектес жүйелердің ферменттерінен гөрі, орнықты және қол жетімді, аса қарапайымдарын жасау мүмкіндіктеріне негізделген. Полимер-протектирленген және гель-иммобилизденген металл нанобөлшектері, қарапайым жағдайда, мәселен, бөлме температурасы мен атмосфера қысымында тиімді және тұрақты нанокатализаторлардың жаңа ұрпағын құрайды [8].

Осы нанобөлшектер арқылы серпімділігі жоғары, созылмалы және механикалық берік композиционды гидрогельді материалдар шығарылуда. Осындай нанокомпозиттер келешекте мұнай тасымалдаушы құбырларды тазартуда, газ құбырларын әртүрлі механикалық қоспалардан тазартуда, асфальтты-шайыр парафинді қалдықтарды тазалауда сұранысқа ие болуы мүмкін.



5.8-сурет. Кремнеземнің нанобөлшегі мысалында композитті наноқабат пен наножолақтардың сызбанұсқасы [9]

Нанокомпозиттерді термиялық өңдеу кезінде $-\text{NH}_3^+$ ^-OOC - ионды байланыстары су бөле отырып, $-\text{NH} - \text{OC}$ амидті байланыстарына тасымалданады. Нанокомпозитті 0.01н плавикті қышқыл ерітіндісімен өңдегеннен кейін SiO₂ нанобөлшектері «қышқылданып» өлшемдері SiO₂-нің бастапқы наноөлшемдеріне сәйкес келетін, наноқуыстар жасауға мүмкіндік беретін, SiF₄ түрінде ерітіндіге ауысады. Мұндай наноқуыстар дәрілік

препараттарды ағзаның зақымданған бөліктерімен «органдарға-нысанға» тасымалдау мақсатында «наноконтейнер» ретінде қолданылады.

Жаңғыртылатын энергия көздерімен, соның ішінде күн энергетикасымен байланысты, жаңа технологиялық платформаның шеңберінде, Қ.И.Сатбаев атындағы инженерлік профильдегі зертхана мен полимерлі материалдар мен технологиялар Институты, әлемдегі рейтингі жоғары университеттерді бірі Массачусетс технологиялық институтымен бірігіп, көміртегі диоксидін утилизациялау және суды ажырату үшін фотокаталитикалық жүйелердің өңдеулерін бастады.

5.6. Каталитикалық жүйелер

Өткен ғасырдың соңғы жылдары гидрлеудің кері реакцияларында, тотығу, карбонирлеу және т.б. реакцияларда көміртек тасымалдаушыларында әртүрлі каталитикалық наножүйелердің қолданылуының іргелі және қолданбалы аспектілері кеңінен талқыланды. Мұндай катализаторлар циклондардың дегидратациясы мен дегидрогенизациясы реакцияларында, мұнай өңдеу кезінде бензинді және басқа да фракцияларды ароматизациялауда белсенділік көрсетеді [10].

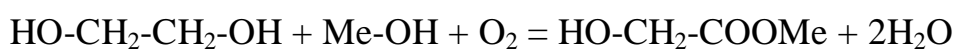
[10] шолуда жоғары энергетикалық беті бар, энергия сақтау мен катализ үшін жақсартылған қасиеттерге ие наноматериалдар келтірілген, сондай-ақ, Pt, Pd, Au, Fe және метал оксидтері негізінде нанокристалды катализаторлар қарастырылған.

Химиктердің катализаторларға қоятын талабы келесідей: катализатордың барынша жұмсақ жағдайларда жұмыс істеуі, реакция өнімі санының 1-ден аспауы, тұрақты болуы. Осы орайда Менделеев периодтық жүйесінің барлық металдары сыналған, оның ішінде химиялық инертті алтын да бар.

1987 ж. жапон ғалымы М. Харутының жұмысы жарық көрді, онда бөлшектерінің 5 нм-ден аз болатын алтын көптеген реакцияларда өте жақсы катализатор ретінде көрсеткен. Алтын басқа d-металдармен салыстырғанда оттекпен анағұрлым төмен байланыс энергиясына ие, соған сәйкес ол тотығу реакциясында белсенді болып келеді.

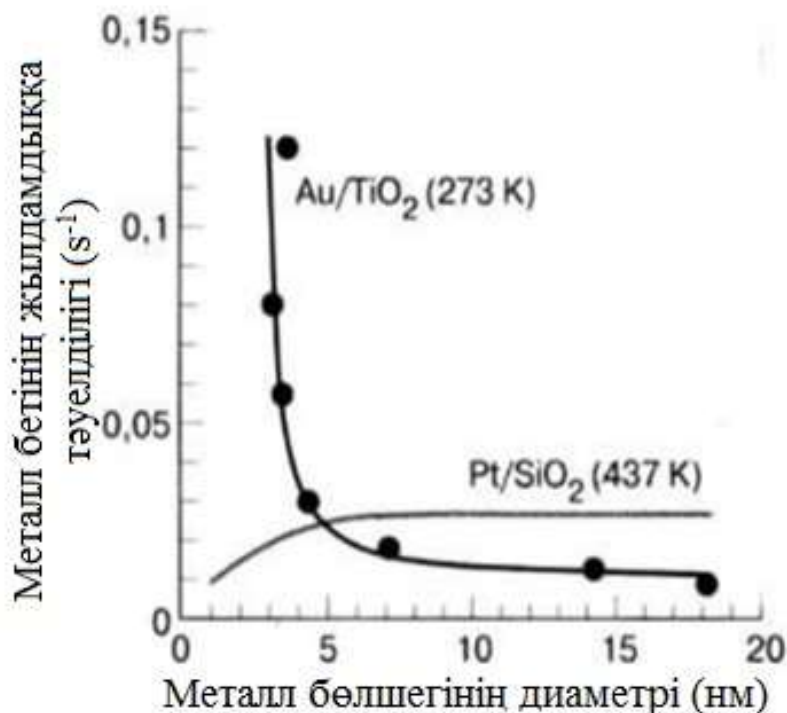
Жапон ғалымы оксидтерге басқа металдарды (мысалы, титан оксиді) отырғызған кезде өлшемдері 5 нм-ден кіші алтын бөлшектерін алу әдісін ұсынған болатын. Сонымен қатар, алтын бөлшектері мен тасымалдаушы (металл оксиді) арасында эпитаксиальді байланыс туындайды.

Бөлшектер өлшемі реакцияның жүріп өту температурасын анықтайды, мысалы, этиленгликоль мен метанолдан метилгликолятын алу реакциясы:



200-300 °С-дан жоғары температурада қыздырғанда бағалы бөлшектер балқып не ұшып кетуі мүмкін. Асыл металдардың наноөлшемді бөлшектері қатысында көптеген реакциялар бөлме температурасында жүретіндіктен

өзгеше болып саналады. Алтын бөлшектерінің өлшемі шешуші болып табылады (5.9-сурет).



5.9-сурет. Реакция жылдамдығының катализатор бөлшектері өлшемдеріне тәуелділігі [10]

Алтын катализаторлар бөлме және кері температураларда да жұмыс істейді. Осылайша, тотығу реакциясы 0°C-тан төмен температурада жүреді. Алтынның наноөлшемді бөлшектерінің каталитикалық қасиеттерінің байқалу механизмі әлі белгісіз. Фин ғалымдары тәжірибе жүзінде наноалтын О-О байланысты үзіп, Au-O, яғни, оксид түзетінін түсіндірді. Наноденгейде мұндай қосылыстардың түзілу мүмкіндігі бар.

Осындай катализаторларды өндірістік алудың өз нюанстары бар. Коллоидтық фракциялар бөлшектері бір-бірімен жабыспауы үшін стабилизаторларды енгізу қажет. Газ фазасынан алтынды қондыру тасымалдауыш бетіне бөлшектерді біркелкі шөгу мәселесімен байланысты. Катализаторларды H₂AuCl₄ ерітінділерінен бақыланатын рН пен белгілі бір температурада дайындайды. Бөлшектер тұнған соң судың көп мөлшерімен жуу керек, содан кейін ғана тотықсыздандыру жүргізіледі.

Осы әдіспен дайындалған катализаторлар тасымалдауыш ретінде қолданылатын көміртектің белсенді формасын алу мақсатында көміртектендіру үдерісіне ұшыратылады. Катализаторларды активтендіруді келесідей жағдайларда жүргізіледі: алдымен 393-423 К температура, 0.7-1.0 МПа қысым кезінде 3 сағат бойы бос күкіртпен сульфидтеу реакциясы шарттарында жүргізіп, содан соң сульфидтеуді 473 К температурада, 2.5 МПа қысымда 2.5-3 сағат бойы жалғастырады.

Мұнай секторының дамуының әлемдік артықшылықтары, олардан бағалы органикалық қосылыстарды алу үшін, жаңа каталитикалық нанотехнологияларды жасау мен енгізу болып табылады. Орташа және ауыр жоғары парафинді мұнайды өңдеу тереңдігі еуропа елдерінде 90%, ал АҚШ-та 98%-ды құрайды. Бұл көрсеткіш Қазақстан зауыттарында небәрі 60%, яғни мұнай өңдеу үдерістерін жаңғырту керектігін көрсетеді.

Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ бен электрохимия институты құрамында металл бар белсенді фазаның наноөлшемді бөлшектерімен (НӨБ) катализаторларды конструкциялау мәселелерімен айналысуда. Құрамында металы бар НӨБ алудың бірнеше әдістері бар, олардың біреуі НӨБ-ді полимерлермен микрокапсулалау. Микрокапсуланың ядросын түзетін капсулдеуші зат – НӨБ болып табылады. Полимерлі қабықша бөліп тұрушы агент пен металл бөлшектерінің стабилизаторы рөлін атқарады. Бейорганикалық оксидтердің бетінде біркелкі таралған полимер металды нанобөлшектер негізіндегі катализаторлар дайындалуда. Өңделген әдістеме бойынша алынған катализаторлар өте жоғары белсенділікті, селективтілікті және күрделі ацетиленді қосылыстарды олефиндерге гидрлеу кезінде, және көмірсутектерді спирттерге дейін жұмсақ шарттарда тотықтыруда тұрақты (мақсатты өнім шығымы 98-99%).

Мұнайдың әртүрлі фракцияларының (жеңіл бензинді, вакуумді газойль, мазут) гидрокрекингі мен мұнай гидроизомеризациясының жаңа наноөлшемді катализаторлар синтезінің ғылыми негіздері өңделген.

Катализаторлар – 8-ші топтың металдарынан, сирек жер, сілтілі жер элементтері мен ауыспалы қатар элементтерінен тұратын, гомоядролы және гетероядролы кластерлер белсенді фазасы болатын, жоғары дисперсті наноқұрылымды жүйелер болып табылады. Гидроөңдеу, ауыр мұнай фракцияларының (C₁₄-C₁₅ н-алкандары) крекингі, гидрокрекингі үшін полифункционалды катализаторлар дайындалған. КТЖ-18 катализаторында C₁₅-алканды гидроөңдеу кезінде құрамында C₅-C₉-изоалкандар (26.8-34.3%), олефиндер (0.3%-ға дейін), ароматтық көмірсутектер (3.1-6.8%) бар жеңіл бензин фракциясы түзіледі. C₅₋₁₃ изоалкандар мөлшері 5.6%-дан аспайды.

Құрамын, беткі қабаты, құрылымы және морфологиясын зерттеу жолымен C₁, C₃-C₄ көмірсутектер мен арендерден оксигенаттар мен модифицирленген сутек құрамды отындық композицияларды алу үшін тиімді полиоксидті наноқұрылымда катализаторлар өңделген. 800-900°C температура кезінде және $\tau=0.45-0.9$ с аз уақыт ішінде полиоксидті байланыстарда пропан-бутан қоспасының тотыға отыра сутекке айналуы, сутек шығымының 60-64%-ын құрайтынын көрсетті. Активті фаза мен реакцияға түсуші компоненттердің MoCrGa/ТГ қатынасы 5% тиімді катализатор табылған, ондағы ацетон мөлшері 22% құраған. Су буының мөлшері ацетон мөлшерін 400 °C температура кезінде 52.3%-ға көтеріледі.

Анағұрлым белсенді NiCu₃Cr_{0,1}/2%Ce/($\theta + \alpha$)Al₂O₃ 9% наноқұрылымды катализаторды дайындау әдісі мен құралы өңделген және оны сұйытылған қоспаларда аз байланыс уақыттарында қолданудың тиімді технологиялық параметрлері анықталған: CH₄:O₂:Ar= (1.4+2.2):(0.69:0.8):(97+98) (көл.%):

$T=1173\text{K}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=2$, $\tau=2.35+3.27$ мс ($W=1.53-1.17 \cdot 10^6$ сағ⁻¹), $T_{\text{катализатор тотықсыз}}=1173\text{K}$. Бұл шарттарда CH_4 -тің айналу дәрежесі 88-100% - ды құрайды, селективтілігі $\text{CO}=99.64-100\%$ және $\text{H}_2=99-100\%$; $\tau=2.35-2.49$ мс кезінде CO_2 түзілуі байқалмаған. Синтез-газдағы H_2/CO қатынасы 2-ге жуық, бұл метанолдың синтезі үшін идеал жағдай болып табылады. Катализатор парциалды тотығу үдерісінде 56 сағат бойы белсендігін төмендетпей, тұрақты жұмыс істейді [12].

ОКЭИ-да күн энергиясын электр энергиясына айналдыру және инфрақызыл сәулелерді арнайы мақсаттарға қарай түрлендіру үшін жұқа қабатты гетероқұрылымды фотоэлементтерді алу әдістері жасалынған. CdTe CuInSe_2 сияқты қабықшалы жартылай өткізгіштерді электрлік отырғызу әдістері дайындалған, және оларды өндірудің эффективтілігін жоғарылату жолдарын көрсететін электрлік отырғызу механизмі келтірілген. Сканерлеуші туннельді микроскопта туннельді тоқ әсерінің мүмкіндіктері анықталған. Ол өлшемі 5-10 нм болатын бөлшектерге ие нанокұрылымды жартылай өткізгіш қабықша жасау үшін қолданылады. Бұл құрамы реттелетін, жаңа қасиеттерге ие жартылай өткізгіш жаңа поликристалды құрылымдар алуға жол ашады.

Өндірістік маңызды өнім-жоғары сапалы көміртекті шикізат, оксигенат, құрамында сутек бар композициялар, элементорганикалық қосылыстар алу үшін пайдаланылатын жаңа нанокұрылымды катализаторларды нанотехнология негізінде алу ғылым әлемінде өте маңызды бағыт болып табылады. Катализде нанотехнологияларды дамытудың келешегін наноматериалдар полимерметалды кешен бойынша халықаралық конференциялардың өткізілуі гомогенді және гетерогенді катализ арасындағы байланысты көрсетеді. Мұнайды өңдеудің тереңдігін арттыратын жаңа технологияларға, мұнайдың ауыр фракциясының каталитикалық крекингімен гидрокрекингінің үдерістерін, сонымен қатар, алкилот-бензин, бензол, о және n-ксилолдарын, олефиндерді, оттек құрамды қосылыстар мен т.б. өндіру үшін $\text{C}_1\text{-C}_6$ - көмірсутектермен сутегімен мұнай газын өңдеудің жаңа каталитикалық үдерістерін жатқызуға болады. Бұл жаңа және өте жаңа технологиялар COPFA катализ Институты, каталитикалық зерттеулер Институты (Лион, Франция) және сонымен қатар Франция мұнай институты, UOP, Procatalyse Sinopac секілді ірі компаниялармен бәсекелес болып табылады.

Бағалы органикалық қосылыстар алу энергия сақтаушы экологиялық таза үдерістер жасау үшін қойылатын заманауи талаптар ескі технологияларды қайта қарастырып, жаңа катализаторлар мен үдерістер дайындау керектігін көрсетті. Катализаторларды конструкциялаудағы нанотехнологияның жетістіктері каталитикалық үдерістерді жүргізуге бейім, белгілі бір қойылған қасиеттерге ие катализаторлар алуға жол ашады. Жұмсақ жағдайларда, жоғары шығымға ие мақсатты өнім ала отыра, эксплуатация уақытының ұзақ периоды барысында жоғары активтілік пен селективтілікті сақтай алу [13].

Химия мен катализдағы нанотехнологияны дамыту өзектілігін АҚШ, Жапония, еуропа елдерінің ғалымдарын байланыстыратын ғылыми және қолданбалы көптеген жобалардың болуы, жаңа ғылыми журналдар мен әртүрлі көрмелердің ұйымдастырылуы, өте жоғары деңгейдегі симпозиумдар мен конференциялардың өткізілуі көрсетеді.

5.7. Аэрогельдер. Графен және көміртекті нанотүтікшелердің негізінде синтездеу және олардың қасиеттері.

Қазіргі кезде әлемдік ғылымда көміртекті наноматериалдардан (графен, нанотүтікше, фуллерендер) нано-аэрогельдерді алу жұмыстары жүргізілуде. Дамыған елдердің бірқатары АҚШ, Қытай, Ұлыбританияда бұл ғылыми бағыт қарқынды даму үстінде. Осы зерттеу аймағы Қазақстан Республикасы үшін өте маңызды болып табылады.

Аэрогелдер сұйық фазасы толығымен газтәрізді алмастырылған гель түріндегі материал қатарына жатады. Мұндай материалдар тығыздығы өте төмен, бірегей қасиеттерге ие: беріктілігі, мөлдірлігі, отқа төзімділігі, өте төмен жылу өткізгіштігі және т.б. Аморфты кремний диоксиді, глинозем, сонымен қатар, хром оксиді және қалайы негізіндегі аэрогельдер белгілі. 1990 жылы аэрогельдің көміртегі негізінде жасалған алғашқы үлгісі алынған болатын.

Аэрогелдер мезокеуекті материалдар қатарына жатады, оның қуысы көлемнің кем дегенде 50 %-ды алып жатыр. Әдетте, бұл шама 90-99 % көрсетеді, ал тығыздығы 1 ден 150 кг/м³ болып табылады. Құрылымы бойынша аэрогельдер ағаш түріндегі өлшемдері 2-5 нм, ал қуыстары 100 нм нанобөлшектердің біріккен кластерлерінен тұрады.

Ең көп тараған кварцті аэрогельдер, олар тығыздықтары бойынша қатты заттардың арасында тек металл микроторларына (0.9 кг/м³) ғана жол береді, ал аэрогельдің ең жақсы көрсеткен тығыздығы – 1 кг/м³. Ауалық ортада қалыпты жағдайда мұндай металл микроторларының тығыздығы, ішкі торлардағы ауаға байланысты 1.9 кг/м³-ке тең. Бұл судың тығыздығынан 500 есе аз, ауаның тығыздығынан 1.5 есеге жоғары. Кварцті аэрогель жұмсақ ультракүлгін және көрінетін аймақта (толқын ұзындығы 300 нм жоғары) және инфрақызыл диапазонында жарық өткізеді, бірақ алынатын силикагельді сусыздандыру кезінде инфрақызыл аймақта кварцқа тән 3500 см⁻¹ және 1600 см⁻¹ гидроксил жолақтары байқалады. Жылуөткізгіштігінің төмендігінің арқасында (ауада атмосфералық қысым бойынша (~0.017 Вт/(м·К) жылуөткізгіштігі ауадан да (0.024 Вт/(м·К) аз болғаны үшін, олар құрылыста жылу оқшаулағыш және жылу ұстаушы материалдар ретінде пайдаланады. Кварцті аэрогелдің балқу температурасы 1200 °С құрайды.

Көміртекті аэрогелдер, бір-бірімен ковалентті байланысқан нанобөлшектерден тұрады. Олардың электрөткізгіштік қасиеті бар, сол себепті конденсатордағы электрод ретінде пайдалануға болады. Ішкі бетінің ауданы үлкен болуына байланысты (800 м²/граммға дейін) көміртекті аэрогельдер, өндірісте тығыздығы мың фарадка дейін баратын асқын

конденсаторлар ретінде қолданылады. Қазіргі кезде бұл көрсеткіш 10^4 Ф/грамм және 77 Ф/см³ жетті. Көміртекті аэрогельдер 0.25 мкм-ден 14.3 мкм толқын ұзындығы диапазонында сәуле шығарудың бар жоғы 0.3% ғана шағылыстырады, бұл оны күн сәулесін жұтуда тиімді материал етеді.

Алюминий оксидінен және басқа металл қоспаларынан алынған глиноземді аэрогель катализатор ретінде пайдаланылады. Алюмооксидті аэрогельдің гадолиний және тербия қатысында НАСА-да жоғары жылдамдықтағы соқтығысуды анықтайтын детектор жасалынған: бет пен бөлшектер соқтығысуы кезінде соқтығысу жылдамдығына байланысты флюоресценция жүзеге асады.

Көптүрлі аэрогелдердің ішінде, қасиетіне байланысты ең тиімдісі көміртекті наноматериалдар болып табылады. Олар қатты, тығыздығы мен жылуөткізгіштік қасиеті төмен, иілгіштігі жоғары (созылу мен жиырылудан кейін қайта калпына келуге қабілетті) және органикалық сұйықтықтарды абсорбциялау қасиетіне ие. Соңғы қасиетін пайдаланып, төгілген мұнайды тазалауда қолдануға болады.

Әдетте аэрогелдерді дайындауда бір бірімен байланысты екі әдіс пайдаланылады. Оның біріншісі жоғары критикалық кептіру. Егер гелді кепіретін болсақ, тартылған сұйықтық нанобөлшектерді тарылтады, сол себепті кептіруді беттік тартылу болмайтын ортада жүргізеді, яғни сұйықтық жоғары кризистік жағдайда болуы керек.

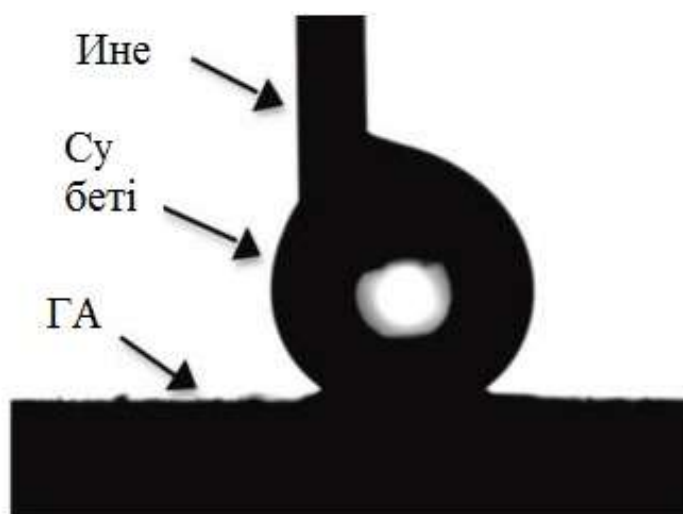
Одан әрі жеңіл аэрогелдерді (тығыздығы төмен) химиялық тұндыру әдісімен алады, оларды алдын ала дайындалған кеуекті қабатқа аэрогельдің қатты фазасы ретінде пайдаланады, кейін оны ерітіп жібереді. Бұл әдіс қатты фазаның тығыздығын (тұндырылған заттың санын реттеу үшін) және оның құрылымын (керекті құрылымы бар ұлтанды пайдалану арқылы) реттеп отыратын әдіс.

Аэрогелдерде құрылымына байланысты бірегей қасиеттер жиынтығы бар. Олардың беріктігі қатты заттың беріктігіне тең болғанмен, тығыздығы газдардың тығыздығына сай келеді. Кварцті аэрогелдің ең жақсы үлгілері шамамен 2 мг/см³ (құрамына кіретін ауа тығыздығы – 1.2 мг/см³) тығыздыққа ие, ал кеуектілігі жоқ қатты материалдардың тығыздығынан мың есе кем.

Бірінші көміртекті аэрогель 1989 жылы резорцинформальдегид аэрогелін (РФ) карбониздеу арқылы алынған. Өз кезегінде, бұл жоғары кеуекті аморфты графит көбік түрі ретінде қарастырады. РФ аэрогелін алудың негізгі идеясы жоғарғы қысымда немесе инертті газ атмосферасында жоғары температурада пиролиз жүргізу болып табылады. 1996 жылы Ханзава әріптестерімен бірігіп карбонизделген РФ аэрогелін өте жоғары беттік ауданына көміртек қаңқасына көмірқышқыл газымен активациялау арқылы алудың жаңа жолын ашты.

2009 жылы проф Ванг бастаған топ алғаш рет көміртекті аэрогельді алудың жаңа бағытын, графен негізінде аэрогельді синтездеуді ойлап тапты. Графен оксидінің ерітіндісін графен аэрогеліне (ГА) айналдыру арқылы алды. Ол үшін гел түзілу үдерісі арқылы ультрадыбысты толқынмен әсер

етіп, содан кейін кептірді және термиялық қалпына келтірді. [14] жұмыстың авторлары графен аэрогелінің бетінің морфологиясы аса гидрофобты қасиетке ие екенін айтады. Басқа аэрогель түрлеріне қарағанда графенді аэрогельдің тығыздығы төмен және басқа гидрофобты беттерге, вертикалды көміртекті нанотүтікшелерді қолданып алған немесе кремний негізіндегі беттерге, қарағанда қарапайым алу жолымен ерекшеленеді. Жұмыста көрсетілгендей, графен аэрогелінің беттік ақауына байланысты гидрофобтылық қасиет көрсетеді, фторлы силанмен өндегеннен кейін ол аса гидрофобты қасиетке ие болады, сумен әрекеттескенде жұғу бұрышы 160° , 5.10-сурет.



5.10-сурет. Графенді аэрогель мен су арасындағы жұғу бұрышының суреті [14]

Осы қасиетіне байланысты бұл аэрогельді өздігінен тазаланатын немесе су жұқтырмайтын тығыздығы төмен заттар жасауда пайдалануға болады. Бұндай материалдар алуда басқа материалдардың алынуында пайдаланған қиын химиялық тұндыру әдісі немесе критикалық кептіру әдістері қолданылмайды.

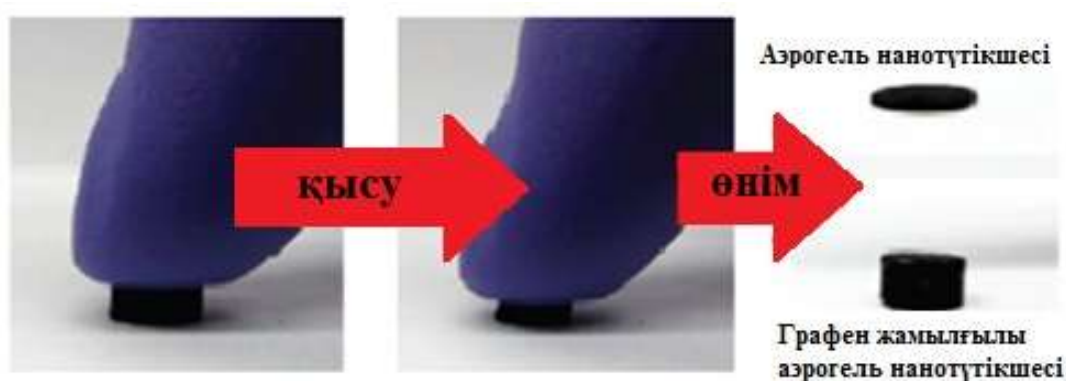
Жұғу бұрышын есептеу, иілу бұрышы, мультирезонанс қалыңдығын өлшейтін датчик секілді әдістер беттің аса гидрофобтылығын анықтау үшін ойлап табылған, ең көп су тамшысы мен гидрофобты беттің жұғу бұрышын есептеу пайдаланылады. Егер жұғу бұрышы 0° мен 90° арасында болса, онда гидрофильді болып есептелінеді, ал 90° пен 150° арасы гидрофобты; 150° бастап беттер аса гидрофобты деп жіктеледі.

Графен аэрогелінің маңызды қасиеттерінің бірі иілгіштігі, яғни жеңіл материал мыжылғаннан кейін тез арада өзінің бастапқы пішініне келеді. Осы қасиетіне байланысты кең қолданысқа ие [15]. Көміртекті нанотүтікшелер серпімділігіне, механикалық төзімділігіне және төмен тығыздығына байланысты, олар көбік [16] және аэрогель [17] алуда пайдаланылады. Бірақ барлық көбік пен аэрогельдер көміртекті нанотүтікшелер негізінде жасалса да құрылымы мүжілуі мүмкін немесе деформацияға ұшырағанда құрылымын

әлсіз қайта қалпына келтіруі мүмкін. Ғалымдар өзінің жұмысында [15] көміртекті нанотүтікше негізіндегі алынған иілгіш емес аэрогель жасауда қабаттарының арасына нанопластина енгізсе, материалымыз аса серпінді материалға айналатынын көрсетті. Ғалымдар [15], аэрогелді КНТ және графен негізінде синтездемес бұрын КНТ полиакрилонитрилмен жабын жасап алып, екі рет жасалған пиролиз үдерісі арқылы графенді енгізген. КНТ негізінде алынған аэрогель тығыздығы 8,8 мг/мл болды, кейін графен енгізілгеннен кейін оның тығыздығы 14.0 мг/мл артты, ол өз кезегінде кеуектілігі 99 % жоғары болғандықтан көлемдік фракциясын 0.0067 дан 0.009 дейін өсірді.

Көміртекті нанотүтікше және графен негізінде алынған аэрогельдер 13106 циклді және одан да көп күш әсер еткеннен өзінің формасын жоғалтпайды, мыжылғаннан кейін де тез өз қалпына келеді (5.11-сурет). Сонымен қатар, нанотүтікше құрамындағы графен оның құрылымына нанотүтікшенің бүтіндігіне, нанотүтікшедегі қуыстарға ешқандай зиянын тигізбейді. Графенді енгізу Юнг модулінің өсуіне және энергия жиналу модулінің коэффициентінің 6 дейін өсуіне септігін тигізеді.

Ғалымдар [18] графен негізіндегі ультра жеңіл және жоғары қалпына келетін, құрамында күшті тотықсыздандырғыш бар аэрогельдер алуда үлкен жетістіктерге жетті. Этилендиамин (20 мкл) графен оксидінің дисперсиясына (3 мг/мл, 5 мл) тотықсыздандырғыш ретінде қосылған. Алынған қоспа графеннің функционалды гидрогелін алуда герметикалық шыны ыдыста 6 сағат бойына 95°C температурада қыздырылды. Кейін алынған гидрогель 48 сағат бойы сублимациялық кептіріліп, нәтижесінде барлық еріткіштер толық жойылып, функционалды графенді аэрогель пайда болады. Бұл аэрогельді диаметрі 18 мм, ұзындығы 30 см болатын кварц құбырлы реакторға орналастырып, ауаның толық жойылуы үшін 20 минут аргонмен үрлейді.

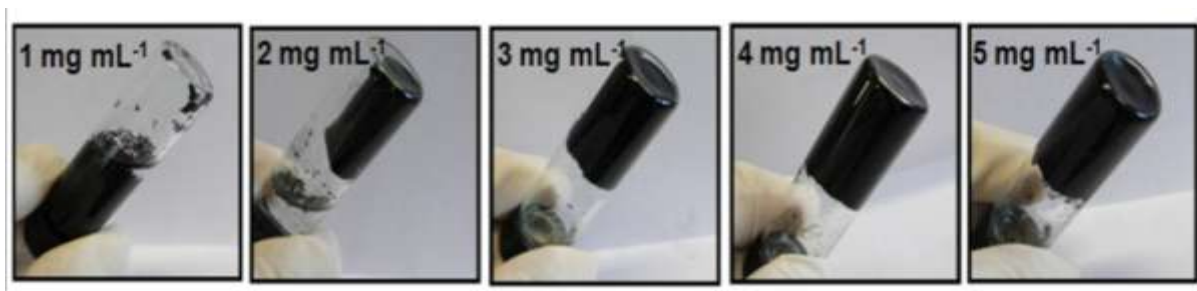


5.11-сурет. Көміртекті нанотүтікше негізінде алынған, графен нанопластикасы енгізілген аэрогелдің жиырылуы және 90% жоғары бастапқы қалпына келуі

Одан кейін аэрогельді микротолқынмен (800 Вт) 1 минуттай қыздырып, ультра жеңіл графенді аэрогелін алады.

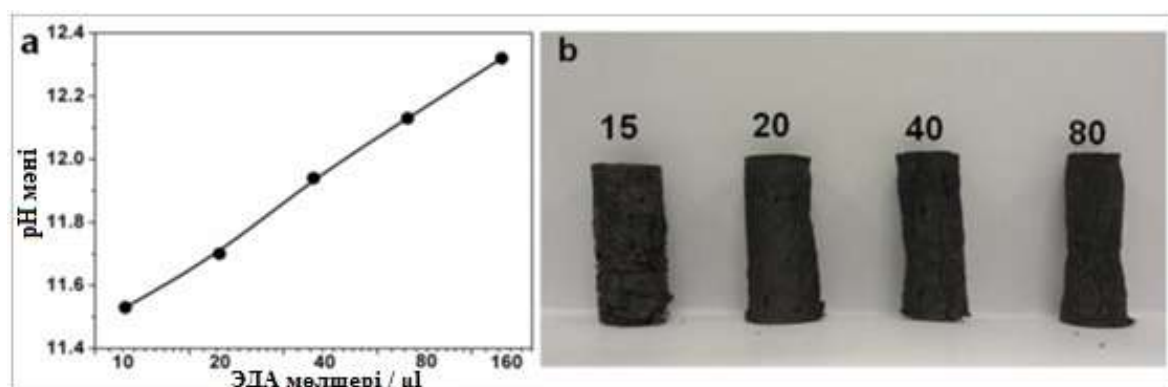
Синтезделген ГА көлемі ерітіндідегі графен оксидінің концентрациясынан және сулы ортаның рН-нан тәуелді графеннің нанопарағының тұрақтылығына байланысты.

Бұл жұмыста [18] графен оксидінің 1-5 мг/мл концентрациясы тандалынып алынған. 5.12-суретте көрсетілгендей тұрақты құрылымды гидрогель алу үшін графен оксидінің концентрациясы 2 мг/мл кем болмауы керек.



5.12-сурет. Графен оксидінің концентрациясының алынған гидрогель көлеміне әсері.

Графен оксидінің концентрациясы 3 мг/мл көп болса, гидрогелдің нормаланған шөгуі және құрылымы пайда болатыны дәлелденген. Бірақ графен оксидінің концентрациясының өсуімен оның тығыздығы да артады, сондықтан жұмыс барысында ең төменгі тығыздықтағы аэрогель алу үшін графен оксидінің 3 мг/мл концентрациясы пайдаланылады. Графен оксидінің сулы ортада тұрақтылығы карбоксил тобына байланысты және дисперсті заттар үшін шамамен рН ~10-12 тең келеді. 5.13-суретте көрсетілгендей концентрациясы 3 мг/мл болатын 5 мл дисперсті графен оксидіне 40 мкл этилдиаминді қосқанда, рН 12-ге дейін артып, аэрогелдің көлемді шөгуіне әкеледі. Ал 20 мкл этилендиаминді қосқанда беттік қабаты тегіс, аэрогелдің шөгуі аз байқалады [18].

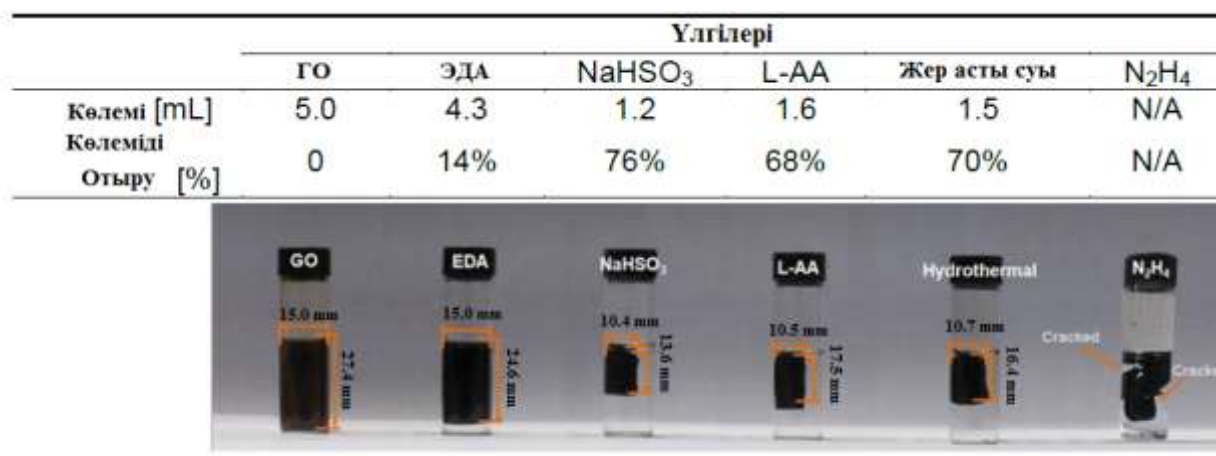


5.13-сурет. а - дисперсті графен оксидіндегі этилендиаминнің концентрациясынан рН өзгеруі; б – этилендиаминнің әртүрлі қатынасындағы ГА көлемінің салыстырмалы өзгеруі

Мысалы, ГА синтезінде қайта қалпына (тотықтырғыш) келтіретін зат табиғаты маңызды рөл атқармайды. Ең көп тараған түрлері L-аскорбин қышқылы [19], NaHSO_3 , N_2H_4 және гидротермиялық қалпына келтіретін әдістер болып табылады. 5.14-суретте, этилендиаминді қалпына келтіретін агент ретінде қосқанда гидрогельдің максималды көлемі алынатыны байқалады.

Мысалы, ГА синтезінде қайта қалпына (тотықтырғыш) келтіретін зат табиғаты маңызды рөл атқармайды. Ең көп тараған түрлері L-аскорбин қышқылы [19], NaHSO_3 , N_2H_4 және гидротермиялық қалпына келтіретін әдістер болып табылады. 5.14-суретте этилендиаминді қалпына келтіретін агент ретінде қосқанда гидрогельдің максималды көлемі алынатыны байқалады.

Үшөлшемді (3D) архитектуралы құрылымдар электроникада, катализде және әртүрлі қабылдағыш аппараттарда қолдануда үлкен қызығушылыққа ие. Қарапайым жағдайда, көп шығын шықпайтын, спецификалық аппаратты талап етпейтін графен негізіндегі осындай құрылым алу жолдары бүгінгі күннің өзекті мәселелердің бірі. Жұмыста [20], графен негізінде 3D – құрылымын графеннің өздігінен жүру үдерісі, 95°C атмосфералық қысымда жұмсақ химиялық тотықсыздану жағдайында алу әдісі зерттелген. Бұл синтез химиялық, физикалық агенттерді және жоғары қысымды талап етпейді. Қалпына келтіруші ретінде тек NaHSO_3 , Na_2S , витамин C, HI немесе гидрохинон қолданылады.



5.14-сурет. Құрамында әртүрлі қалпына келтірушілер бар графенді гидрогель көлемін салыстыру

Графен гидрогелін синтездеген сияқты, графен аэрогелінде синтездеуге және реактор түрін өзгерту көмегімен пішіндерін түрлендіруге болады. Алынған үшөлшемді құрылымның тығыздығы төмен, механикалық қасиеті жоғары, термотұрақты, электрөткізгіштігі жоғары, сонымен қатар, сутегін сақтау үшін және катализаторлар демеушісі болатын күшті конденсатор

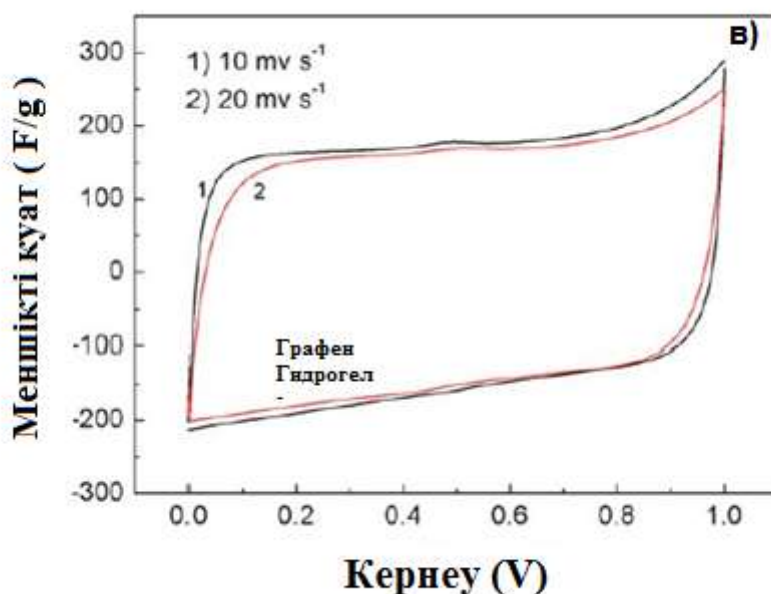
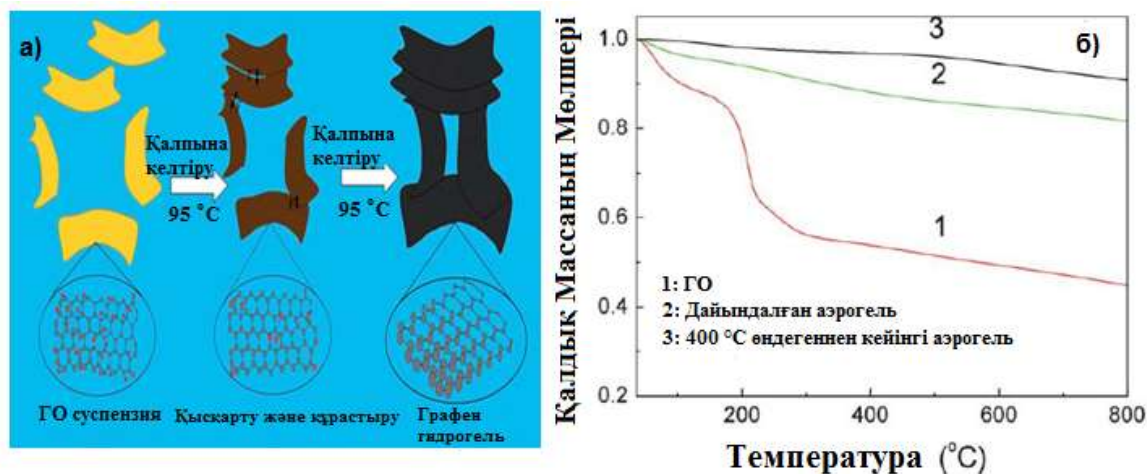
ретінде пайдалануда сіңіру сиымдылығы жоғары потенциалды үміткер болады.

Құрамына қайта қалпына келтіретін зат қосылған (NaHSO_3 , Na_2S , витамин С, HI, гидрохинон), графен оксидінің судағы концентрациясы 0,1-2,0 мг/мл болатын суспензиясы дайындалған болатын. Бұл қоспаны жақсылап араластырып, кейін су ваннасында 30 минуттан 3 сағатқа дейін қозғаусыз қыздырады. Алынған гидрогельді дистильденген сумен үш күн бойы бейорганикалық қоспалардан тазарту үшін жуады. Соңғы саты үлгіден суды толық кептіру үшін сублимациялық кептіру жасайды (5.15, а-сурет) [20].

ГА-ның термиялық тұрақтылығы TGA әдісімен зерттеледі. 5, б-суретте қыздырған кезде графен оксидінің масса жоғалтуы екі сатыда жүретіні анық көрінген: 100°C қыздырғанда 10% массаның жоғалуы, үлгі қалдық судан арылғанымен түсіндіріледі, 200°C 25% масса жоғалуы, оттекті құрамдас топтардың ыдыруынан болады (5,б-сурет). Ол өз кезегінде графенді аэрогельдерде 100 ден 800°C дейінгі аралықта 10% масса жоғалтуы, графен оксидінің тиімді тотықсыздануын көрсетеді. Аэрогельдер үшін 400°C , 800°C аралығында қыздырылғанда тек 5% жоғалтады, бұл көрсеткіш алынған ГА термиялық тұрақтылығын көрсетеді.

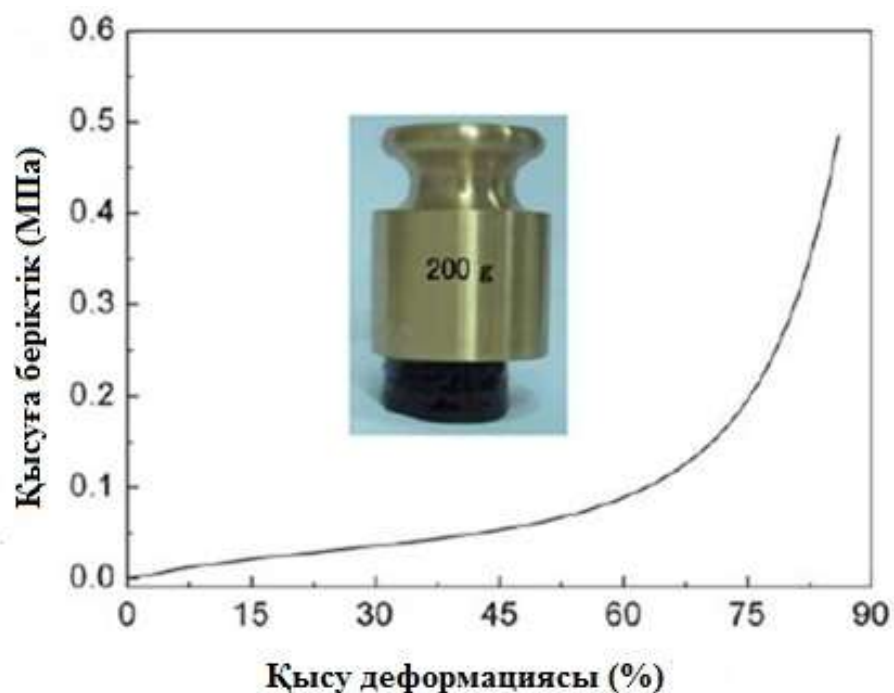
[20] жұмыста, сонымен қатар, ГА көлемдік өлшенетін электрөткізгіштігі 87 S m^{-1} (аэрогельдің 15 мг/см^{-3} тығыздығында) жақсы электр өткізгіштік қасиет көрсететіні келтірілген. Бұл көрсеткіштер [21, 22] жұмыстарда алынған, физикалық көлденең байланыс түзу арқылы алынған үш өлшемді графен торына қолданылатын құрылымдардан екі есе артық, сонымен қатар, электрөткізгіштігі бойынша пиролиз әдісімен байланысқан ГА-ға жақын.

Алынған графенді гидрогельді байланыстыратын агент пайдаланбай ақ суперконденсаторларда қолданылатын электрод ретінде пайдалануға болады. 15-суреттен графенді гидрогельге негізделген суперконденсатордың циклді вольтамограммасында әртүрлі сканерлеу жылдамдығында (10 мен 20 мВс^{-1}) бірдей тікбұрышты қисықтар түзілгенін көруге болады. Бұдан электродты материалдың сиымдылығы мінсіз екенін көруге болады, ал тікбұрышты формада ауытқуларды меншікті кедергісі болуы мүмкін деп түсіндіреміз [23]. Графен гидрогелінің потенциалды сканерлеу жылдамдығы 10 және 20 мВс^{-1} тең болғанда, сиымдылығы 166 және 156 F g^{-1} тең [20].



5.15-сурет. а- Графен оксидінің сулы суспензиясының тотықсыздануынан графен гидрогелінің өздігінен жинақталу механизмі химиялық қалпына келтіру механизмі, б - графен оксидінің, синтезделген ГА және ГА-ны 400 °C дейін 5 сағат қыздырудан кейінгі соңғы массасы, в-ГА негізіндегі әртүрлі жылдамдықтағы суперконденсатордың циклді вольтамограммасы [20]

Графен гидрогелінің механикалық қасиеттері де жоғары. 5.16-суретте графенді гидрогельдің көп күш түскен кездегі бірқалыпты жиырылуы көрсетілген. Суреттегі қисықтан $E < 10\%$ бастапқы сызықтық аймақтан 60% дейін ауырлық күші кезінде деформация мәнінің өзгеруін көреміз. Графен гидрогелінің серпімділік модулі мен аққыштығы 0.13 МПа және 28 Кпа тең. Сонымен қатар, 5.16-суретте 200 г массаны ұстап тұрған гидрогель көрсетілген. Судың аздаған көлемі салмақ арқылы экструдацияланды, бірақ гидрогельде механикалық өзгеріс болған жоқ [20]. Графен гидрогелінің механикалық қасиеттері тігілген полимер гидрогельдерімен сәйкес келеді.



5.16-сурет. Графенді гидрогельдің әртүрлі салмақ кезіндегі жиырылуының қисығы. Суретте сулы күйдегі графен гидрогеліне 200 г самақпен әсер етуде [20]

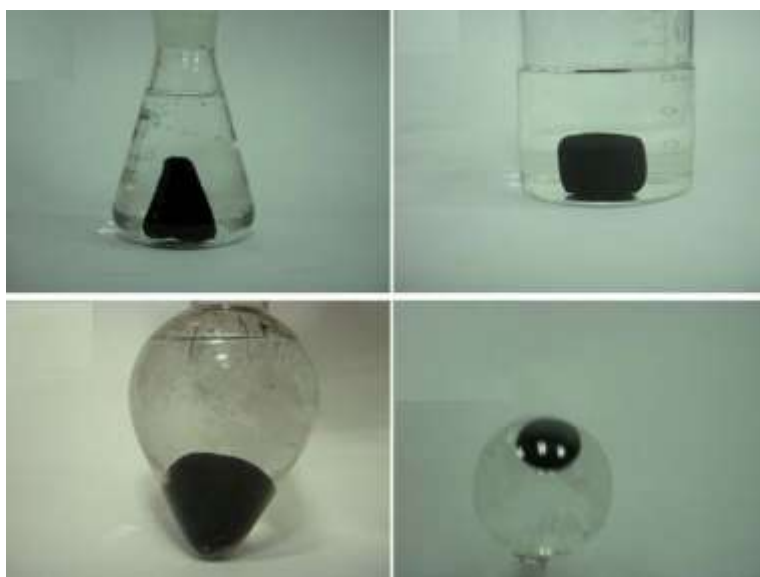
Өзін-өзі ұйымдастыру нанотехнологияда жаңа материалдар ойлап табуға жаңа жолдардың бірі болып есептеледі. Өзінің бірегей құрылымы мен қасиетіне байланысты графен жаңа құрылымдар мен функцияларды өзін өзі ұйымдастыруда бұрыннан бері наноөлшемді құрылымдық блок болып табылады. Осы үдеріс коллоидты химияда электростатикалық күшпен гель тектес заттарды коллоидтар арасынан тебілу әдісі ретінде кеңінен тараған. Бұл үдеріс сонымен қатар графен оксидіне қолдануға болады. Графит оксиді ол өз бетімен үшөлшемді графен структурасын құрай алатын гидрофобты және гидрофильді қасиеттерге ие, екі өлшемді қабысқан амфифильді жартылай электролиттер.

Гао әріптестерімен бірге [24] тығыздығы арқылы реттелетін ультражеңіл аэрогелдерді макроскопиялық мультиформ масштабында синергетикалық жинайтын (1D, 2D және 3D), стратегия ойлап тапқан. Монолитті үшөлшемді құрылымды барлық аэрогелдер қабырғасы КНТ тұратын және графенді пластинкадан құралған құрылым түрінде синтезделеді. Өте үлкен өлшемді графен пластикаларының арасындағы кооперативті эффект пен КНТ мінсіз үйлесімдігі алынған ГА жоғары созылғыштық, жақсы электрөткізгіштік және органикалық сұйықтықтарға қатысты жоғары сорбциялық белсенділік секілді арнайы қасиет береді.

Негізінде жеке графен қабаттары, негізгі қабаттардың жазықтығы арасында ван-дер-вальс күші мен күшті П-П төсемелерінің қайталанбайтын агрегациясына бейім. Осылайша, графен негізіндегі микроқұрылымдарды синтездеу кезінде осы құрылымдардың агрегациясын алдын алу басты

міндеттің бірі болып табылады. Бірқабатты графен оксидін алуда қатты заттарды сұйықтықтан ажыратуда фильтрация әдісі тиімді әдіс болып табылады. Бұл құбылыс бағытталған ағындағы өзін өзі ұйымдастыру деп аталады. Графен қабаттары вакуумды фильтрацияда дайындалып, кептіріледі. Кептірілген қабаттарда графен пластиналары параллель, ыңғайлы жабын түзе орналастырылады.

Сонымен қатар, өзін өзі ұйымдастыруға негізделген әдіске басқа да жолдар ойлап табылған. Ол әдісте синтезделген графенді гидрогельдің бағытталған формасын таңдау реактор формасын өзгерту арқылы жүргізіледі [20]. Реактор формаларын өзгерту арқылы графен гидрогелінің, сәйкес реактор түрін қолданғанда конус тәрізді, шар тәрізді және алмұрт тәрізді қажет формасын синтездеуге болатынын 5.17-суреттен көруге болады.



5.17-сурет. Графен оксидінің химиялық тотықсыздануы арқылы гидрогельдерді синтездеу [20]

5.17-суреттен көрініп тұрғандай, графен оксидінің химиялық тотықсыздануы кезінде, оның тотықсыздануы жүзеге асатын реактордың типін өзгерту есебінен, оның геометриялық формасын мақсатты түзу үшін мүмкіндіктер бар. Графен қабаттарының өздігінен жинақталуы кезінде, түзілген гидрогельдің үшөлшемді құрылымы, тиісті формалары бар графенді аэрогельдердің синтезі тұрғысынан аса қызықты болып табылатыны сөзсіз.

5.7.1. Көміртекті аэрогелдің қолданылуы

Қоршаған ортаны ластайтын улы газдар, ауыр металдардың иондар, ауада және сулы ортада болатын органикалық еріткіштер өндіріс және ауыл шаруашылығының дамуына сұраныс тауып, экологиялық баланста және адам денсаулығына үлкен қауіп төндіріп, бүкіл әлемдік назарда болып тұр. Мысалы, ауыр металдардың иондары адам денсаулығында жиналып

созылмалы ауруларға әкелуі мүмкін. Сол себепті қымбат емес, өндіру мен жоюы қарапайым әдіс пен зат өндіру қажет.

Қазіргі кезде наноматериалдар негізінде сезімтал адсорбенттер мен анықтау құрылғылар, атап айтқанда, өзінің бірегей химиялық, жылуөткізгіштік, электрондық және механикалық қасиеттері белгілі графеннің көптеген өнімдері алынуда.

Адам денсаулығы мен қоршаған ортаға елеулі зиянын тигізетін ауыр металдардың иондары қорғасын, кадмий, хром, сынап, мыс, мышьяк, оңай топырақ және су құрамынан алынып тасталады. Осыған байланысты графен және оның өнімдері тиімді қолданыстар табуда, яғни беттік көлемінің кеңдігімен және сіңіру немесе ауыр метал иондарын концентрациясын арттыратын функционалдық топтар санының көптігіне байланысты қолданыс табуда.

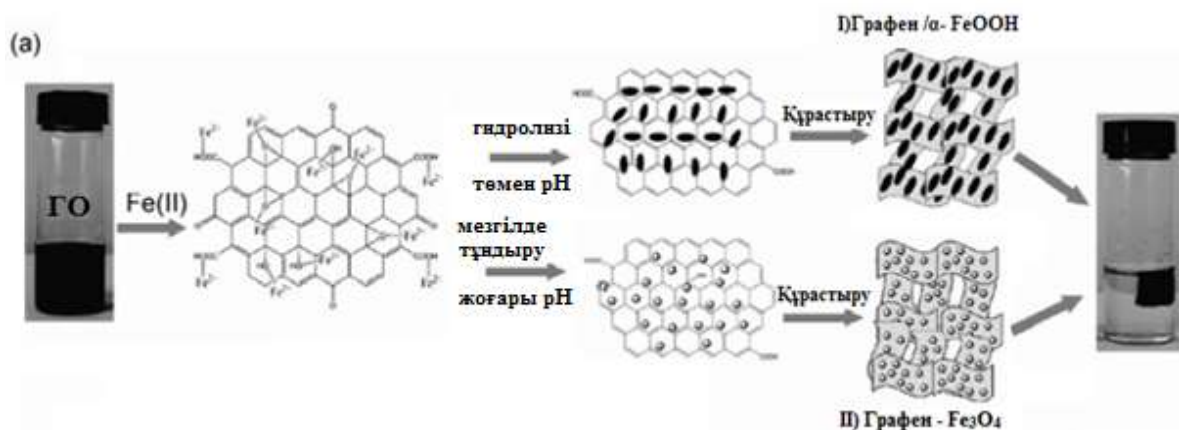
Графен оксиді немесе құрамында $-O$, $-OH$ и $-COOH$ – функционалды тобы бар қалпына келтірілген графен оксиді метал ионымен әрекеттесіп металл ионын жоюға көмектеседі.

Ми [25] бастаған ғалымдар тобы графен оксидінен бағдарланған жоғары кеуекті құрылымды ГА синтездеген болатын. Нәтижесінде мыс ионының сулы ерітіндісіне (Cu^{2+}) адсорбент ретінде пайдаланылды. Жұмыста [26] бірнеше қабаттан тұратын графен оксиді Cd^{2+} (0.106 г/г) және Co^{2+} (0.068 г/г) иондарына, уранның алты валенттігіне де (0.299 г/г) жақсы адсорбент болып табылады.

Графен металл оксидтерімен мысалы, Fe_3O_4 , MnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO қосылыстарында ауыр металды қайта қалпына келтіретін және жоятын қасиетіне байланысты ғалымдарды қызықтырып отыр. Жоғарыда көрсетілген металл оксидтерінің ішінде бөлу барысында магнетизмдік қасиеті үшін темір оксиді кең түрде зерттелген болатын. Фан және басқа да ғалымдар циклодекстрин және графен оксиді негізінде графен оксидінің жоғары қаныққан магниттілігімен, аминтобының магниттелген циклодекстрин графен оксидінің карбоксил тобын амидтеп магнитті нанокомпозит синтездеген. Нәтижесінде нанокомпозит графен оксиді (үлкен беттік көлем және механикалық қасиеттер) мен циклодекстриннің магнитті қасиеттерін біріктіріп алған (супермагнетизм, жоғары адсорбциялық қасиет, жоғары қышқылға төзімділік). Берілген композит қалдық судан Cr (VI) иондарын жоғары жылдамдықта, жоғары адсорбциялық көрсеткіш (0.12 г/г) көрсеткен. Хром иондарын адсорбциялаған композитті сілтілік ерітіндіде өңдеп қайта қолдануға болады.

Салыстыру үшін Song бастаған ғалымдар тобы Cr (VI) и Pb (II) иондарының оданда жоғары адсорбциялық сипаттамаларын ынталандыра жоятын әдіс ұсынды. Олар қарапайым бірсатылы графен және темір негізіндегі гидrogельді 3D синтездеу әдісі. Бұл механизм темірді қайта қалпына келтіру барысында алынған $FeOOH$ наноөзекті және Fe_3O_4 магнитті нанобөлшектер сияқты металл иондарын, графен қабаттарын өзін өзі ұйымдастырудың синергетикалық эффектісі және металл иондарының

нанобөлшектерін іштей ынталандырып шөктіруге негізделген (5.18 (а) сурет).



5.18-сурет. а - гидрогельдің графен және темір иондары негізінде қалыптасуының механизмі. б - бөлме температурасында Cr^{6+} және Pb^{2+} иондары мен графен негізіндегі гидрогельдің адсорбциялық изотермасы.

FeOOH және графен (5.18, б-сурет) негізінде алынған гидрогельдің адсорбциялық активтілігі зерттелініп, Cr (VI) және Pb (II) иондарының адсорбциялылығы 0,139 и 0,374 г/г тең келетінін көрсеткен, яғни ол өз кезегінде өндірістік суды тазалау үдерісінде мінсіз адсорбент бола алады. Ең бастысы графен композиттері басқа металл оксидтерімен (Mn_2O_3 , CeO_2) қарапайым әдіспен алуға болады.

Ауыр металл иондарын жоюда негізінен Cr (VI) фотокаталитикалық деградация әдісін тиімді әдістердің бірі деп қарастырады. Әдеттегі фотокатализаторлар TiO_2 және ZnO графен қатысында Cr (VI) жоюда жоғары каталитикалық активтілік көрсетеді. Джайанг және басқа авторлар бірлесіп TiO_2 нанобөлшектерін графен оксидіне іштей тұндырып, 200°C кальцилендіріп, TiO_2 мен графен негізінде кеуекті композитті синтездеген. Алынған композит Cr (VI) арналған P25-ке қарағанда 5.4 есе көп жылдамдықпен фото-қалпына келтіретін қасиетке ие. Сонымен қатар, ZnO мен графен негізіндегі композит ультракүлгін сәулеленуі жағдайында Cr (VI) – 96% иондарының максималды көрсеткішін көрсетеді.

Полимерлер немесе органикалық молекулалармен модифицирленген графен, ауыр металл иондарын жақсы адсорбциялайды. Мысалы, полипирол және графен негізіндегі композит Hg^{2+} иондарын 0.98 г/г көрсеткішімен адсорбциялайды. Этилендиаминтетрауксус қышқылы және графен негізіндегі композит Pb^{2+} иондарын 0.479 г/г көрсеткішімен адсорбциялайды. Cr (VI) иондары этилендиамин және тотықсызданған графен оксиді негізінде қайта қалпына келе алады.

Қайталауға арналған сұрақтар

1. Токтың тиімді және энергия үнемдеу көздеріне арналған жаңа материалдар.
2. Арглабиннің жаңа дәрілік түріне арналған нанотехнология.
3. Коллоидты наноматериалдар.
4. Полимер протектирленген және гель-иммобилизацияланған металл нанобөлшектері .
5. Кремнезем негізіндегі нанобөлшектерді мысалға ала отырып, композитті наноқабаттардың түзілу схемасын түсіндіріңдер
6. Каталитикалық жүйе
7. Аэрогельдер қай классқа жатады?
8. Графен негізіндегі аэрогельдің қасиеті мен синтезі.
9. Көміртекті нанотүтікше негізіндегі аэрогелдің қасиеті мен синтезі.
10. Глиназемді аэрогелді қолданылудың мақсаты.
11. Алғашқы аэрогель қандай әдіспен алынды?
12. Графен негізіндегі аэрогельдің ерекшеліктері.
13. Көміртекті нанотүтікше негізіндегі аэрогельдің ерекшеліктері.
14. Көміртекті аэрогельдің қолданылуы
15. Графен мен темір негізіндегі гидрогельдің бірсатылы 3D синтезі.

Әдебиеттер тізімі

1. Иткис Д.М., Семененко Д.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Новые материалы для высокоэффективных и энергосберегающих источников тока // VIII Междунар. научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Алматы: Қазақ Университеті, 2011. – С. 564
2. Pomerantseva E.A., Kulova T.L., Zeng D.L., Skundin A.M., Grey C.P., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D., Chemically modified $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ tunnel manganite as a lithium insertion host // Solid State Ionics, 2010. –Vol.181. –Issue 21-22. –P. 1002-1008
3. Shibata N. Plasma-chemical vapor-deposited silicon oxide/silicon oxynitride double-layer antireflective coating for solar cells // Japanese Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 30. – P. 997-1001.
4. Taurbayev Ye.T., Mussabek G.K., Mansurov B.Z., Nikulin V.E., Kablanbekov B., Dikhanbayev K.K. Formation and optical properties of nanostructured antireflection coatings for silicon solar cells // Proceedings of the 2-nd International conference on Solar energy, solar cells and solar energy applications. Malaysia, – 2013. – P. 247-250.
5. Развитие нанотехнологии в областях химии / Белая книга по нанотехнологиям / под ред. З.А. Мансурова, М.Т. Габдуллина. – Алматы, 2014. – С. 219.
6. Musabekov K.B., Batyrbekov E.O., Musabekov N., Rakhimbaeva D., Aidarova S. B., Kystaubayev E. Immobilization of anticarcinogenic preparations

into polymer gels //23rd Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, Turkey, Antalya, 2009. – P.IV.038

7. Musabekov K.B., Batyrbekov Y.O., Rakhimbaeva D.G., and Zhubanov B. Alginate based Microparticle Drug Delivery System for the Treatment of Eye Cancer // Business and Safety Issues in the Commercialization of Nanotechnology MRS Proceeding, America, 2010. – V.1209. – P. 1209YY03-04.

8. Kudaibergenov S., Nueraje N., Khutoryanskiy V. Amphoteric Nano-, Micro-, and Macrogels, Membranes, and Thin Films. *Soft Matter*. 2012. – Vol.8, P.9302-9321.

9. Nuraje N., Asmatulu R., Kudaibergenov S. Metal Oxide-based Functional Materials for Solar Energy Conversion: A Review. *Current Inorganic Chemistry*, 2012. –V.2. – No.2. – p.124-146.

10. МансуровЗ.А., ШабановаТ.А., МофаН.Н. Синтез технологий наноструктурированных материалов: учебное пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 318 с.

11. Zhi-You Zhou, Na Tian, Jun-Tao Li, Ian Broadwell and Shi-Gang Sun. Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage // *Chem. Soc. Rev.*, 2011. – 40. – p. 4167-4185.

12. Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Abdukhalykov D.B., Zhumabek M. Research of Activity of the Pt-Ru Catalyst Supported on Metal Block Carriers in the Steam Oxygen Conversion of Methane // IX Intern. Conf. on Mechanism of Catalytic Reactions. – St. Petersburg, 2012. – P.45.

13. Volkova L.D., Zakarina N.A., Akurpekova A.K. Nanodispersed Pt- and Pd-Catalysts on pillared Al-montmopillonite and activated kaolinite in n-hexane isomerization reaction.L.D. // ISMANAM 2012. – 19-22 June 2012. – Book of Abstracts. – P. 288.

14. Yirong Lin, Gregory J. Ehlert, Colton Bukowsky, and Henry A. Sodano. Superhydrophobic Functionalized Graphene Aerogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3. –P. 2200-2203.

15. Kyu Hun Kim, Youngseok Oh and M. F. Islam. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue. *Nature Nanotech.* – 2012. – 10. – P.1-5

16. Cao, A., Dickrell, P. L., Sawyer, W. G., Ghasemi-Nejhad, M. N. & Ajayan, P. M. Super-compressible foamlike carbon nanotube films. *Science* 310,1307–1310 (2005).

17. Bryning, M. B. et al. Carbon nanotube aerogels. *Adv. Mater.* 19. –p. 661–664 (2007).

18. Han Hu, Zongbin Zhao, Wubo Wan, Yury Gogotsi, and Jieshan Qiu. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels. *Advanced materials*.16.– 2013. – P.194-204.

19. Zhang X. T., Sui Z. Y., Xu B., Yue S. F., Luo Y. J., Zhan W. C., Liu B., *Mater J. Chem.* – 2011. – 21. – 6494.

20. Wufeng Chen and Lifeng Yan. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale.* – 2011. – 3. – 3132.

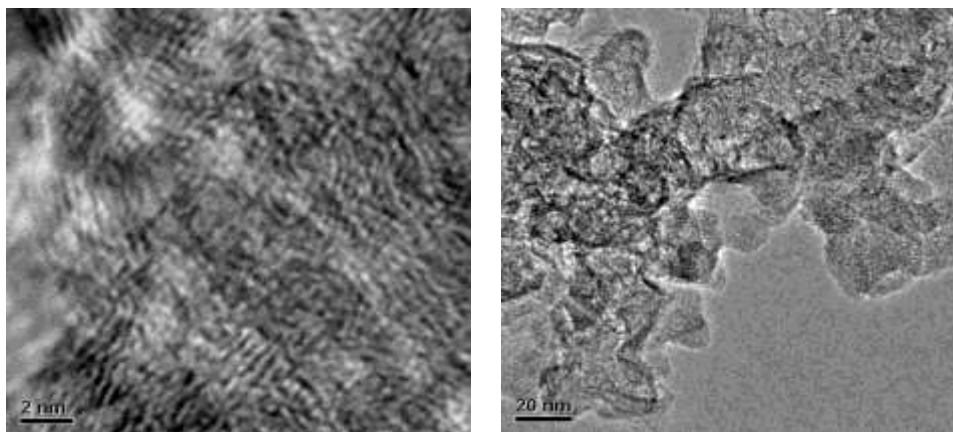
21. Xu Y.X., Sheng K.X. , Li C and Shi G. Q., ACS Nano. – 2010. – 4. – p.4324-4330.
22. Tang Z. H., Shen S. L., Zhuang J. and Wang X., Angew. Chem., Int.Ed., 2010. – 49. – p. 4603–4607.
23. Frackowiak E., Beguin F., Carbon. – 2001. – 39. – 937–950.
24. Sun H Y, Xu Z and GaoC 2013 Adv. Mater. – 25 2554.
25. Mi X, Huang G B, Xie W S, et al. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu²⁺ ions. Carbon, 2012, 50:4856-4864.
26. Zhao G X, Li J X, Ren X M, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. EnvironSciTechnol, 2011, 45: 10454-10462.

ТАРАУ 6. ЖАНУ ПРОБЛЕМАЛАРЫ ИНСТИТУТЫНЫҢ НАНОМАТЕРИАЛДАР МЕН НАНОТЕХНОЛОГИЯ САЛАСЫНДАҒЫ ЗЕРТТЕУЛЕРІ МЕН ӨҢДЕУЛЕРІ

6.1. Фуллерендерді көмірсутектердің жану режимінде алу әдісі

Фуллерендердің максималды шығымына сәйкес келетін шарттар үшін, алдын ала араластырылған $C_6H_6/O_2/Ar$ жалынының жануы зерттелді.

6.1-суретте құрамында күйе бар фуллерендердің электронды-микроскоптық көріністері келтірілген.



6.1-сурет. Фуллерен құрамды күйенің электронды-микроскоптық көріністері

C_{60} фуллерендерінің шығымын анықтауда тәжірибелік мәліметтерді өңдеу кезінде инелі электродпен салыстырғанда, сақиналы электродта жалынның ортасында тұрғанда ($L=4$ см) C_{60} фуллерендерінің көп шығымы (~15 %) түзілетіні байқалды.

Бензол жалынының перифериялық аймағын сыртқы әсер есебінен қыздырса, мысалы, күйені тек жағып қоймай, жалын ортасындағыдай жағдай беретін лазер сәулесімен, бұл кезде, фуллерендер концентрациясы артатыны белгілі болды [1].

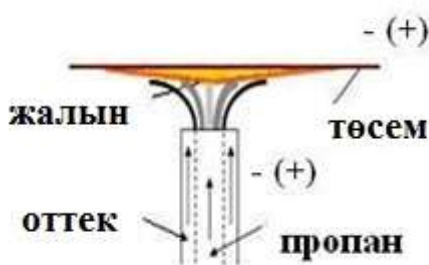
Фуллерендердің шығымын жоғарылату мақсатында, сақиналы жанарғыны пайдалана отырып, бензол-оттекті жалынның биіктігі бойынша әр түрлі аймақтарына ацетилен-оттекті жалынмен әсер ету бойынша зерттеулер жүргізілді.

Зерттеулер нәтижесі, бензол-оттекті жалынның шеткі аймақтарына, сыртқы ацетилен-оттекті жалынмен әсер еткенде, оның үстіңгі бөлігінде ғана температураны $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -қа жоғарылататындығын көрсетті.

Фуллерендердің түзілуінің қарқындану үдерісі, ацетилен-оттекті және бензол-оттекті жалынның түйісу шекарасында жүзеге асатындығы орнықтырылды. Ацетилен жалынының оңтайлы әсері негізгі бензол-оттекті жалынның реакция зонасының температурасының $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -қа жоғарылауына негізделген, сонымен қатар, бензол-оттекті жалынындағы ПЦАК-дің фуллерендерге қарқынды айналуына негізделген.

6.2. Аса гидрофобты көміртекті беттерді жану режимінде синтездеу

Пропан-оттекті қоспаның жануы кезінде кремний және никель табақшаларының бетіне күйені отырғызу үшін тәжірибелік зерттеулер жүргізілді [1]. 6.2-суретте тәжірибелік қондырғының сызбанұсқасы мен суреті көрсетілген.



а)

ә)

6.2-сурет. Тәжірибелік қондырғының сызбанұсқасы (а) және аса гидрофобты беттегі судың тамшысы (ә)

Жанғыш қоспаның шығыны мынадай үлесте болды: пропан $50 \text{ см}^3/\text{мин}$, оттегі $260 \text{ см}^3/\text{мин}$. Жалынның әрекеттесу уақыты 4-тен 10 мин. дейін жүргізілді. Табақшаның беткі қабатына 1-1,5 мм қалыңдықта күйе отырғызылды. Табақша бетінде 3 күйелі аймақты көзбен байқауға болады. Ортасындағы сұр аймақ (1) қоңыр аймақпен қапталған, ал ол қара аймақпен қапталған (3). Табақша бетінен алынған күйенің электронды-микроскоптық суреті наномоншақтардың ($d=20-30 \text{ нм}$) бар екендігін көрсетті. Олардың концентрациясы қоңыр аймаққа сәйкес келеді. Сонымен қатар, күйе бөлшектерінің өлшемі ортасынан шетіне дейін үлкейеді.

Жалындағы дисктің бетіне отырғызылған су гидрофобты қасиетке ие болды. Зерттеулер көрсеткендей беттің гидрофобты қасиеті бірқалыпты. Барлық жағдайда ішкі бұрышы $152.4 - 157.1^\circ$ аралығында жатты. Сондай су тамшысы гидрофильді кремнийлі бетке отырғызылған кезде ішкі бұрышы 50.1° көрсетті. Электр өрісі берілмеген кезде, жұғу бұрышы $135 - 155^\circ$ аралығында болды. Ары қарай, түзілген күйебетіне электр өрісінің әсері зерттелінді. Электр өрісі берілген кезде, жұғу бұрышы 170° -тан жоғары күйе алынды. Нәтижесінде, электр өрісінің түзілген күйе бетінің аса гидрофобты болуына оң әсерін беретіндігі орнықтырылды.

6.3. Күн элементтері

Әлемде альтернативті энергетиканың перспективті түрі ретінде күн энергетикасы қабылданған, бірақ күн энергиясын электр көзіне айналдыру әлі де қымбат үдеріс болып табылады. Нанотехнологиялардың көмегімен альтернативті көздерден энергияның өздік құнын төмендетуге және оларды экономикалық тиімді жасауға мүмкіндік бар.

Күн элементтерін дайындауда кеңінен қолданылуы үшін қолданылатын негізгі материал кремний болып табылады. Кремний негізіндегі күн элементтерінің басты кемшілігі болып күн сәулесінің жұтылу коэффициентінің аздығынан төмен эффективтілік саналады. Нанотехнологиялардың дамуымен нанобөлшектердің спецификалық қасиеттері мұндай кемшіліктерді жою мүмкіндігіне жол ашады. Мысал ретінде егер металдың нанобөлшегін күн элементтерінің бетіне орналастырса, күннің сәулелену әсерінен ұйытқу туындайды және нанобөлшек белгілі бір жиілікпен дірілдей бастайды, оны сәулені тиімді шашырату үшін қолдануға болады. Сонымен қатар, нанобөлшектің материалы мен өлшемін таңдауда резонансты жиілікті спектрдің «эффективті емес» бөлігіне сәйкес келетіндей етіп таңдап алуға болады және осылай күн элементтеріндегі күн сәулесінің барлық диапазонындағы айналу дәрежесін жоғарылатуға болады. Қазіргі кезде шығынды төмендететін әдістерді интенсивті түрде іздеу жұмыстары жүргізілуде. [4] жұмыста күміс нанобөлшектерімен қапталған күн элементтеріндегі оптикалық жұтылудың жоғарылауы туралы мәліметтер келтірілген. [5] жұмыста алтын мен күміс нанобөлшектері негізінде анти шашыратқыш эффективтілігі зерттелген. Эйб пен Кэджикоа [6] металдық бетте шаңдатылған алтын нанобөлшектерінің оптикалық қасиеттерін қолданған. Тоқ тығыздығының максималды жоғарылауы 8% құрады. Моккапати және басқалармен [7] қарастырылған сұрақтар металл нанобөлшектерінің берілген бағыттары негізінде күн батареяларының беттік сәуле жұтылу шарттарының оптимизациясы. Деркакс және басқалар [8] жоғарылау эффектісін күн элементтерінің тиімділігін оның бетіндегі нанобөлшектердің концентрациясына тәуелді зерттеді. Күн элементтерінің эффективтіліктерінің жоғарылауы сәуленің шашырау эффектісімен түсіндіріледі, ол абсорбциялаушы қабат арқылы түсетін сәуленің оптикалық траекториясының жоғарылауына алып келеді. Нанобөлшектердің жұтылудың жоғарылауына әсері теориялық жағынан де Валь және басқа да [9] ғалымдардың жұмыстарында сәуленің оптикалық дисперсиясымен түсіндіріледі. [10] жұмыста ацетилен қосылған метан-оттекті жалында синтезделген вольфрам nanoоксидінің қолданылуымен кремнийлі күн элементтерінің шығу қуатының өсу нәтижелері келтірілген.

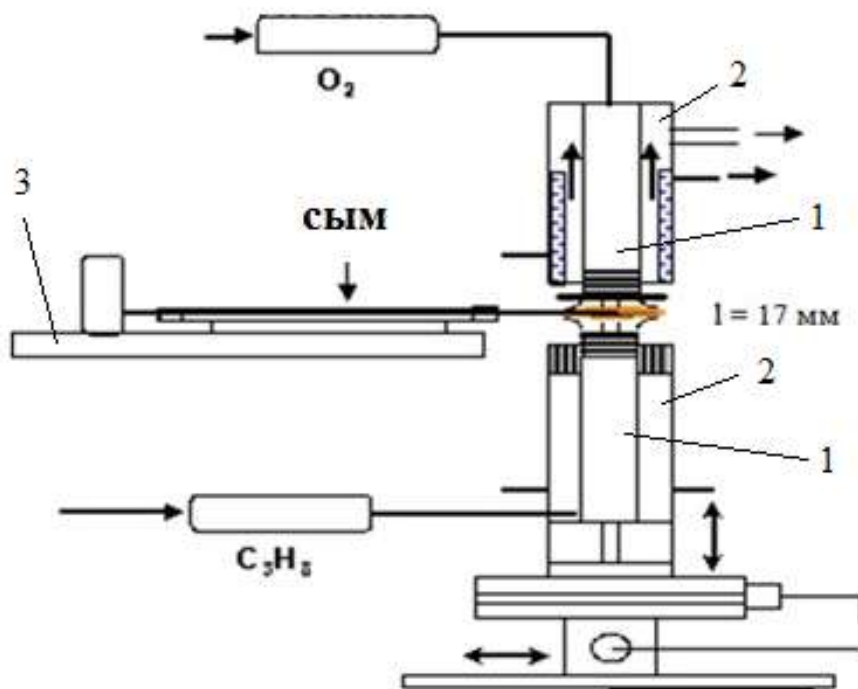
Егер күн элементтерінің бетіне металл nanoоксидін тегіс қабат қылып жақса, онда ол антишашыратқыш қаптама рөлін атқарады. Күн сәулесінің жұтылу эффективтілігінің жоғарылауы дифракция эффекті мен диффузиялық шашырату негізінде жүзеге асады. Олар түсетін сәуленің бағытын өзгерте алады. Осылайша бұл эффект күн элементтерінің ПӘК-нің жоғарылауына әкеледі.

Металл оксидтерінің нанобөлшектерін синтезі үшін қарсы ағыншалы пропан-оттекті жалын және диаметрі 0.3 мм нихром сымы қолданылды. Пропан шығымы 130 см³/мин-ты құрады, ал оттегі шығымы 650 см³-ты құрады.

Жанарғының реакторы биіктігі 82 мм және диаметрі 150 мм болатын іші қуыс тот баспайтын болаттан жасалған цилиндр болып табылады, 6.3-сурет.

Екі жанарғы осы цилиндр өсімен бір-біріне қарама-қарсы орнатылған. Жанарғылардың өздері бір-біріне қойылған екі цилиндрден тұрады. Ішкі цилиндр арқылы бір-біріне қарсы отын және тотықтырғыш жіберіледі. Жалынның көрінетін шебінің (фронт) диаметрі 30-35 мм-ге тең. Бір жағынан жанарғы өсімен вертикалды түрде бірқалыппен орын ауыстыруға мүмкіндік беретін, алуандты түтікше мен хромель-алюмельді терможұп бекітілген механизм штативке орнықтырылған. Түтікше металл оксидтерінің нано бөлшектерінің түзілуі үшін сым беру үшін қолданылды. Терможұп пен түтікше бір деңгейде орналастырылды, ол металл оксидтерінің нанобөлшектері түзілетін аумағында жалын температурасын өлшеуге мүмкіндік берді. Жанарғының шүмектері мен терможұп арасындағы қашықтық катетометр көмегімен өлшенеді, құрылғы дәлдігі 0.001мм.

Күн элементтерінің қуатын өлшейтін қондырғы сырттан сәулелену көздері мен механикалық шаңдардың түсуін болдырмау үшін сәуле өткізбейтін матамен сыртынан қапталған камерадан тұрады.

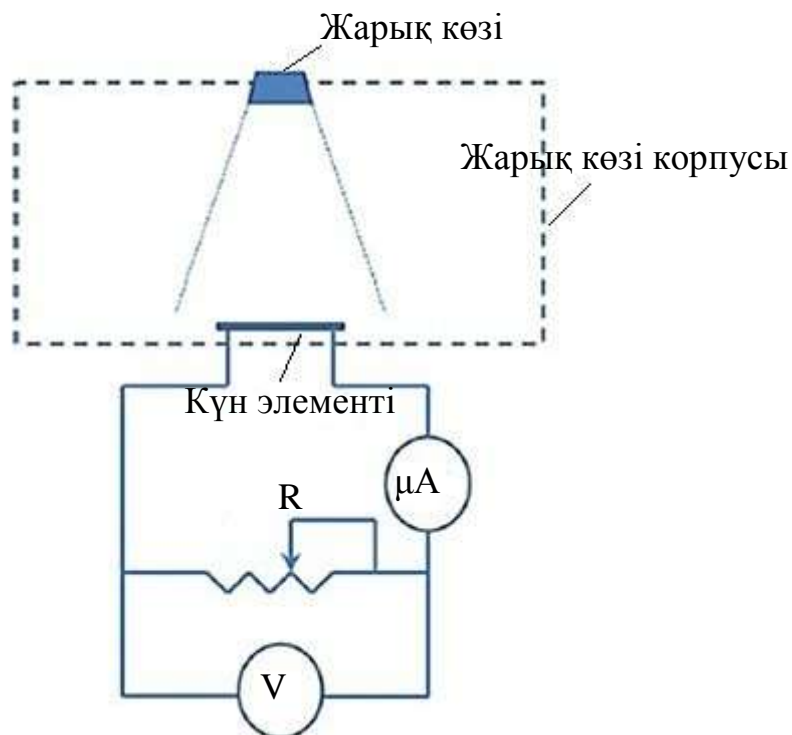


- 1 – отын мен тотықтырғышты бірқалыпты беріп отыратын камера;
2 – сыртқы қап; 3 – ұстағыш;

6.3-сурет. Қарсы ағыншалардағы жанарғы сызбанұсқасы

Сәулелену көзі ретінде камераның жоғары бөлігінде орналасқан галогенді лампа пайдаланылады, ол күн спектріне жақын сәулені бөледі. Камераның ішінде күн элементтері мен олардың шешімдерін бекіту үшін арнайы үстел орналасқан. Бұл үстел зерттелетін үлгіге тәуелсіз өлшеуді жоғары дәлдікпен анықтауға мүмкіндік береді, ол жоғары дәлдікпен жүргізілетін өлшеулердің қайталанымдылығын қамтамасыз етеді. Кездейсоқ

факторларды болдырмау үшін бір және сол үлгі үшін тоқтың қысқа тұйықталу мәнін және бос жүрістің кернеу мәнін өлшеу бірнеше рет жүргізіледі, соңғы нәтиже ретінде орташа мән алынады (6.4-суретті қараңыз). Әр үлгі үшін өлшеуді уақыт интервалы 30 мин болатын 3 сағат бойы жүргізеді. Тоқ пен кернеу мәндері мультиметрде тіркеліп отырды ($\pm 0.5\%$ дәлдікпен).



6.4-сурет. Күн элементтерінің шығатын қуаттарын өлшеуге арналған қондырғы

Шығатын сипаттамалар өзгерісін зерттеу үшін 1 см^2 белсенді аумақты кремнийлі күн элементтері қолданылады. Күн элементтерінің бетінде металл оксид бөлшектерінің наноөлшемдерінен тегіс қаптама алу үшін алдын-ала этанолда нанобөлшектердің суспензиясы дайындалады, ол *Elmasonik 100 Н* типті ультрадыбысты ваннаға орналастырылады, сипаттамалары: шығатын қуат 150 Вт, тербеліс жиілігі 37 кГц. Бір күн элементін қаптау үшін 0.1 мл дейін суспензия қажет. Бастапқыда тоқтың қысқа тұйықталуын және қаптамаға күн элементін жақпастан бос жүріс кернеуін өлшеу жүргізіледі. Тәжірибе шарттарын өзгертпей қысқа тұйықталған тоқ пен нанооксидті қабықша жағылған бос жүріс кернеуі өлшенді [11].

Ультрадыбысты ванна – ваннаға құйылған сұйықтықтағы кавитацияның туындауы үшін қолданылатын құрылғы. Негізінен жуғыш сұйықтықтарда қатты денелерді ультрадыбысты тазалау үшін қолданылады, сонымен қатар сұйықтықтардағы физика-химиялық үдерістерді жылдамдату үшін пайдаланылады (араластыру, еріту, зарарсыздандыру, экстракция және т.б.) [12].

Ультрадыбысты ванна өз алдына тот баспайтын болаттан жасалған, түбіне пьезоэлектрлік сияқты ультрадыбысты түрлендіргіштер бекітілген ыдыс болып табылады. Түрлендіргіштерге электронды ультрадыбыс генераторының тазалығына сәйкес келетін айнымалы кернеу беріледі. Сонымен қатар, түрлендіргіштер ванна корпусындағы тесікке орныға алады немесе жеке модульдер түрінде ваннаға орналастырыла алады.

Соңғы әдіс өте үлкен өлшемді ультрадыбысты ванналар дайындауға мүмкіндік береді.

Жұмыста ультрадыбысты ванна нихром сымынан металл оксидінің бөлшектерін ажырату үшін қолданылады. Ультрадыбысты ваннаны қолдану – бұл этанол және металл оксидтерінің жеке нанобөлшектерінен тұратын, суспензияны алу үшін тиімді әдіс.

6.5-суретте Elmasonic 100 Н типті ультрадыбысты ваннаның бейнесі көрсетілген, сипаттамалары: шығыс қуаты 150 Вт, жұмыс тербеліс жиілігі 37 кГц, мұнда нихром сымынан металл оксидтерінің нанобөлшектерін ажырату жүргізіледі.



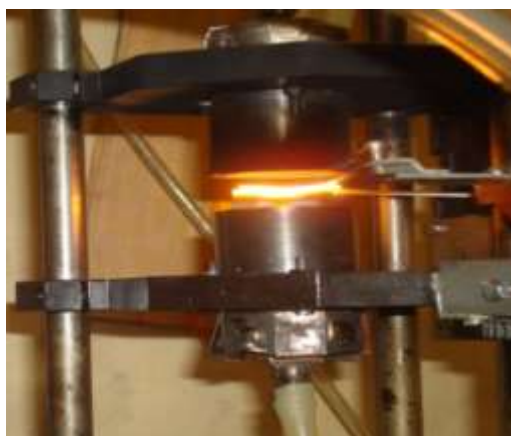
6.5-сурет. Ультрадыбысты ваннаның көрінісі

Металл оксидтерінің нанобөлшектерін синтездеу үшін қарсы ағындағы пропан-оттекті жалын және диаметрі 0.3 мм төсем ретінде нихромды сым қолданылады. Пропан шығымы 130 см³/мин құрады, ал оттегінің шығымы 650 см³/мин. Пропан мен оттегі бір-біріне қарсы жеке-жеке берілді, кеңістікте олардың қиылысуынан жалын тұтанады.

Жанарғының реакторы биіктігі 82 мм және диаметрі 150 мм болатын цилиндр, ол тот баспайтын болаттан жасалған (6.6-сурет). Екіжанарғы осы цилиндр өсі мен бір-біріне қарама-қарсы орнатылған. Жанарғылардың өздері бір-біріне қойылған екі цилиндрді көрсетеді. Ішкі цилиндр бойынша бір-біріне қарсы отын және жалынның көрінетін фронт диаметрі 30-35 мм тең. Бір жағынан штативте механизм бекітілген, онда алундты түтікше мен хромель-алюмельді терможұп бекітілген.

Алундты түтікше сым беру үшін оның бетінде металл оксидтерінің бөлшектерінің наноөлшемдерінің түзілуі үшін қолданылады. Терможұп мен түтікше бір деңгейде орналастырылады, ол металл оксидтерінің нанобөлшектері түзілетін аумағында жалын температурасын өлшеуге

мүмкіндік береді. Жанарғының шүмектері мен терможұп арасындағы қашықтық катетометр көмегімен өлшенеді, құрылғы дәлдігі 0.001мм.

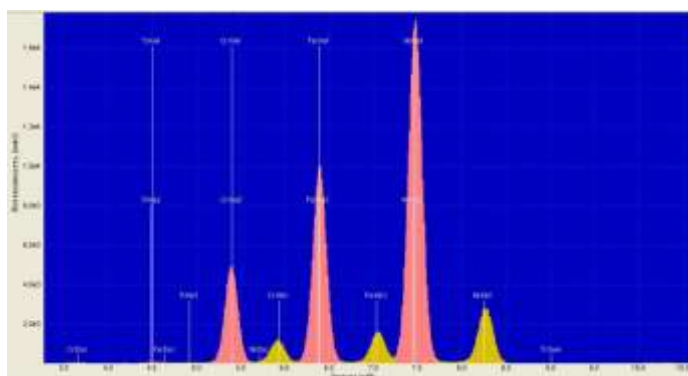


6.6-сурет. Диффузионды пропан-оттекті жалында металл оксидтерінің нанобөлшектерінің синтездеу қондырғысының көрінісі

Рентгеноспектральді талдау көмегімен төсем ретінде қолданылатын нихром және темір сымдарының элементтік құрамын анықтауда зерттеулер жүргізілді. Нихромды сым құрамы: *Ni* – 70.13%, *Fe* – 21.07%, *Cr* – 8.72% және *Ti* – 0.0747% (6.7-сурет). Нихромды сымның негізгі элементі болып тотығудың ауыспалы дәрежесі тән ауыспалы металдар саналады: никель, темір, хром.

Темір сымның құрамы: *Fe* – 84.27%, *Cr* – 15.44% және *Ni* – 0.290% (6.8-сурет). Темір сымның негізгі элементі болып тотығудың ауыспалы дәрежесі тән ауыспалы металдар саналады, олар: темір және хром.

№	Элемент	Конц., %	Инт., cps
1	Никель	70.13	1069.6
2	Темір	21.07	601.0
3	Титан	0.0747	1.6
4	Хром	8.72	278.3



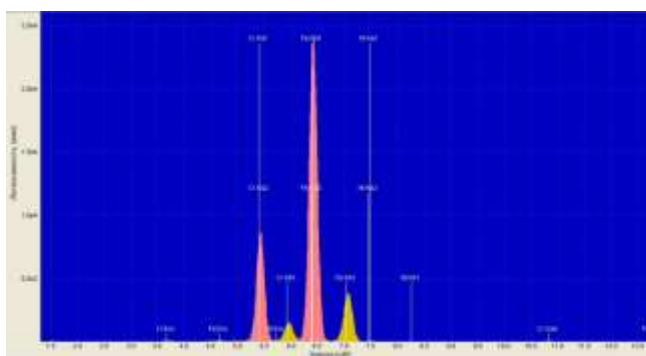
6.7-сурет. Нихром сымның рентгеноспектральді талдауы

Металл оксидтерінің нанобөлшектерін синтездеу үшін, каталитикалық төсем ретінде диаметрі 0.3 мм нихром және темір сымдары қолданылады.

Металл оксидінің нанобөлшектерін синтездеу үшін сымдарды қолданар алдында, металдың nanoшығыңқы өсінділерінің ұрығы түзілу үшін алдын-ала сұйытылған азот қышқылында 20 минут бойы өңделеді.

Алынған нәтижелердің талдауы бойынша металл оксидтерінің нанобөлшектерінің синтезі үшін нихром сымды қолдану жақсы, оттекті аймақта жалын температурасы 1100 °C-тан асады және жылудың кетуіне қарамастан жақсы жылуөткізгіштік негізінде темір сымы балқып үлгереді, нихром сымының балқу температурасы одан айтарлықтай жоғары. Сол себепті ары қарай зерттеулер тек нихром сымымен жүргізіледі.

№	Элемент	Конц., %	Инт., cps
1	Темір	84.27	1464.0
2	Хром	15.44	502.0
3	Никель	0.290	1.8



6.8-сурет. Темір сымының рентгеноспектральді талдауы

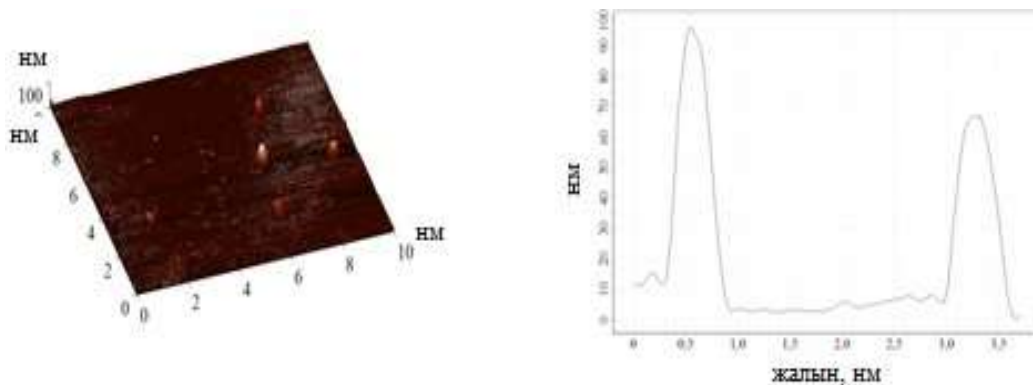
Тәжірибелік түрде металл оксидтерінің нанобөлшектерінің түзілуі үшін табақшаны жалынның оттекті аумағына орналастыру қажет екені анықталды. Табақша диффузионды пропан-оттекті жалынның аумағында орналастырылып қарқынды тотығуға ұшырайды және металл оксидтерінің нанобөлшектерін түзуге мүмкіндік туады.

Жеке алынған металл оксидтері нанобөлшектерінің қасиеттері мен морфологиясын, құрылымын зерттеу үшін ультрадыбысты әсерді қолданумен сымның бетінен металл оксидтерінің нанобөлшектерін ажырату әдісі өңделді. Нихром сымының бетінде синтезделетін металл нанобөлшектерін алдын-ала этил спиртіне енгізе отырып, ультрадыбыс әсеріне ұшыратады. Өңделу уақыты өзгеріп отырды, ажырату (бөлу) бойынша ең жақсы нәтижелер ультрадыбыстық әсердің 10-минут кезінде алынды. Жүргізілген тәжірибе металл оксидтерінің нанобөлшектерімен этил спиртінің суспензиясының түзілуіне әкелді. Металдың nanoөлшемді

бөлшектерімен өңделетін никель сымының мөлшерін өзгерте отырып, этил спиртінің суспензиясындағы бөлшектердің тығыздығын реттедік.

Атомдық күштік микроскопты (АКМ) қолдану арқылы төсем бетінде жалынмен өңдегеннен кейін металл оксидтерінің нанобөлшектерінің өсу кинетикасына зерттеулер жүргізілді. Зерттеу жұмыстары әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің ашық типті Ұлттық нанотехнология зертханасында жүргізілді. 6.9-суретте 5-секундтық жалынмен өңдеу кезінде нихром сымының бетінде алынған бөлшектерді АКМ зерттеудің нәтижелері келтірілген.

Жүргізілген зерттеулер бойынша 5-секундты жалынмен өңдеу нәтижесі орташа өлшемі 70 нм болатын металл оксидтері нанобөлшектерінің түзілуіне әкелді. Түзілген нанобөлшектер өлшемі бойынша үлкен таралымға ие, бірақ ұсақ бөлшектер көп. Зерттеу нәтижелері бөлшектердің жеке-жеке қалыптасатындығын көрсетті.

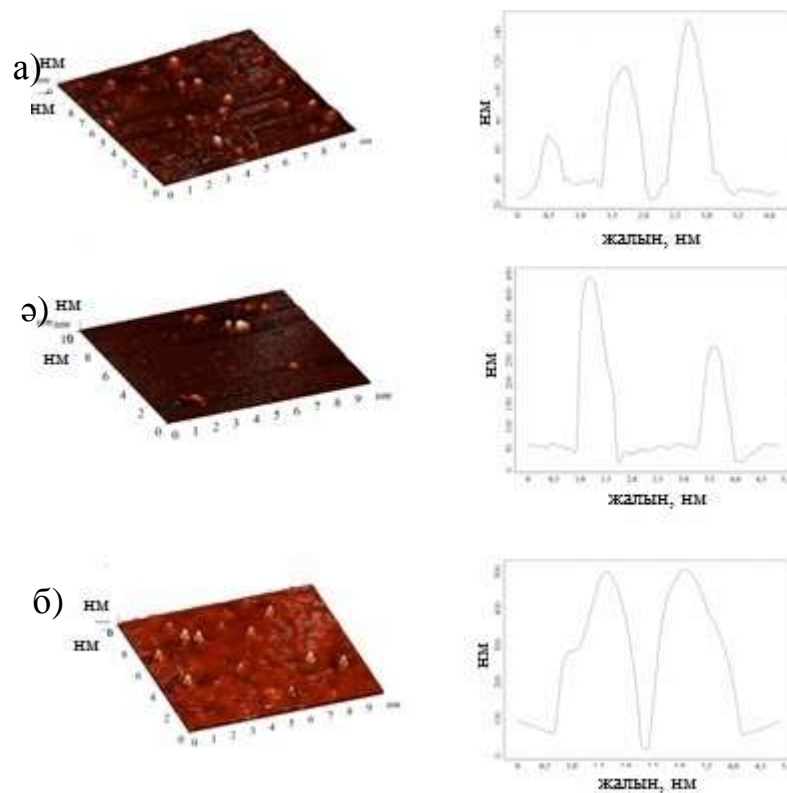


6.9-сурет. Кремний табақшасының бетіне жағылған және жалынмен 5-секундтық өңдеу кезінде алынған никель оксидінің нанобөлшектері

Келесі мысалда үш уақыт интервалында жалын өңделу уақытының өсуімен металл оксиді нанобөлшектерінің өсу динамикасы зерттелген (6.10-сурет).

Жүргізілген зерттеулердің көрсеткіші бойынша 10-секундтық жалынмен өңдеу жеке бөлшектердің өлшемдерінің өсуіне әкеледі, олар жекелегін сақтайды, бөлшектер ретінің орташа өлшемі 110-120 нм.

Металл оксидтері нанобөлшектерінің қалыптасу үдерісі кезінде олардың бір-бірімен балқуы жүзеге аспайды. 20-секундтық өңдеу кезінде жақын орналасқан өсетін бөлшектердің бірігу үдерісі басталады, оны алынған АКМ талдауы кезінде екі өркешті наноөлшемді бөлшектердің пайда болуынан байқауға болады.



а – 10 сек, ә – 20 сек, б – 30 сек

6.10-сурет. Әртүрлі уақытта жалынмен өңдеу кезіндегі синтезделген металл оксидтері нанобөлшектерінің АҚМ суреттері

Өңдеу уақытын көбейту түзілетін бөлшектердің өлшемдері бойынша бірқалыпты таралуына әкеледі. 30-секундтық өңдеу бірнеше нанобөлшектердің бірігіп бір бүтін болып, сонымен қатар биіктігі бойынша өсуі жалғасады. Биіктік бойынша бөлшектердің өсуі орташа өлшемі 350 нм дейін горизонталь бойынша 500-600 нм дейін жетеді, өлшемдері бойынша таралуы минималды болады. Жалын өңделу уақытының өсуінің ары қарай зерттеулері бойынша бөлшектердің өлшемдерінің биіктігі 2 минутқа дейін созылады, одан кейін бөлшек өлшемдері өзгеріске ұшырамайды.

Осылайша, жүргізілген зерттеулердің көрсеткіші бойынша жалынмен нихром сымның байланыс уақытын түрлендіре отырып нанодоңгейде алынатын металл оксидтерінің нанобөлшектерінің өлшемдерін реттеуге болады. Синтезделетін наноөлшемді металл бөлшектерін күн элементтерінің шығатын қуатын жоғарылату үшін антишағылыстырушы жабынды ретінде қолдану жоспарлануда, сол себепті бөлшектердің өлшемдерін реттеу бойынша алынатын нәтижелердің маңызы зор.

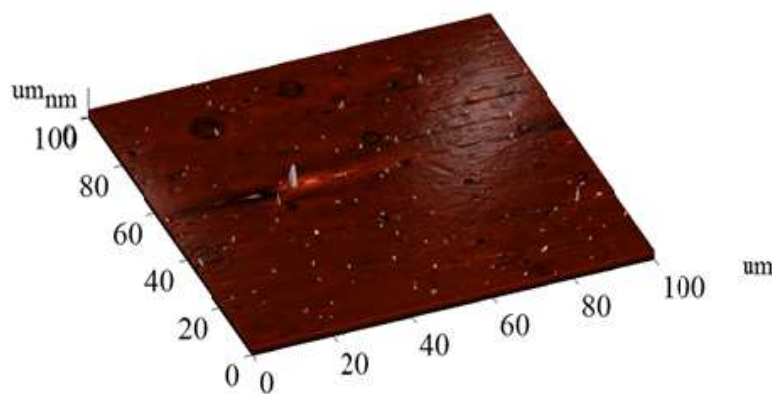
6.3.1. Жалында синтезделген, металл оксиді нанобөлшектерін қолдану арқылы кремнийлі күн элементінің параметрлерін жақсарту.

Металл оксиді нанобөлшектерінің түзілуін зерттеу пропан-оттекті жалында жүргізілді, берілген шарттар бойынша: пропан шығыны – 130 см³/мин, оттек шығыны – 2680 см³/мин. Жалын кеңістікте пропан мен оттегі ағындарының түйісуі кезінде, шамамен 1 см биіктігі бойынша көрінетін фронтта қалыптасады.

АКМ нәтижелері нихром сымы бетінде металл оксидінің нанобөлшектерінің түзілуі жалынмен 5 секунд өңдегеннен кейін басталатынын көрсетті. Жалынмен 2 минуттай өңдеу оның бетінде орташа өлшемі 100 нм болатын металл оксидтері нанобөлшектерінің түзілуіне әкеледі. Өңдеу уақытын ары қарай ұзарта беру нанобөлшектер өлшемдерінің 1000 нм-ге дейін жоғарылауына алып келеді. Металл оксиді нанобөлшектерінің өсуіне жоғары температура мен атомарлы оттектің химиялық реакциясы әсер етеді.

Жеке алынған никель оксидтері нанобөлшектерінің қасиеттері мен морфологиясын, құрылымын зерттеу үшін алынған нихром сым үлгілері ультрадыбыс әсеріне ұшырады, оларды алдын-ала этил спиртіне орналастырып, 10 минуттан кейін ультрадыбыстың әсерінен металл оксидінің нанобөлшектерімен этил спиртінің суспензиясы алынады. Бұл суспензияны 0.1 мл мөлшерде жылтыратылған кремний бетіне жағады және алынған бетті АКМ әдісімен зерттейді [1].

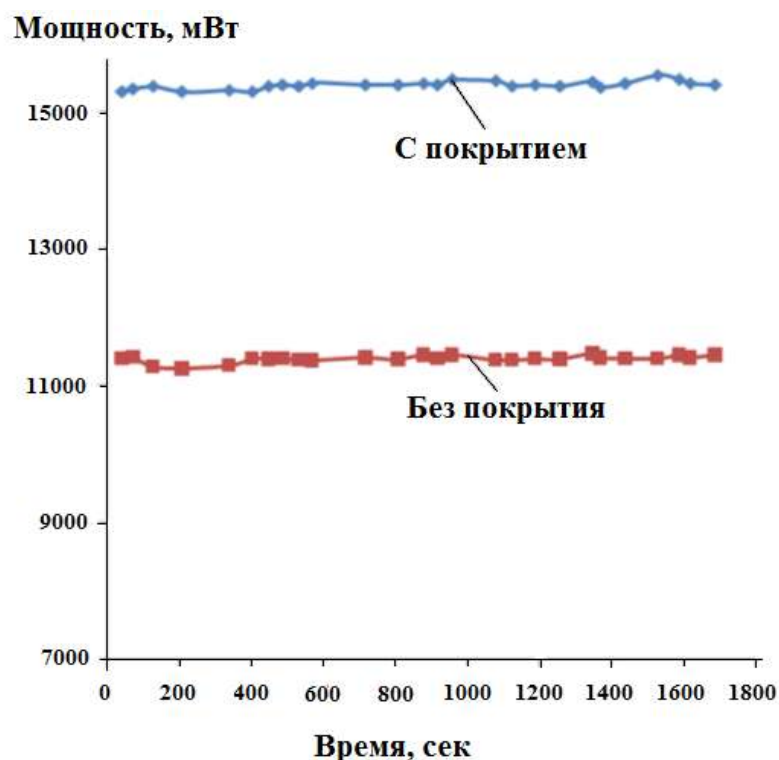
Күн элементінің бетінде наноөлшемді бөлшектердің концентрациясын жағылатын суспензия мөлшерімен де реттеуге болады. 6.11-суретте күн элементінің бетінде наноөлшемді металл оксидінің бөлшектері көрсетілген.



6.11-сурет. Күн элементінің бетіндегі наноөлшемді металл оксидтерінің бөлшектері

Күн элементтерінің сипаттамаларын жақсарту оның бетіндегі металл оксиді нанобөлшектерінің тығыздығынан тікелей тәуелді болып келеді [2]. Ең жақсы нәтижелер металл оксидінің нанобөлшектерінің жоғары тығыздығы кезінде күн элементінің бетін импульсті күйдіру арқылы

өңдегеннен кейін алынды. Шығатын кернеу 7%-ға дейін жоғарылап, тоқтың қысқа тұйықталуы 28%-ға дейін, күн элементтерінің ПӘК жоғарылауы 3%-ды құрады. Түсетін сәулелену қуаты 100 мВт/см^2 кезінде қаптамалы кремнийлі күн элементінің қуаты 11000-нен 15000 Вт-қа дейін жоғарылап (6.12-сурет), күн элементінің эффективтілігінің жоғарылауы 11.2%-ды құрады.



6.12-сурет. Тығыздығы $8 \cdot 10^4$ бөлшек/см² наноөлшемді никель оксиді бөлшектерінің жабындысымен қапталған кремнийлі күн элементінің қуатының жоғарылауы [3]

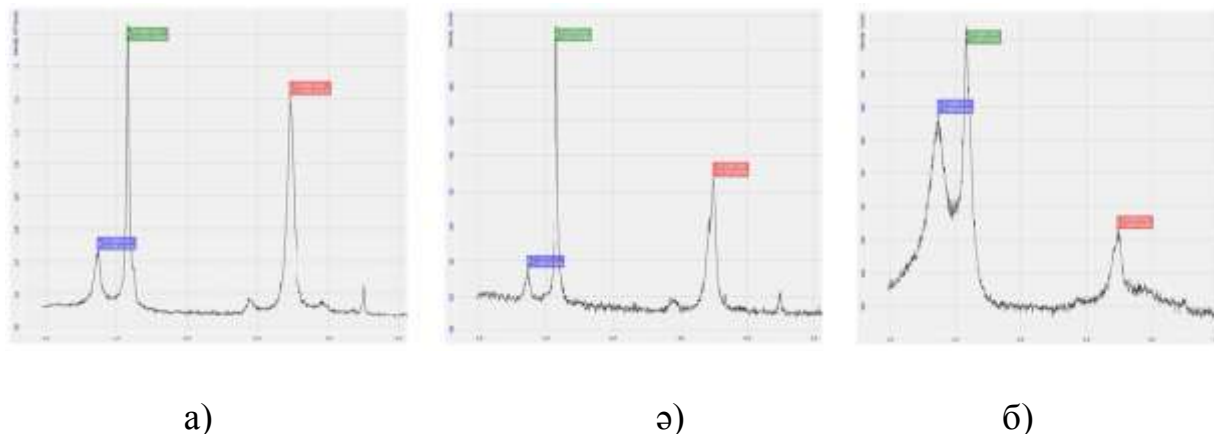
6.4 Графеннің жалында түзілуі

Қабатты графен қабықшаларының түзілуін зерттеу пропан-оттекті жалында келесідей шарттар негізінде жүргізілді: пропан шығыны – $219.1 \text{ см}^3/\text{мин}$, оттек шығыны – $381.2 \text{ см}^3/\text{мин}$, ол $C/O=0.86$ қатынасқа сәйкес. Зерттеулер бензол-оттекті қоспаға аргонды қосу арқылы мөлшері $300\text{-}650 \text{ см}^3/\text{мин}$ және дәл солай аргонсыз жүргізілді. Каталитикалық табақшалар ретінде мыс пен никельден жасалған қабықшалар қолданылды. Табақшалардың жалында болу уақытының диапазоны түрлендірілді: 5, 10, 20, 30, 40, 60 секунд, 5 және 10 минут; жалынның вертикальді өсіне қатысты табақшаның еңкею бұрышы түрлендірілді: $\alpha = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 85^\circ$. Тәжірибе кезінде жалын температурасы $900\text{-}950^\circ\text{C}$ аралығындағы интервалды құрады. Табақша бетінде түзілген күйе құрылымды үлгілер Раман-спектрометрінде зерттелді.

Графенді қабаттардың түзілу аумағы күйе бөлшектерінің бастапқы түзілу шекараларында болатындығы анықталды және тек табақша бетінде

күйе құрылымының түзілуі графенді қабаттардың қалыптасуына әсер етеді, 6.13-суретте Раман-спектрлері көрсетілген.

Вертикаль өске қатысты кейбір бұрыштарда табақшаның еңкеюі кезінде, тұрақтандырғышқа жақын орналасқан жағында графендердің түзілу аумағы көбейеді [2].



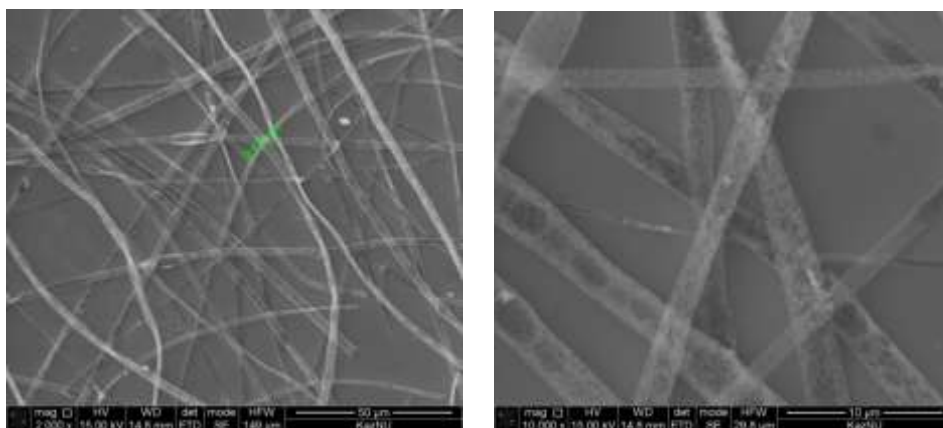
6.13-сурет. Никель табақшасының бетінде графиттелген күйе құрылымды үлгілерінің Раман спектрлері:
а – екі қабат ($I_G/I_{2D} = 1,2$); ә – үш қабат ($I_G/I_{2D} = 1,3$); б – бес қабат ($I_G/I_{2D} = 1,5$)

Графенді қабаттардың түзілуі бойынша пропан-оттекті жалында аргонның қатысынсыз никель табақшасында экспозиция уақыты 5 минут және еңкею бұрышы 30° кезінде зерттеулер жүргізілді. Никель табақшасында 5-10 графен қабаты ($I_G/I_{2D} = 1,6-2,5$) түзілетіні анықталды [2].

6.5 Электроспиннинг әдісі арқылы әртүрлі қоспалармен полиметилметакрилаттың наноталшықтарын алу

2012 жылы Краковта «Carbon» Халықаралық конференциясында О.Набока [13] нанотехнология мамандарының үлкен қызығушылықтарын тудырған электроспиннинг әдісі бойынша бақыланатын қасиеттерімен целлюлозадан көміртекті наноталшықтарды алу нәтижелерін көрсетті. Электроспиннинг материалдарды нанокұрылымдаудың мүмкіндіктеріне кеңінен жол ашады. Нанотехнологияның негізгі принциптерінің бірі материалдың өлшемін кішірейту жаңа қасиеттердің пайда болуына әкеуінде.

Талшықты қосымша берілген ерітіндіге ПММА этанолда қаныққан кобальт хлориді ерітіндісімен алу бойынша мәліметтер келтірсек. Суреттерде көрсетілгендей алынған үлгілердің (6.14-сурет) талшықтарының диаметрі 600 нм-ден 4 мкм дейін, сонымен қатар талшықтар мезокеуекті құрылымға ие, кеуек өлшемі 150-500 нм шамасында. Берілген талшық ішкі қуыстарға ие, ол талшықтың барлық ұзындығы бойынша жеткілікті қатал периодтылыққа ие. Осылайша, екікомпонентті қоспа құрамын таңдауға тиісті кезінде әртүрлі қоспалармен талшық алуға мүмкіндік бар. Сонымен қатар, кеуек өлшемдері кең диапазонда өзгере алады.



а

ә

6.14-сурет. CoCl_2 бөлшектерімен (ә) және полиметилметакрилат наноталшықтарының (а) АҚМ суреттері

Осылайша, электроспиннинг үдерісі модифицирленген талшықтар мен құрылымы күрделі талшықтарды алуға үлкен мүмкіндіктер береді. Сонымен қатар электроспиннинг үдерісі мен электрошашырату үдерістерін біріктіруге мүмкіндік бар.

Жалпы жалында фуллерендер мен көміртекті нанотүтікшелердің синтезі бүгінде бар (графиттен электр доғадасында) синтез әдістеріне альтернативті технологияларды көрсетеді. Сонымен бірге катализаторлар мен металл оксидтерінің наноталшықтарының ӨЖ-синтезі – бейорганикалық заттар мен материалдар алудың жалпы қабылданған технологиялардың баламасы. Олардың сипаттамаларының белгілері болып саналатындар: жану үдерістерінде электрлік энергия орнына химиялық энергияны қолдану; ішкі жылу көздерінің жоқ болуынан қондырғының қарапайымдылығы; үдерістің жоғары жылдамдығы.

6.5.1. Импульсті электроспиннинг әдісімен талшықтар алу

Оқу құралында модифицирленген қосымша ретінде темір қосу арқылы акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) полимері негізінде талшық алудың нәтижелері көрсетілген. Бұл тапсырма талшықтардың түзілу шарттарымен тығыз байланысты.

Классикалық электротүзілумен салыстырғанда импульсті электроспиннинг әдісінің артықшылығы бақыланылатын ұзындықтағы талшық алу болып табылады. Алынған талшықтардың морфологиясын зерттеу үшін үлгілер оптикалық және сканирлеуші электронды микроскопияда зерттелді. Талшықтарда темірдің барын дәлелдеу үшін элементтік анализ қолданылады, ал магнитті радиоспектрометр әдісі – ферромагнитті резонанс барын дәлелдеу үшін пайдаланылады.

Жоғары эксплуатациялау қасиеттеріне байланысты АБС полимері және оған темір тұздарын енгізу үшін ацетон еріткіші таңдалды.

Магнитті қасиеттерге ие темірқұраушы наноталшықтар квантты-механикалық заңдармен түсіндірілетін өлшем сипаттамаларының өзгеруі зерттеушілер үшін үлкен қызығушылық тудыруда және сәйкесінше олардың құрылыс блоктары ретінде, болашақтағы нанокомпьютерлерде, магнитті-резонансты томографияда, наноөлшемді сенсорларда және т.б. қолданылудың перспективі өсуде.

Талшықтарды алу мынадай кезеңдерден тұрады: ерітінділерді дайындау (әртүрлі концентрациялы полимер; әртүрлі концентрациялы темір ерітінділерін әзірлеу); қондырғыны дайындау, аспаптардың параметрлерін жөндеу; алынған талшықтардың құрылымын, морфологиясын электронды микроскоп пен элементті талдау әдістерімен зерттеу.

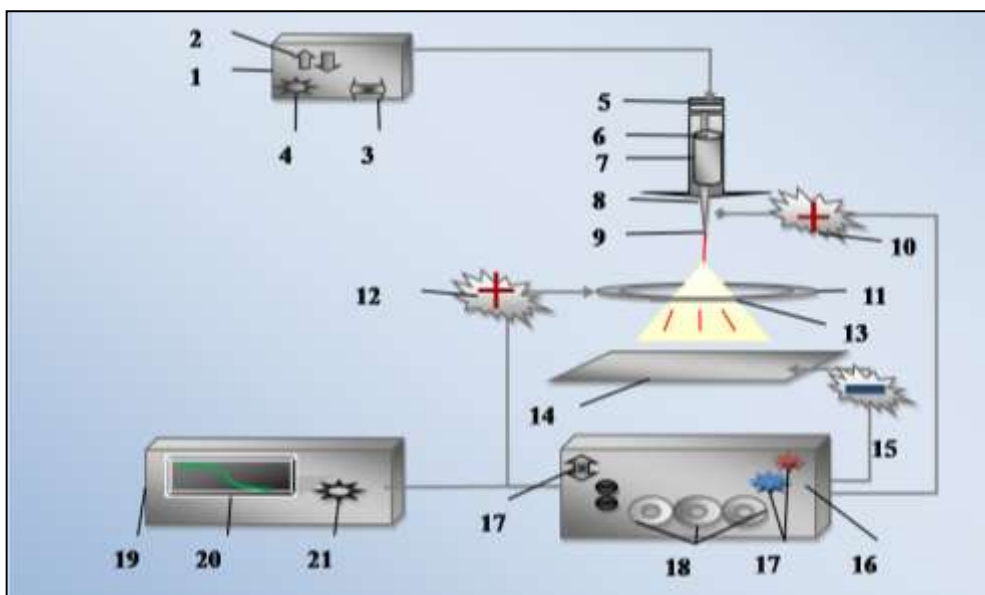
Талшық алу тәжірибелері импульсті электроспиннинг қондырғысында жүргізілді. 6.15-суретте синтез үшін қолданылған тәжірибелік қондырғының сызбанұсқаслық суреті көрсетілген.

Полимер ерітіндісінің дайындалуы:

Конус тәрізді колбаға сыйымдылығы 100 мл алдын-ала ұсатылған полимердің өлшенген мөлшерін салады және ацетон ерітіндісінде сұйылтады. Полимер толық ерігенше қоспаны интенсивті түрде шайқайды.

Аналитикалық таразыда өлшенген темір кристаллогидрат мөлшерін конус тәрізді сыйымдылығы 50 мл колбаға салады және дистилденген су қосады. Алынған қоспаны шайқайды, одан кейін вискозиметр көмегімен ерітіндінің тұтқырлығын өлшейді. Дайын болған ерітіндіні диаметрі 0.6 мм шприцке толтырып алады, ол аспапқа вертикальді орналастырылады, шприцке төмен жағынан ине қосылады.

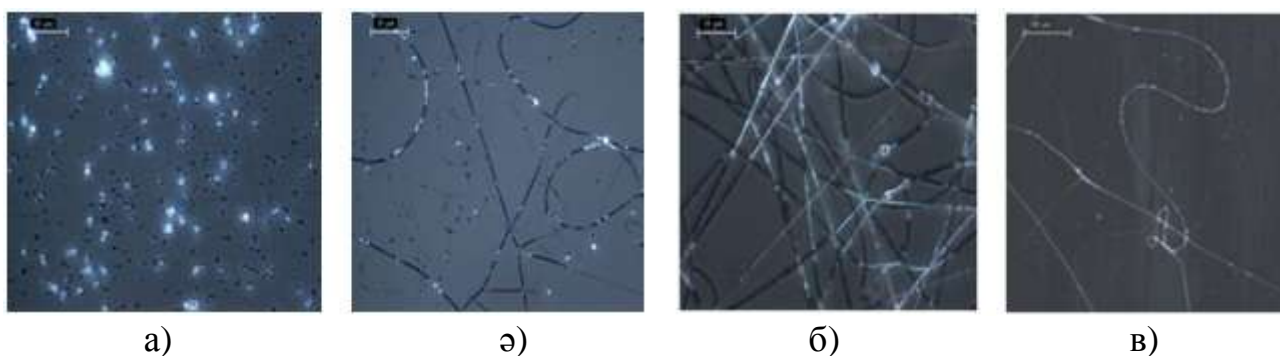
Кернеу көзінің оң контакті шприцтің инесіне жалғанады, терісі – табақшаға, үшінші оң электрод сақинаға жалғанады (6.15-сурет, 11-сақина). Одан кейін қадамды қозғалтқышты қосады, ол жоғарыдан итергіш көмегімен полимер ерітіндісін жаншиды. Полимер ерітіндісі жылдамдығы 0,014мл/мин шприц инесі арқылы сығылады, нәтижесінде иненің ұшында полимер ерітіндісінің тамшылары түзіледі. Импульсті қуат көзін қосады және импульсті кернеу әсерінен ине, сақина және табақша арасында полимердің сығылған тамшылары ағын түзеді, олар сақина аумағында үзіліп қысқа талшықтар түзеді. Талшық ұзындықтарын берілетін кернеуді реттеу арқылы берілетін өзгертуге болады. Осциллограф үдеріс кезінде сигнал түрінде берілетін импульстің жылдамдығын, жиілігін тіркейді. Ұңғы бөлу уақытын реттеу арқылы берілетін импульсті жылдамдатуға болады. Ұзындығы реттелетін талшық жерге тұйықталған квадратты алюминийлі коллекторға тұнады. Алынған талшық үлгілері әйнек немесе керамикалық табақшаға ары карай зерттеулер үшін жиналады.



1 – қадамды қозғалтқыш, 2 – бағыт реттегіштері, 3 – қосу, 4 – жылдамдық реттегіш; 5 – итергіш, 6 – шприц, 7 – полимер ерітіндісі, 8 – ине, 9 – Тейлор конусы, 10 – кернеудің оң көзі, 11 – сақина, 12 – кернеудің қосымша көзі, 13 – талшық; 14 – коллектор, 15 – кернеудің теріс көзі, 16 – импульсті ток көзі, 17 – ток көзін қосу, 18 – дәрекі, нақты жиілік, 19 – осциллограф, 20 – графикалық көрсеткіштерімен экран, 21 – ұңғы бөлу уақыты

6.15-сурет. Импульсті электроспиннинг үшін тәжірибелік қондырғы сызбанұсқасы [20]

Талшықтың барына көз жеткізу үшін және үзілу орнын сипаттау үшін алынған үлгілер оптикалық микроскопта зерттелді. 6.16-суретте 3-тен бастап бірнеше ондаған микронға дейін, үзілу орнын сипаттайтын модифицирлеуші қоспаларсыз талшықтардың суреттері көрсетілген.



6.16-сурет. Ацетонда ерітінділердің әртүрлі концентрацияларында: а) 1%; ә) 2%; б) 3%; в) 5% модифицирлеуші қоспасыз АБС талшықтарының суреттері

Ацетонда АБС ерітіндісінің аз концентрациясы кезінде шашырау байқалады, өте үлкен концентрациясы кезінде (5%) – талшықтардың ішінара

үзілуі және үлкен диаметр, сол себепті модифицирлеуші талшықтарды енгізген кезде осы факторлар ескерілді.

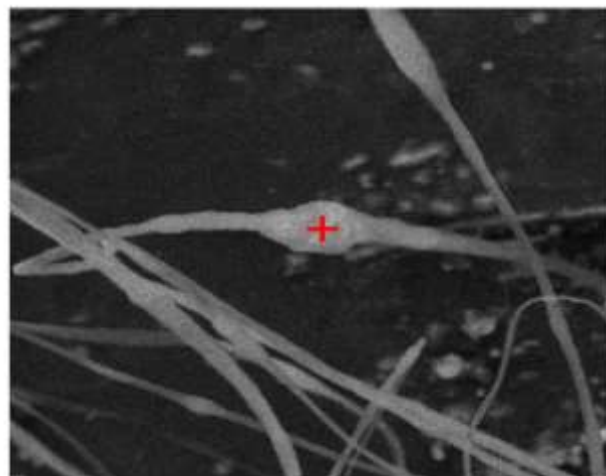
Ине ұшы мен коллектор арасындағы қашықтықтың талшық морфологиясына әсері зерттелді. Қашықтықты созу мен кішірейту үзілу уақытына, электр өрісінің кернеулігіне тікелей әсер етеді, ол еріткіштің булану уақыты мен талшық ұзындығында көрінеді. Ине ұшы мен коллектор арасындағы оптималды қашықтықты табу үшін 10, 15, 17 және 20 см деңгейінде бірнеше тәжірибе жүргізілді.

Кернеу импульсінің барлық параметрлері үшін электроспиннинг қондырғысына басылатын, ине ұшы мен коллектор арасындағы қашықтық 10 см тең болған кезде, ал ағын үдеуі күшті болғанда тік ағыншалар коллекторға түседі және одан кейін талшық алынбайды, шашырау эффекті бақыланады. Сол уақытта электр өрісінің кернеулігі өседі, ол коллектордағы ағынша жылдамдығын да жоғарылатады. Қашықтықтың 15 см дейін өсуі зарядталған ағыншаға электр өрісінің төмендеуіне әкеледі. Осындай қашықтықта коллекторда талшық жинақталды. Қашықтықтың өсуімен ағыншаның ұшу жылдамдығы мен талшық ұзындығы да өседі. Қашықтықтың өсуі нәтижелердің жақсаруына әкеледі: зарядталған ағынша үзіліп үлгереді. Электр өрісінің күштері 20 см қашықтық кезінде ағын түзіп, беттік тартылысты жеңуге жеткіліксіз. Берілген зерттеу үшін ине ұшы мен коллектор арасындағы оптималды қашықтық 17 см құрайтыны анықталды.

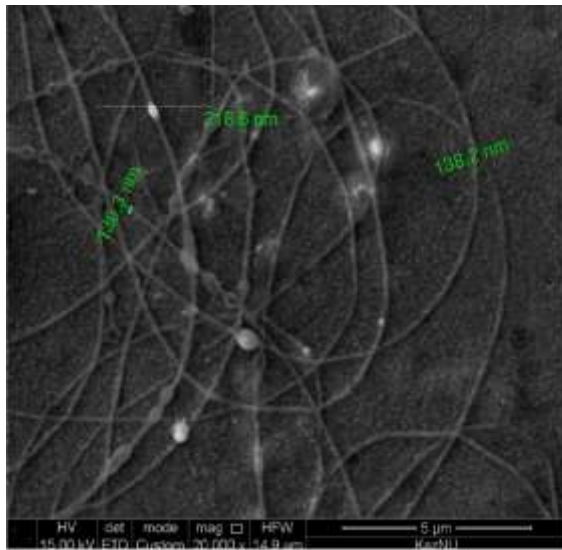
Сканирлеуші электронды микроскопия әдісімен $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ модифицирлеуші қоспамен талшық үлгілерінің суреттері алынған болатын (6.17-сурет).



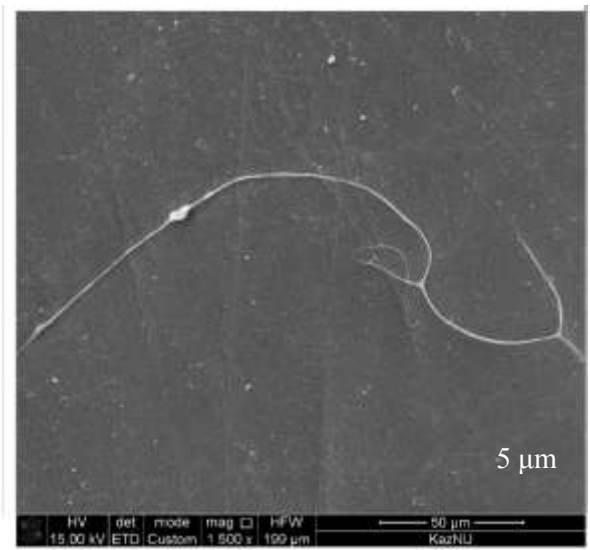
а)



ә)



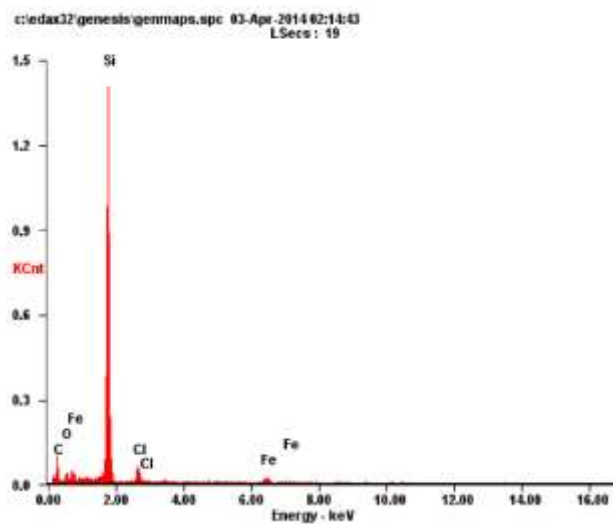
б)



в)

6.17-сурет. Ацетонда әртүрлі концентрацияларда:
а) 1%; ә) 2%; б) 3%; в) 5% темір құрамды ерітінді АБС талшықтарының СЭМ суреттері

Сканирлеуші электронды микроскоп нәтижесі бойынша 6.18-суретте көрсетілгендей модифицирлеуші темір қоспасымен АБС талшықтарының түзілуі бірнеше ондаған микронда қайталануымен дәлелденді.



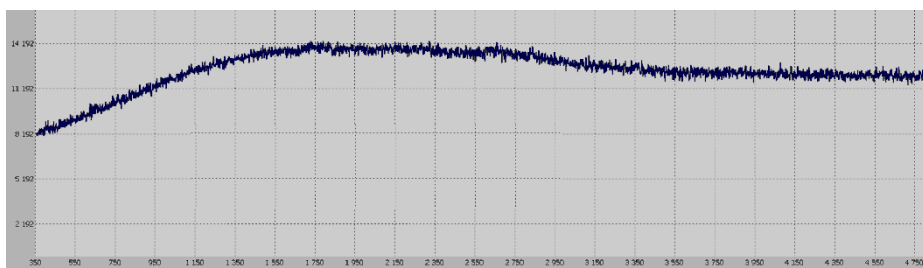
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
C	24.36	43.59
O	3.78	5.08
Si	59.41	45.47
Cl	4.85	2.94
Fe	7.61	2.93
Matrix	Correction	ZAF

6.18-сурет. Құрамында $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ бар АБС/ацетон талшықтың элементтік талдау

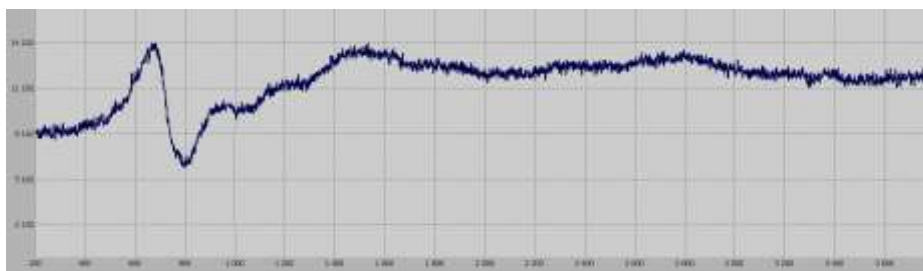
Берілген ерітінділердің концентрацияларының төмендеуі кезінде және импульсті электроспиннинг параметрлерін өзгертумен ұзындығы 0,2-ден 0,3

мм дейін талшық алуға болады, диаметрі 80-нен 1000 н дейін, құрамындағы темір 20% дейін (есептеуде кремнийлі табақшасыз) талшық ішінде капсулада және дәл солай оның құрылымында да (капсула нүктесінде жасалған және жеке талшық аумағында нақты элементтік талдау мәліметтері бойынша (6.18-сурет)).

Электронды парамагнитті резонанс (ЭПР) әдісімен алынған темірқұрамды талшықтарда магнитті қасиеттердің бары анықталды. ЭПР нәтижелері ядролық физика Институтында алынды (6.19-сурет).



а)



ә)

а) 0,01 г-қосылған, ә) 0,1 г-қосылған

6.19-сурет. Модифицирленген темірқұрамды талшықтардың ЭПР спектрлері

Алынған талшық спектрлерінің анализі ферромагнитті резонанс үлгілерде 0.01 грамм және 0.1 грамм кезінде көрсетеді, ол магнитті қасиеттердің барын дәлелдейді.

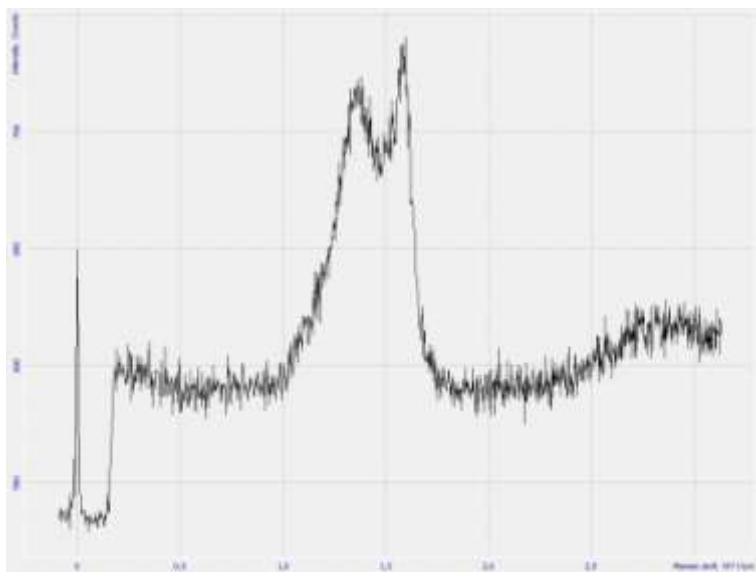
Осылайша, импульсті электроспиннинг әдісімен талшық диаметрі 80-нен 1000 нм-ге дейін акрилонитрилбутадиенстиролмен модифицирленген талшық алу мүмкіндігі көрсетілді, сонымен бірге концентрация өсуінің көмегімен үздіксіз талшықтардың түзілуі көрсетілді.

Технологиялық параметрлерді өзгерту кезінде 0.2-0.3 мм-ден талшық ұзындығын реттеуге болады. Модифицирлеуші темір қоспаларын қолданған тәжірибелер инкапсулдеу үшін, сұйық кристалды және фотогальваникалық қондырғыларды, катализаторларды, жылытқыш материалдарды алу үшін, композитті материалдарға қоспа ретінде, жоғарыөткізгіштер, наномашина мен нанороботтарды дайындау кезінде импульсті электроспиннинг әдісінің келешегі зор екенін көрсетеді [20].

6.6 Пиролиз әдісімен КҚКНТ синтезі

Мұнай өнімдерін қайта өңдеу саласында негізгі мәселе мұнай шламдарын пайдалану (утилизация), бұл мәселе Қазақстанда да өзекті болып табылады. Бұл жұмыста кеуекті табақша алу үшін кеуектері металл нанобөлшектері үшін матрица рөлін атқара алатын Жаңаөзен мұнай шламы және белгілі бір дисперстілікке ие күйе тандап алынды, электр өрісінің әсерімен пропан-бутан қоспасының жануы кезінде алынған. Біртекті қоспа алу үшін мұнай шламы мен күйені 20 минут бойы қарқынды араластырып, содан кейін алынған қоспаға толуол қосылып, тағы 40 минут араластырылды. Нәтижесінде мұнай шламы мен күйеден тұратын қою біртекті қоспа алынды. Алынған қою қоспа 700 °С температурада бір сағат бойы термиялық өңдеуге ұшыратылып, нәтижесінде көміртекті кеуекті материал алынды. Күйе және мұнай шламдары негізінде алынған кеуекті материалдардың қасиеттерін зерттеу түзілетін кеуектердің металл тұздарынан металл нанобөлшектерінің қалпына келтіру үшін идеалды матрица болып табылатыны көрсетілді. Қосылған күйе аздаған қыздыру кезінде металл нанобөлшектерін өте жақсы қалпына келтіреді, олар көмірсутектер пиролизі үдерісінде көміртекті нанотүтікшелердің өсуіне қызмет етеді.

Алынатын материалдардың морфологиясы мен құрылымын анықтау үшін барлық үлгілер электронды микроскопия және комбинациялық шашырау (КШ) спектроскопиясымен зерттелді. КШ-спектрлерін зерттеу NTegra Spectra (NT-MDT, Russia) Раман спектрометрінде жүргізілді, қозатын сәулелену толқынының ұзындығы 473 нм құрады. Лазер қуаты 20 мВт. Жұмыс барысында берілген барлық спектрлер үшін сигнал жиналу уақыты 30 секундты құрады. 6.20-суретте алынған кеуекті материалдың КШ спектрі көрсетілген.



6.20-сурет. Алынған кеуекті материалдың комбинациялық шашырау спектрі

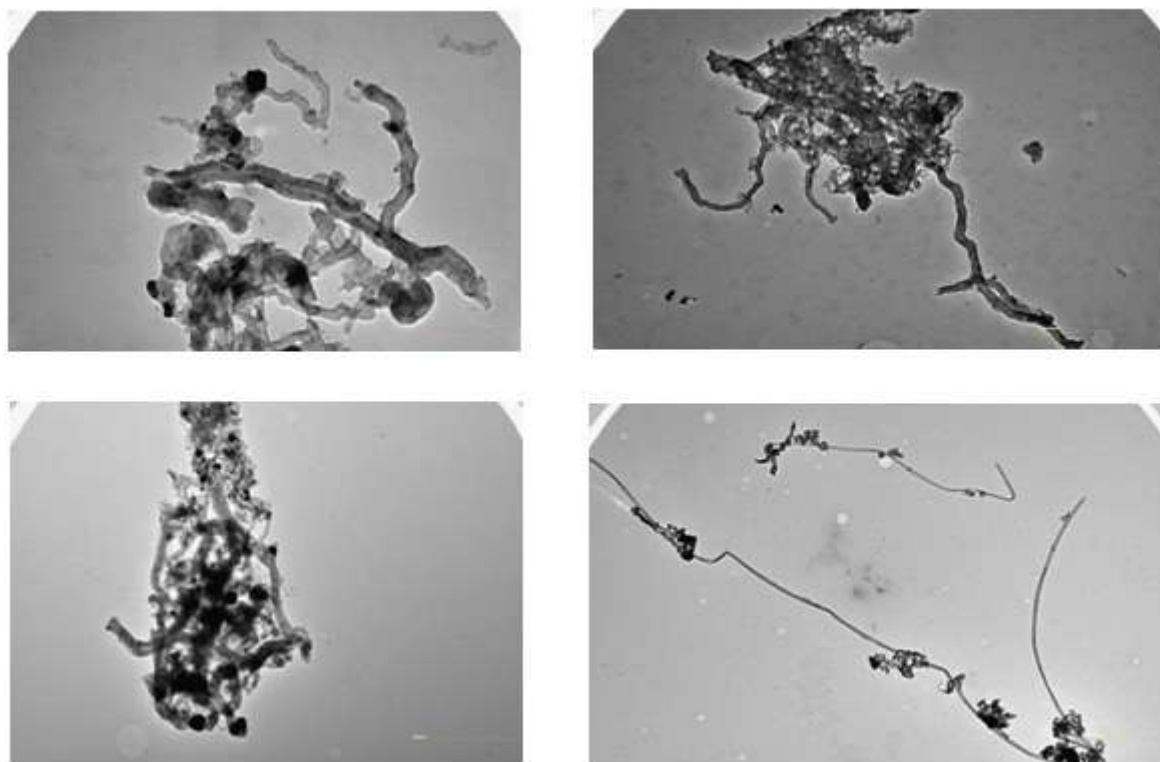
Алынған кеуекті материал спирттегі никель нитраты кристаллогидраты ерітіндісімен қанықтырылып, сосын 100 °С температурада кептірілді. Осы

операциялардан кейін кеуекті материалды кварцті реакторға орналастырып, қуаттылығы 1.2 кВ болатын қысқа толқынды сәулеленумен бірқалыпты әсерлестіріп қыздырамыз. Берілген газ ретінде 100 – 300 см³/мин пропан-бутанды қоспа қолданылды, аргон шығыны – 50-300 см³/мин құрады. Қайнау температурасы 600-ден 800°С-қа дейін жетті. 6.21-суретте жоғарыда айтылған әдіспен өңделгеннен кейінгі алынған үлгінің көрінісі көрсетілген.



6.21-сурет. Термиялық өндеуден кейін алынған үлгінің сыртқы көрінісі

Алынған көміртекті материалдарды раман спектрометрімен және жарықтандырушы электронды микроскопиямен зерттеді. Төменде 6.22-суретте 600-ден 800 °С-қа дейін температурада алынған көміртекті нанотүтікшелер үлгілерінің электронды-микроскоптық суреттері көрсетілген.



6.22-сурет. 600-ден 800 °С дейінгі температураларда алынған көміртекті нанотүтікшелері бар күйе үлгілерінің электронды-микроскоптық суреттері

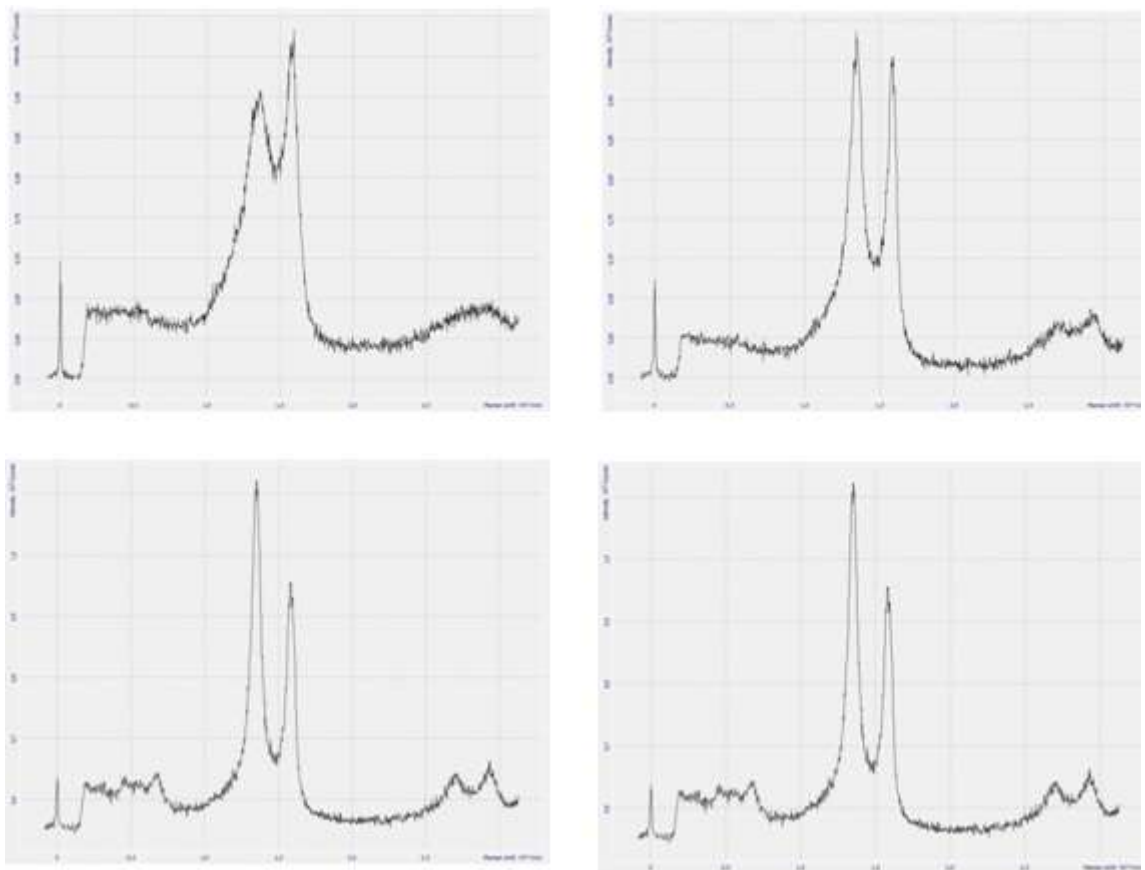
Раман спектроскопиясы көміртекті нанотүтікшелердің орналасуы және ақауларда тазалық туралы мәлімет алуға мүмкіндік береді, сонымен қатар нанотүтікшілерді басқа көміртекті аллотропиялы модификациялардан ажыратуға көмектеседі. Көміртекті нанотүтікшелердің комбинациялық шашырау спектрлері бірнеше ерекше белгілермен сипатталады. Бірінші – бұл *G*-жолағы, нанотүтікше торындағы көміртектің екі жұп атомдарының оптикалық тербелістерімен сипатталады. Екінші маңызды сипаттамасы КШ спектрлері көміртекті нанотүтікшелердің радиальді тыныс алу модалар аймағында төмен жиіліктің болуы (*RBM-radial breathing mode*), тек нанотүтікшелер мен радиалды бағыттағы көміртек атомдарының симметриялы тербелістерімен байланысты. Бұл моданың тербелістер жиілігі нанотүтікшелердің диаметріне кері пропорционал. Үшінші сипаттамалық белгі–*D*-жолағы, нанотүтікшелер торының толық жетілмеуінен немесе қоспалардан пайда болатын дефектілердің бар екендігін көрсетеді. *G* және *D* жолақтарының интенсивтіліктерінің қатынасы бойынша нанотүтікшелердегі ақаулардың концентрациялы тығыздығын анықтауға болады. Нанотүтікшелер үшін *G*-ға қарағанда *D*-жолағындағы аз мөлшердегі ақаулар бірнеше қатар аз болып табылады. Егерде бұл жолақтардың интенсивтіліктері сәйкес өлшемді болса, онда бұл нанотүтікшелерде үлкен коцентрациялы тығыздық ақаулардың бар екендігін көрсетеді.

Көпқабатты нанотүтікшелердің раман спектрлер түсінігіне бағытталған теориялық жұмыстардың жеткіліксіздігінен, олардың эксперименталды спектрлерінің интерпретациясы әрқашан жақсы зерттелген бірқабатты нанотүтікшелер зерттеулерінде алынған нәтижелерге негізделеді. Бірқабатты нанотүтікшелерден көпқабатты нанотүтікшелер спектрінің айырмашылығы олар шыңға кедей болып келеді, яғни қабаттың көп болғандығы спектрде әр жеке бөлшектің шың көрсетуіне мүмкіндік бермейді. Дегенмен, көпқабатты көміртекті нанотүтікшелердің комбинациялық шашырау спектрлері екі шыңның болуымен сипатталады. 1300 см^{-1} аумағында жатқан шың *D* мода тербелісіне, 1550 см^{-1} аумағында жатқан шың *G* мода тербелісіне сәйкес келеді.

Көміртекті нанотүтікшелер синтезінің толық үдерісі үшін пиролиздің 600°C -ден 750°C дейін әртүрлі температураларда зерттеулер жүргізілді. Көміртекті нанотүтікшелері бар әртүрлі температурада алынған үлгілер раман спектроскопиясында зерттелді.

Төменде 6.23-суретте пиролиз барысында 600°C -тан 800°C -қа дейінгі температураларда алынған үлгілердің КШ спектрлері көрсетілген.

Ереже бойынша, көпқабатты нанотүтікшелердің спектрі *G*шыңымен көрсетілген, жиілік пен форма сәйкесінше графит модасымен салыстырылды. Бірқабатты нанотүтікшенің белгісі РТМ (радиальды тыныс алушы мода) төмен жиілікті тербелістер болуымен сипатталады және онда *G*-шыңы көрінеді. Көп жағдайда бұл екі эффект көпқабатты нанотүтікшелер спектрінде байқалмайды. Демек, көпқабатты нанотүтікшелердің спектрі графит спектрімен ұқсас.



6.23-сурет. 600°С-тан 800°С-ке дейінгі температуралардағы пиролиз нәтижесінде алынған үлгілердің КШ спектрлері

Барлық зерттелетін үлгілердің Раман спектрі 1570-1600 см^{-1} аумақта G шыңы және $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$ D шыңы екі сипаттамалы көміртектен көрсетілген. Төмен температурада (600-700°С) алынған үлгілерде 1590 см^{-1} аумақта кең жолақ (G -шың) байқалады, бұл дегеніміз үлгі құрылысында көп аморфты фазаның бар екендігін білдіреді. Температураның көтерілуімен төмен жиілікті аумақта G шыңының көшуі байқалады. 1575-1580 см^{-1} белгілері жазықтықта $C-C$ көміртек атомдарының тербелістері үшін арналған, ал жіңішке және интенсивті шың берілген аумақта көпқабатты нанотүтікшелерге жатқызуға болатын графитті көміртекті құрылыс бар екендігін көрсетеді. Сонымен қатар, 750°С және 800°С температурада үлгілердің спектрінде 2710 см^{-1} аумақта 2D шыңдары анық байқалды.

Электронды-микроскопиялық және раман зерттеу үлгілері 750°С және 800°С температурада пиролизде алынған үлгілердің құрамында көміртекті нанотүтікшелер жоғары екендігін көрсетті. Нанотүтікше ұзындығы – 2 мкм дейін, диаметрі 30-дан 80 нм-ге дейін жеткен.

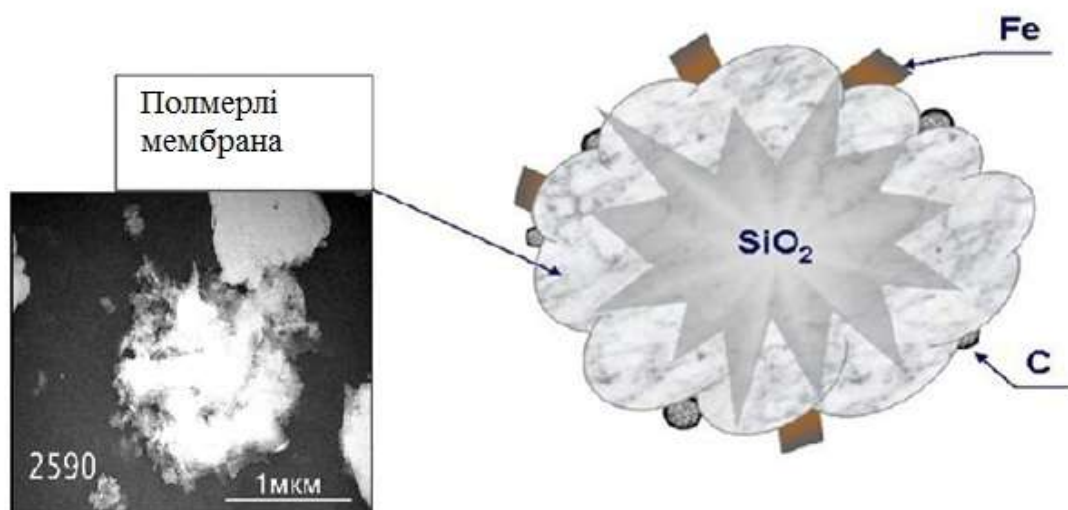
6.7 Наноматериалдардың механохимиялық синтездеу

Бейорганикалық ядродан және беткі қабатында элементорганикалық наноөлшемді пленкадан тұратын, бөлшектері композиционды негіз көрсететін, динамикалық әсерлесу диірмендерінде бейорганикалық материалдарға механохимиялық өңдеулер (МХӨ) және жоғары дисперсті наноқұрылымды ұнтақ материалдар синтезіне зерттеулер жүргізілді. Механохимиялық өңдеулерге және модифицирлеуші беткі қабатпен бөлшектердің алынуы үшін диэлектрик болып табылатын кварц, калий карбонаты (мрамор), волластонит және басқада техногенді материалдар қолданылды. Модифицирлеуші қосымша ретінде құрамында көміртек, аминді және гидроксильді топтары бар органикалық қосылыстар қолданылды. МХӨ нәтижесінде жоғары адсорбционды қасиеті бар материалдар алынды. Ал егер диэлектрик бөлшегінің беткі қабатына өткізгіш немесе магниттік қасиеті бар қосылысты синтездесек, онда [14] пункте бізге көрсетілгендей ұнтақ материал өткізгіштік немесе магниттік қасиеттер көрсете бастайды.

Өңделетін материалдар қасиеттерінің өзгеру нәтижелері МХӨ режимдерімен және модификатор таңдауымен анықталады. Сонымен, аммиактың сулы ерітіндісі бөлшектің ұнтақталуына әсер етеді, ал аммиактың деструкциясы кезінде пайда болатын атомарлы азот жоғары диффузионды қозғалысқа ие болып, кристалл көлеміне ақау аймақтармен өтіп, оны қанықтырады және кристалл деформация зонасын айқындайды. Поливинилді спирт пен мочеви́на полимеризацияда жоғары қабілеттігімен ерекшеленеді. Оксидті материалдарды МХӨ осы модификаторлардың болуымен бөлшектің беткі қабатында полимерлі пленкалардың формалануына алып келеді, нәтижесінде олардың өлшемі үлкейеді, яғни дисперстілік төмендейді. Элементарорганикалық наноқұрылыстық бұлттар бөлшектерінің капсуляциясы жүреді (6.24-сурет).

Дисперстілік деңгейі және модифицирлеу дәрежесі – бөлшектің беткі қабатында полимерлі пленкалардың пайда болуы болып табылады, ол көбінесе берілген материалға (SiO_2 , $CaCO_3$ және волластонит – $Ca_3Si_3O_9$) тәуелді. Ақаулы көлемді құрылыс трансформациясының және осындай материалдардың МХӨ кезіндегі бөлшектердің беткі қабаты және қолданылған модификатор түрінің индивидуалды ерекшеліктерінің жалпы заңдылығы орнатылды [15].

Поливинил спирті мен карбамидті қолдану барысында кристаллдың өсуі бөлшектің беткі қабатында химиялық реакция ағынымен байланысты, интенсивті диспергирлеу нәтижесінде активатор-диірменінде бөлшек материалдың әртүрлі энергетикалық деңгейлерін анықтайтын ақаулармен қанығады, демек, оның реагентке байланысты химиялық активтілігін де механикалық реакторге бірқалыпты енгіземіз, өңделетін материалдың өзгерісінде байқалады.



6.24-сурет. Механохимиялық модифицирлеуден кейінгі композиционды кварцті бөлшектердің электронды-микроскопиялық суреті және компьютерлік моделі [15]

[14, 15] белгілі, композициялы жүйе СВ ситнезі үшін шихта қоспасының компоненттері ретінде қолданылатын минералдың механохимиялық өңделуі (кварц – SiO_2 , карбонат кальция – $CaCO_3$ и волластонит – $Ca_3Si_3O_9$), жану үдерісінің термокинетикалық қасиетінің өзгеруіне әсер етеді.

Модифицирленген МХӨ кезіндегі бөлшектер композиционды негіздерді көрсетеді және оларды жоғары активтілікпен қамтамасыз ететін, беткі қабаттары модифицирлеуші қосымша элементтерінен тұрады жәнеде олар кезекті СВС-үдерісіне активті қатысатын қосымша компонент болып табылады.

Сонымен, қосымша активаторларда жеткілікті мөлшерде байланысқан судың және аммиак тобының жану температурасының жоғарлауына, синтез өніміндегі корундтің матрицалық фазасының және алюминий нитридін мөлшерінің өсуіне әсер етеді. Нәтижесінде МХӨ кезіндегі модифицирлеуші минералдар негізінде синтезделген материал физико-химиялық (беріктілік, отқа төзімділік, жылуоқшаулағыш қасиет) қасиеттердің жоғарғы көрсеткіштерімен сипатталады.

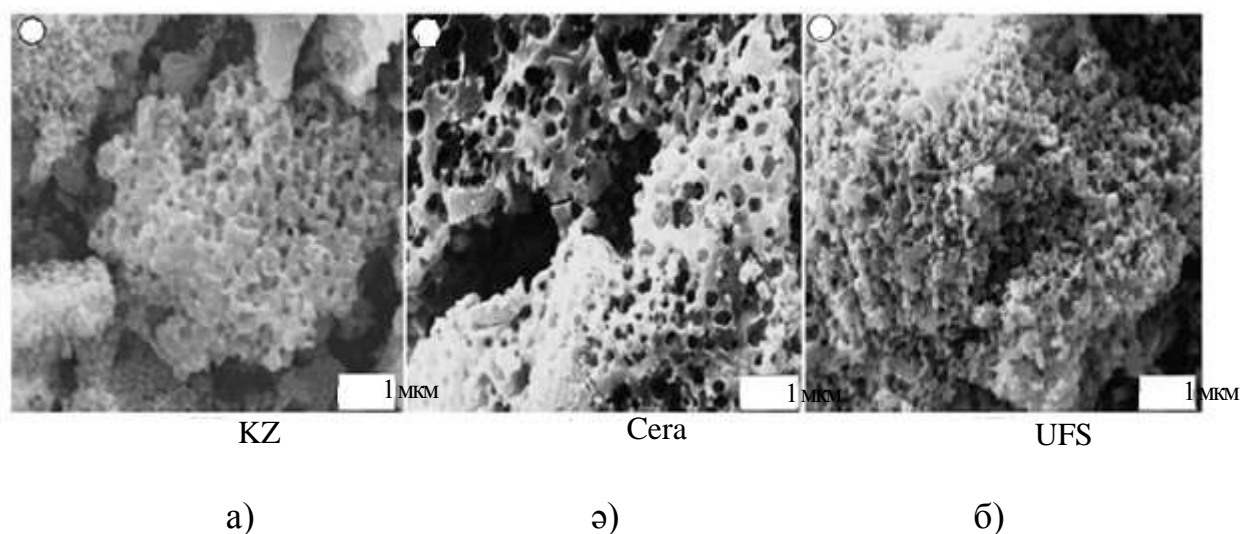
6.8 Наноөлшемді материалдардың ӨЖ-синтезі

Әртүрлі салаларда, мысалға, микроэлектроника, күн энергетикасы және зымыран жанармайы үшін қолданылатын кремнийдің наноұнтағын алу маңызды мәселе болып табылады. Берілген жұмыста кремнийдің наноұнтағы әртүрлі материалдарды тиімді технологиямен алатын, өзінің қарапайымдылығымен және энергияны аз шығындаумен ерекшеленетін, өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨЖС) әдісімен алынған.

Меншікті беткі ауданы жоғары таза кремний ұнтағының үш әртүрлі кремний оксидінің негізінде алынған, өнімдердің салыстырмалы анализі орындалған, принципіалды алыну мүмкіншілігі дәлелденген.

Әдістің негізінде жану реакциясының өздігінен таралу режимінде жүргізілетін белгілі кремний оксидінің магнийтермиялық тотығу үдерісі жатыр. Берілетін шикізат ретінде өлшемімен және тазалығымен ерекшеленетін кремний оксидінің ұнтағы қолданылған: а) Қазақстандық Еркен кварці (арықарай текст бойынша *кварц KZ*) тазалығы 98.8%, бөлшектер өлшемі $d \leq 100$ мкм; б) *Cerac* маркасының кварці, WI, USA (арықарай текст бойынша *кварц Cerac*) тазалығы 99.9%, бөлшектер өлшемі $d \leq 44$ мкм; в) *Untreated Fumed Silica* маркасының нанокварці, *Cabot Corporation*, MA, USA (арықарай текст бойынша *кварц UFS*) тазалығы 99.9%, меншікті беттік қабаты ≈ 200 м²/г.

Синтез келесі реакциямен жүргізілді: $SiO_2 + 2 Mg = Si + 2 MgO$. Таза кремний алу үшін синтезделген үлгілер 36%-тық тұз қышқылымен қалыпты жағдайда 3 сағат бойы өңделді. 6.25-суреттен көрініп тұрғандай, синтезделген кремний ұнтағының микроқұрылымы морфологиясына және берілген кварц бөлшектерінің өлшеміне тәуелді. Барлық жағдайда компонент өлшемдері 1 мкм аз емес болатын кеуектілігі жоғары микроқұрылымды материал алынады [16].



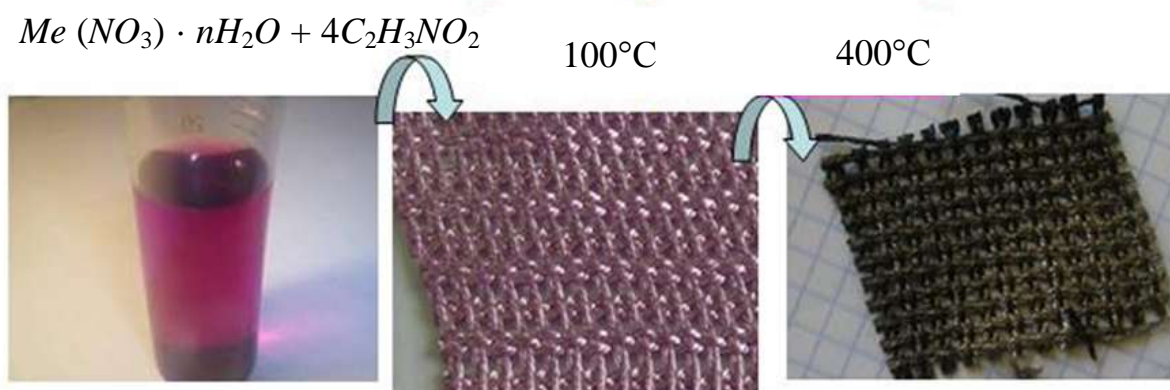
6.25-сурет. Тұз қышқылымен химиялық өңделгеннен кейінгі синтезделген кремний бөлшектері [16]

6.9 Газ синтезіндегі метанның көмірқышқылды конверсиясы үшін наноөлшемді катализаторлар синтезі [17]

Әлемдегі мұнай қоймаларының жылсайын төмендеуіне байланысты альтернативті таза жанармайдың жаңа көздерін табу қажет болып табылады. Мұндай жанармай ретінде метанның көмірқышқылды конверсиясы синтез газ әдісімен алынатын диметил эфирін қолдануға болатыны белгілі.

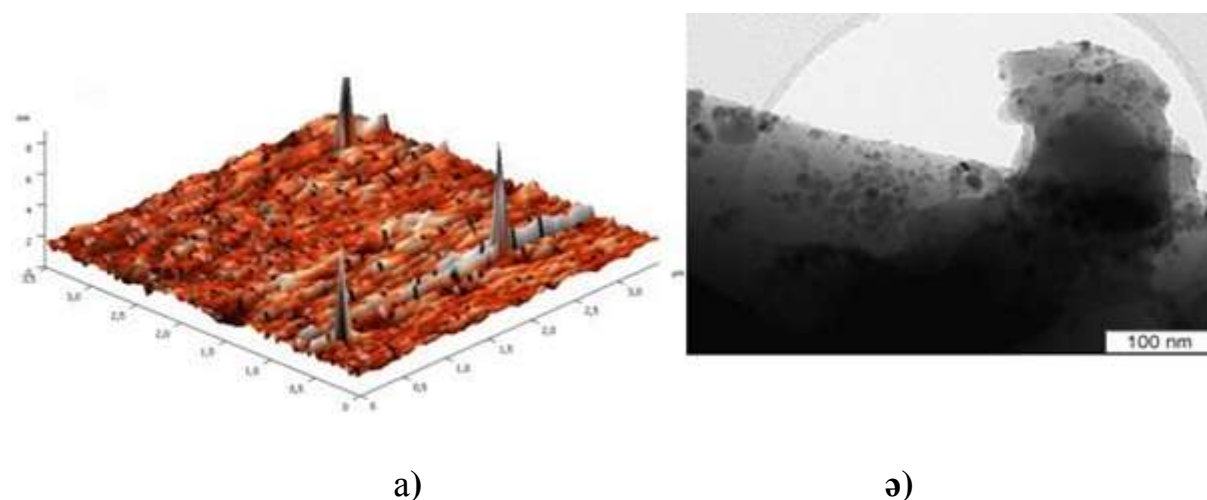
Кобальт, никель және глицин азотқышқылды тұздарынан тұратын ерітіндімен 5x5 см өлшемдегі шынымата оның ылғал сыйымдылығына байланысты сіңіріледі, сосын үлгі 100°C температурада ауада 30 минут кептіріледі. Жүргізілген физико-химиялық зерттеулер көрсеткендей, үлгілер әлсіз көгілдір түске боялып, (активті компонент концентрациясының қолданылу жағдайында $\geq 1\%$) 1 сағат бойы 400-450°C температурада термостатта тұру барысында өлшемі 10-нан 50 нм болатын нанобөлшектер пайда болды.

6.26-суретте шынымата катализаторлар үлгілерінің тізбектелген сатыларының синтезі көрсетілген.



6.26-сурет. Шынымата катализаторы үлгілері синтезінің сатыларының реттілігі

Төмендегі 6.27 (а)-суретте жоғары дыбысты диспергатор көмегімен ажыратылған 1.0-КС-0/100 катализаторлардың жеке бөлшектерінің үшөлшемді көрінісі көрсетілген. 6.27 (ә)-суретте 0.8-КТ-60/40 катализаторының ЖЭМ суреті, шынымата бетінде өлшемдері 5-20 нм болатын кобальт және никель бөлшектері бар екендігін көрсетті.

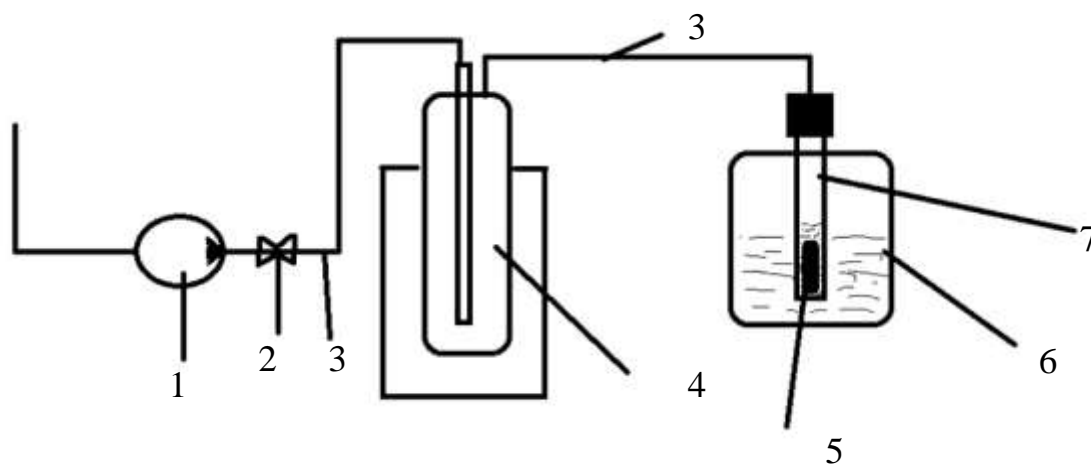


6.27-сурет. Тұз қышқылында химиялық өңделген синтезделген кремний бөлшектері

6.10 Аэрогелдерді графен мен көміртекті нанотүтікшелер негізінде алу [18]

Графен оксиді және көміртекті нанотүтікшелер негізіндегі аэрогель синтезі Жану проблемалар институтында жүргізілді.

Эксперимент жүргізу үшін жалпы көлемі 5 мл және 3 мг/мл концентрациялы хитозан сулы ерітіндісіне ($pH=9-10$) графен оксидін (ГО) және массасы 0.014 және 0.007 г сәйкес келетін көміртекті нанотүтікшелерді (КНТ) қосады. Арықарай пайда болған ГО және КНТ дисперсіне хитозан сулы ерітіндісіне берілген концентрацияда 2-3 тамшы ГО үшін тотығу агенті ретінде тамызылды. Алынған дисперсті ультрадыбысты ваннада (*Elmasonik 100 Н*, тербеліс жиілігі 37 кГц және қуаттылығы 150 Вт, Германия) 50-60 Гц жиілікте 4 сағат бойы ультрадыбыспен өңделінді. Содан кейін алынған дисперсия су моншасына орналастырылып, 5 сағат бойы 95-98°C температурада қыздырылды, нәтижесінде КНТ-мен байланысқан қалпына келтірілген ГО негізінде гидрогель алынды.



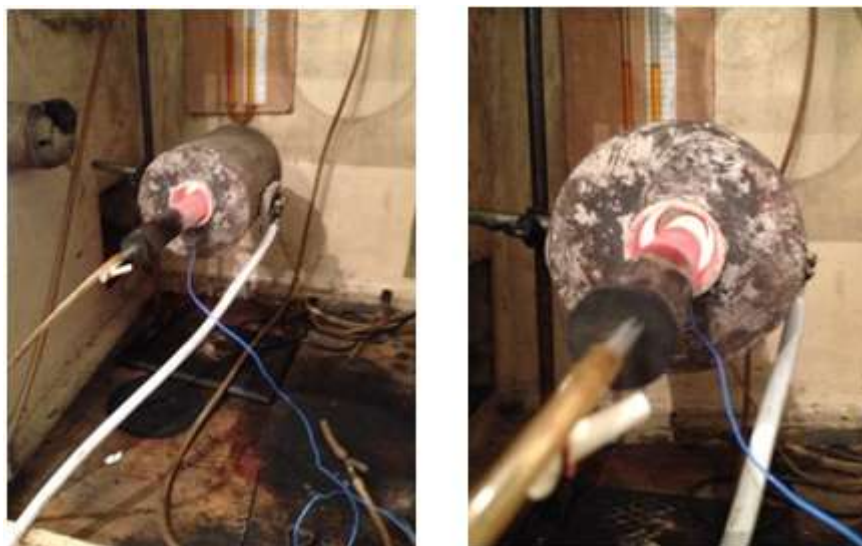
1 – вакуумды насос; 2 – вакуум беретін вентиль; 3 – вакуумды шланг;
4 – сұйық азотты газдар үшін тұзақ; 5 – мұзтатылған гидрогель; 6 – сұйық азотты ыдыс; 7 – гидрогель үшін арнайы ыдыс

6.28-сурет. ГО және КНТ тотығуы негізінде гидрогельдің сублимационды кептіргіші үшін арналған қондырғының принципіалды сызбанұсқасы

Гидрогельден суды толығымен жою үшін, ол сублимационды кептіргіште (*freeze-drying*) 48 сағат бойы кептірілді. Сублимационды кептіру – суспензия, гель сияқты мұздатылған ерітінділерден сұйықтықты жою үдерісі, яғни заттың қатты күйінен бірден газ күйге өтуі болып табылады. Арнайы ыдыстағы гидрогельді, тез қатыру мақсатында, сұйық азот көлеміне орналастырып, содан кейін газдарды айдап шығу үшін, берілген ыдысты насосқа жалғайды (6.28-сурет).

48 сағаттық сублимационды кептіру нәтижесінде ГО және КНТ негізінде өте жеңіл аэрогель пайда болды. Алынған аэрогельді тұрақтандыру үшін, ол 900°C температураға дейін бір сағат бойы аргонның инертті атмосферасында қыздырудың орташа жылдамдығы 5°C/мин болған кезде, термоқыздыруға

ұшыратылды, 6.29-сурет. Термоөңдеуден кейін тұрақтандырылған аэрогель алынды.



6.29-сурет. Термоөңдеу үдерісінің суреттері – 900°C температурада аргон атмосферасында аэрогельдің тұрақтандырылуы

Синтезделген аэрогель беткі қабатының морфологиясын әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің ашық типті нанотехнология зертханасында қуаты 20 кВ болатын, қысымы 0.003 Па сканерлеуші электронды микроскоп (Quanta 3D 200i) көмегімен зерттелінді. ИҚ-спектрометрия (Spectrum-65) әдісімен аэрогельдің функционалды топ құрамы зерттелінді. Сорбциялық ыдыс (ВЕТ), орташа өлшемі мен кеуек көлемі Сорботметр қондырғысына орнатылды.

Қайта қалпына келтірілген ГО мен КНТ негізіндегі гидрогельдер, оларды ультрадыбысты өңдеу кезінде гель түзілуі арқылы алынды. Ультрадыбыс олардың өлшемін кішірейте отырып, графен қабатын бұзады, сонымен байланыстар түзуге қатысатын, шеттеріне орналасқан, тұрақтандыратын карбоксильді топтары жоқ, қабаттардың жаңа шеттерін түзуге әкеледі. Гель түзілу ультрадыбыспен өңдеудің 30 минуттан кейін басталады, бірақ мұндай аз уақытта әлсіз гель түзіледі. Ультрадыбыстық өңделудің ұзақ уақытында (180-240 минут) тұрақты және мықты байланысқан гидрогельдер түзілуі байқалады.

Алынған аэрогельдің визуалды талдауы (6.30-сурет) үлгінің жылтыр кеуекті қара түсті болғанын, беткі қабаты талшықты және көп ақаулы екенін көрсетеді.

Механикалық әсер кеткен кезінде ол аздап ыдырайды, оны термоөңдеу кезінде толық емес тұрақталуымен түсіндіруге болады. Алынған аэрогель иілгіш қасиет көрсетпейді, бұл оған аэрогельдің қатты қаңқасын түзетін КНТ енгізілуімен түсіндіріледі.

Есептеу әдісімен синтезделген аэрогельдің массасы мен меншікті көлемін ескеріп, меншікті тығыздығы анықталды, ол 7.3 мг/см³-ты құрады.

Аэрогель үлгісінің кеуектілігі келесі формуламен есептеледі:

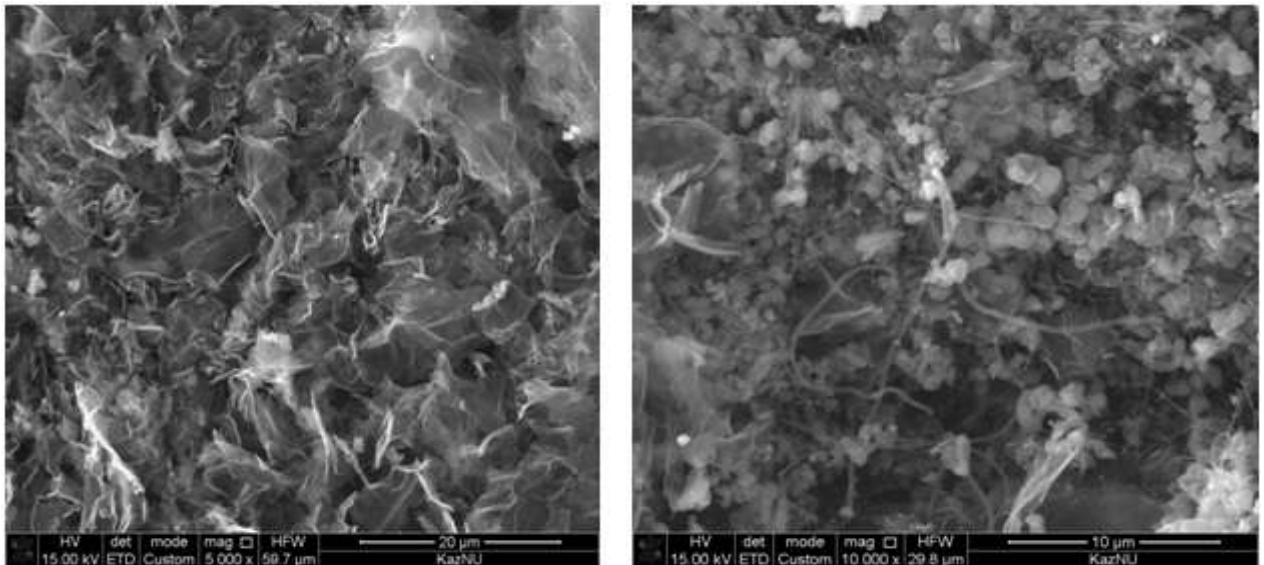
$$\varepsilon=1-\rho/\rho_0$$

мұндағы ε – үлгінің кеуектілігі; ρ – синтезделген аэрогельдің меншікті тығыздығы; ρ_0 – шартты түрде 2.2 г/см^3 құрайтын графиттің тығыздығы. Жүргізілген жұмыста кеуектілікті есептеу формуласын қолдана отырып, ГО және КНТ негізінде синтезделген аэрогельдің кеуектілігі 98%-ды құрайтыны анықталды.



6.30-сурет. ГО және КНТ негізінде алынған аэрогель үлгісінің көрінісі

КНТ қоспасы бар синтезделген графенді аэрогельдің беткі қабаты сканирлеуші электронды микроскоппен зерттелді. 6.31-суреттен аэрогель вандервальстік күштермен байланысқан графен оксиді және КНТ қабаттары кеукті беттік қабат көрсетеді, сонымен қатар химиялық ковалентті байланыстар да байқалады. КНТ графендік аэрогельдердің беттік қабатына вертикаль жабысқан. Кеуктің орташа өлшемі 0.5 тен 1.8 микронаралығында жатыр.



6.31-сурет. ГО және КНТ негізінде алынған аэрогельдердің электронды микроскопиялық суреттері

Қазақстанда үлкен көлемдегі мұнай, оны үздіксіз өндіріп және мұнай өңдейтін ұйымдарға транспорттайтын Каспий шельфінде шоғырланған. Мұнайдан шыққан қалдық қоршаған ортаға және су экожүйесіне үлкен қауіп әкеліп отыр, сондықтан қазіргі уақытта мұнай қалдықтарынан қоршаған ортаны тазалау туралы сұрақ туындауда.

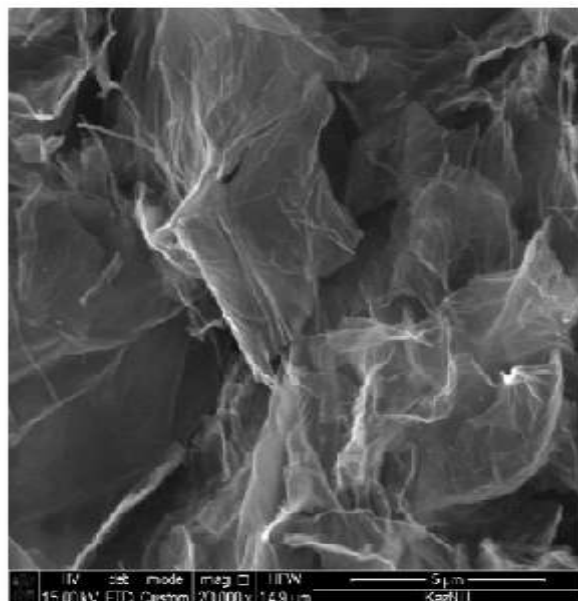
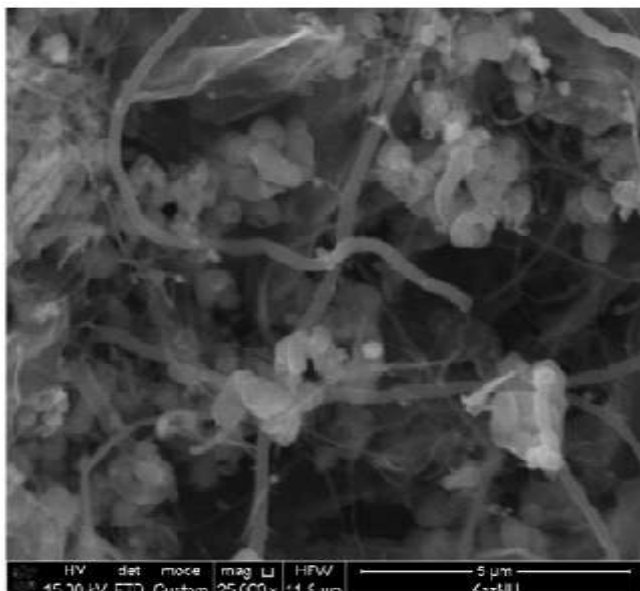
Берілген сұрақ аз сорбцияланатын сорбенттерді алу және қолдану, көміртекті материалдар негізінде аэрогельдерді алу, оларды қайта өңдеумен шешіледі.

Берілген аэрогельдер аса гидрофобты қасиетке ие, үлкен көлемдегі кеуектілік көрсетіп, үлкен өлшем және мұнай сорбенттеріне қолдануға ыңғайлы болу керек. Мұндай физико-химиялық сипаттамалар синтез үшін қажетті шарттарын мұқият таңдай алғанымызда және аэрогельдердің сублимационды кептіргіштің шарттарын орындағанда ғана қол жеткізе аламыз. Мұндай физико-химиялық сипаттамалар синтез үшін қажетті шарттар орындалғанда және аэрогельдің сублимационды кептіргішінің шарттары ескерілгенде ғана болады. Сублимационды кептіргіште ерітінді критикалық жағдайға жетеді, яғни ол бос гелді тастап берік бос каркас гелді қалдырады. Нәтижесінде гелде бос құрылыстар ерітіндіден құралмай 88-98% кеуектерден және ~12% субстанция материалынан тұратын болады. 6.1-кестеден көрініп тұрғандай ГО және КНТ негізінде синтезделген аэрогель меншікті бетке және кеуек көлемінің санына орташа әсер етіп, сублимационды кептіргіште үзіліссіз режимде қиындықтар туғызады.

6.1-кесте. КНТ қосымшасымен графен негізінде алынған аэрогельдің қасиеттері

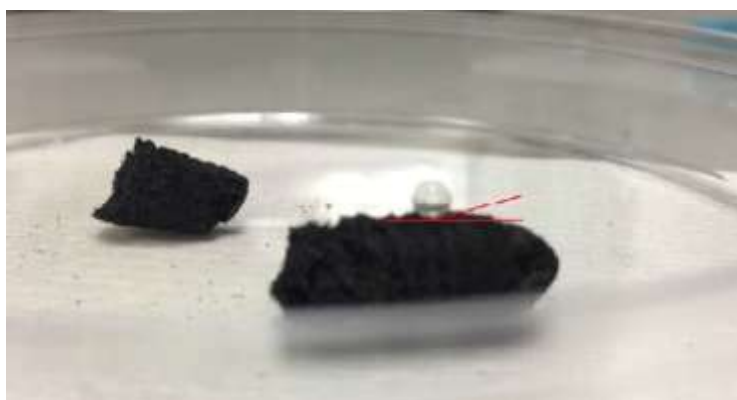
Цилиндр өлшемі	100x70 мм
Тығыздық	7.3 мг/см ³
Кеуектілік	88-98%
Кеуек көлемі	0.859 см ³ /г
Меншікті беттік аудан	489.5 м ² /г
Бөлшектердің орташа өлшемі	0.7 мкм

Аэрогельдерді аргон атмосферасында термиялық қыздырудан кейін аэрогельдер бетінің гидрофобтығы артқаны байқалды. Термиялық өңделмеген аэрогель үлгісі 90-95° бұрыштық көрсеткіште гидрофобтығы әлсіз болып шықты, бірақ 60 минут 800°С-та аргон атмосферасында қаздарғаннан кейінгі гидрофобтық бұрыштық көрсеткіші 140° жоғары болды (6.32-сурет).



6.32-сурет. КНТ және ГО негізінде алынған аэрогель бетінің электронды – микроскоптық көріністері

Берілген құбылыс су молекулаларын итеретін, органикалық сұйықтықтарды сорбциялайтын сорбенттер түріндегі аэрогельдерді қолданудың маңыздылығын көрсетіп отыр (6.33-сурет).



6.33-сурет. Синтезделген аэрогель бетіндегі жұғу бұрышы белгіленген су тамшысының суреті

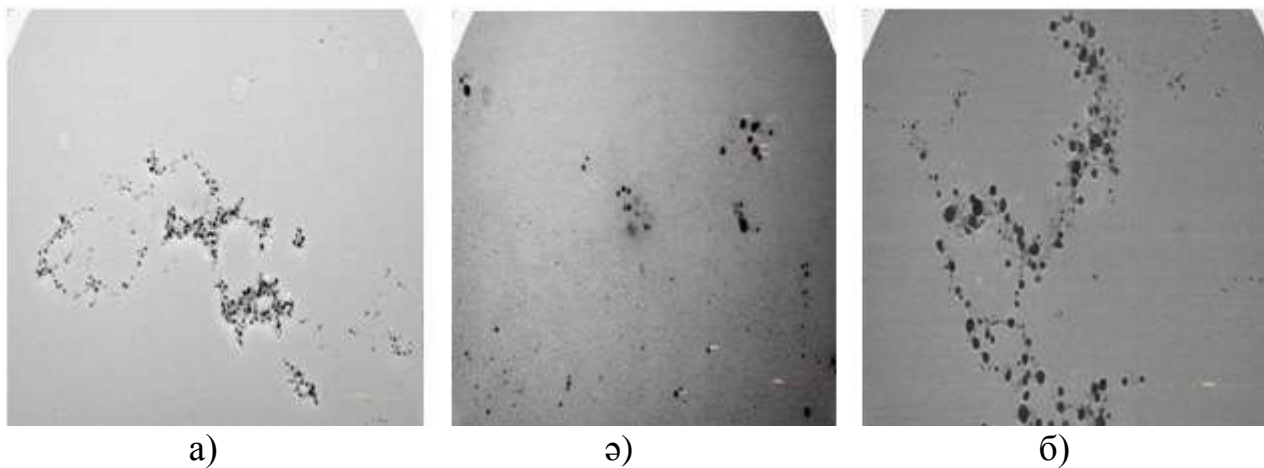
Алынған аэрогельдердің жоғары сорбциялық белсенділігі, біріншіден, төмен тығыздықпен, беттің жоғары дамыған кеуектілігімен анықталады.

6.11 Күміс нанобөлшектерін алу [19]

Әдебиеттер мәліметтерін талдау көрсетулері бойынша, натрий цитаты тұрақтандырғыш та, тотықтырғыш та болған кезде нанобөлшектердің түзілу үдерісі, синтез шарттарына ерекше сезімтал болып келеді. Нанобөлшектердің өлшеміне күміс иондары мен цитрат иондарының концентрациясының қатынасы, сонымен қатар ерітіндінің қайнау уақыты мен реагенттердің

араласу жылдамдығы үлкен әсер береді. Бөлшектердің туындауы және өсуі кезінде “тіркелу” монодисперсті золь түзілуінің негізгі шарты болып табылады. Тотықсыздандырғыш ерітіндісінің реакция ортасына бір уақытта енгізуі туындау үдерісінің “жарылыстық” механизміне алып келеді, бөлшектеп енгізген кезде екі үдеріс те паралель жүреді.

Күміс нанобөлшектерінің синтезі жану проблемалары институтында жүргізілді. Бұл жұмыста күміс тұзы мен натрий цитратының концентрациялар қатынасына және нанобөлшектердің түзілу механизмінің шарттарына, өлшемі мен формасына әсері зерттелді (6.34-сурет). 60 мин бойы қоспа қайнаған кезде, қатынасы 1:0.736 тең болғанда №1 золь $AgNO_3/Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ мольдік қатынаста алынды. №2 золь үшін мольдік қатынас 1:5 құрады. №3 зольдің мольдік қатынасы дәл №2 золь сияқты болды, бірақ ерітіндінің көлемі мен барлық компоненттер құрамы 10 есе кішірейтілді. Цитрат бір уақытта қосылды; 1 сағат қайнатылды.



6.34-сурет. Золь нанобөлшектерінің электронды микросуреттері:
№1 (а), №2 (б) және №3 (в)

Микросуреттерден көрініп тұрғандай, №1 үлгіде диаметрі 5 нм болатын «біріншілік» нанобөлшектері байқалып тұр. Бұл жағдайда күміс гидрозолінің нанобөлшектерінің формаланудың агрегативті механизмі туады. Осындай механизммен, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O/AgNO_3$ қатынасы бірден кіші болғанда (біздің жағдайда 0.736) осындай күміс нанобөлшектерінің түзілу үдерісі жүреді. Натрий цитратының жартысы Ag^+ тотықтыруға шығындалады, сондықтан ол тығыз адсорбционды қабат жасуға жеткіліксіз.

№2 золь стержень тәрізді диаметрі шамамен 50 нм болатын сфералық бірікпеген бөлшектерден тұрады. Сонымен қатар, құрамында өлшемі 3-5 нм болатын наносфералар байқалады. №3 золь да осындай майда нанобөлшектерден тұрады. Бұл жағдайда Ag^+ иондарының тотығу жылдамдығының төмен болуынан нуклеация және нанобөлшектердің өсуі паралель жүреді. Натрий цитратының қоспасын бір мезетте енгізгендіктен ірі бөлшектердің формалануы және колоидты ерітіндіде наностерженьдер мөлшерінің өсуі жүреді. №2 және №3 зольдар үшін металл

иондарның автокаталитикалық тотығуына байланысты «біріншілік» нанобөлшектердің өсуі жүретін бірінші механизм жүзеге асады. Күміс иондарының көзі алғашқыда жүйеге енгізілген күміс нитраты болып табылады. Әдебиеттегі мәліметтер бойынша күміс нанобөлшектерінің атомы иондарға дейін тотығады, яғни бірінші кезекте кішірек өлшемдегі бөлшектер бастап тотығады.

6.12 Әртүрлі табақшаларда жұқа кремний карбидінің қабықшаларын синтездеу әдістері

Соңғы уақытта III топтың нитридтер қосындысына зерттеушілер жағынан үлкен назар аударылуда. III топтың нитридтері жоғары кванттық шығымға ие. Олардың өздерінің табақшалары жоқ, сондықтан олардың өсуі сапфир немесе кремний карбид табақшаларында жүзеге асады. SiC жасалған табақшалар GaN жарықдиодтарының өсуіне өте ыңғайлы, себебі SiC және GaN торларының арасындағы айырмашылық өте төмен (3%). SiC табақшаларының қолданылуының негізгі кемшілігі олардың жоғары тұрақтылығы мен шектеулі өлшемдері болып табылады. Жартылайөткізгіш SiC көлемді монокристалдарын алу технологиясы, жартылайөткізгіш құрылғыларды сериялық шығару кезінде жеткілікті түрде күрделі және экономикалық тиімсіз, сол себепті, зерттеушілер назары диаметрі үлкен арзан төсемдерде, мысалы, кремний, SiC негізіндегі гетероэпитаксиальді құрылымдарды түзуге бағытталған. Бірақ, кең аумақты жартылай өткізгіштермен SiC, AlN, GaN және т.б. кремний торындағы өте үлкен айырмашылыққа байланысты (20%), осы материалдарды кремний төсемінің гетерошекарасына және жабындысына тұндырған кезде, жабындыда үлкен дислокацияға және жарылудың пайда болуына алып келетін серпімді энергия артады. Осыған байланысты, ақаулары аз, Si төсемінде SiC эпитаксиалды қабаттарын төмен температуралы синтездеу әдістерін іздеу өзекті мәселе болып табылады.

SiC пленкаларының синтезі PLD пульсирлеуші лазерлі тұну әдісімен және вертикальді вакуумді камерада MOCVD фото көмекші әдіспен, Si111, Si100 және сапфир төсемінде DEMS (диметилэтилсилан) бастапқы затынқолдану арқылы жүзеге асады.

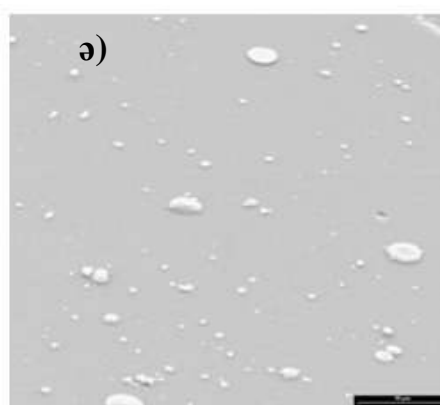
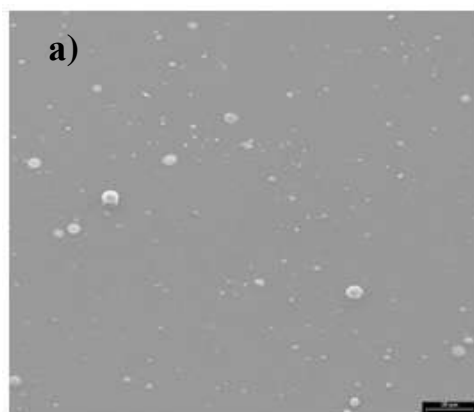
PLD әдіспен SiC пленкасының синтезі.

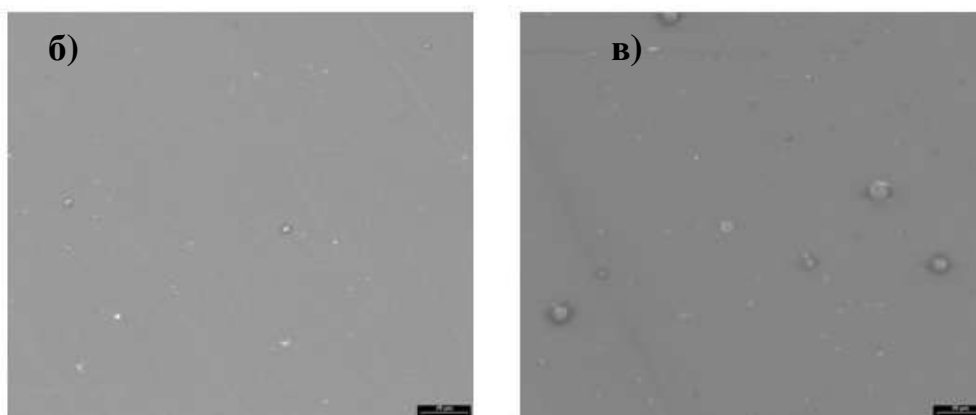
SiC пленкасы PLD әдісімен мультинысанды вакуумді камерада тұндырылды. Тұндыру үшін импульс ұзындығы шамамен 20-30 нс болатын эксимерлі лазер Lambda Physik KrF $\lambda = 248$ нм қолданылды. Тұндыру кезінде негізгі параметрлер табақша температурасы, газ қысымы, энергия тығыздығы, үлгінің табақшамен ара қашықтығы болды. Электр әсерінен ұстағыш мишеньді айналдырады. Тұндырылатын қабат көзі ретінде диаметрі 4 см керамикалық мишень SiC қолданылды. Табақша2 смарақашықтықта нысанға қарама қарсы орналастырылған үлгілерді ұстағышқа бекітілді. Табақшаны қыздыру лампа көмегімен қыздырылды. Табақша температурасы «К» типтегі терможұп көмегімен өлшенді. Тұндырудан бұрын камера 10^{-3} Торр вакуумге дейін айдалды, сосын камераға проценттік қатынасы 96:4

болатын $Ar+H_2$ қоспасынан газды формалаушы ағын жіберілді. Лазер энергиясы мен жиілігі басқарушы пульт программасы көмегімен берілді. Лазерлі сәуле диаметрі 1 мм түйін алу үшін айналатын нысан центріндегі оптикалық терезе арқылы бағытталған линзамен фокусталды.

Лазердің энергиясы мен жиілігі басқарушы пульттен бағдарлама арқылы берілді. Лазер сәулесі диаметрі 1 мм шоқ алу үшін линзамен фокусталды, ол айналып тұрған центріне оптикалық терезе арқылы бағытталды. Лазер энергиясы SiC нысанасына 5 Гц жиілікпен әсер етті, бұл кезде, нысананың буланған бөлшектерінен төсемнің қыздырылған бетіне тұнатын алау түзілді. Сканирлеуші электронды микроскопия әдісімен лазерлі тұндырылған SiC пленка бетінің морфологиясын зерттеу бойынша 700 мДж лазер энергиясында тұндырылған SiC пленка бетінде «микротамшы» формасында түзілген жоғары тығыздықта квазисфералы бөлшектер пайда болады. Олар бетті өте қатты ластайды. Бұл бөлшектердің өлшемі бірнеше микронға жетеді. Әдебиеттердегі мәліметтер бойынша пульсирлеуші лазер тұндыру әдісімен тұндырылған кремний карбид пленкаларында мұндай бөлшектердің болуы қалыпты. Квазисфералық бөлшектердің болуы концентрациясы лазер энергиясының жоғарлауына байланысты өсетіні дәлелденді. Сонымен қатар 700 мДж энергияда пленкалардың тұнуы SiC бетінде «кратерно-толқындардың» түзілуіне әкеліп отыр. Алынған фактілер лазердің жоғары энергиясы SiC бетіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетеді. Бұған 6.35-суреттегі 850°C температурада және 432 және 450 мДж лазер энергиясында тұндырылған SiC пленкаларының СЭМ суреттері дәлел бола алады.

Рентгенодифракциялық талдау табақшаның 650-850°C температурасында тұндырылған SiC пленкаларында кристалдық құрылым түзілмейтіндігін көрсетті. Жабындының Раман спектрлері 750-850 °C тұндырылған жабынды құрылысының аморфты жағдайын дәлелдеді. SiC жабынды кристалдануының негізгі параметрлері табақша температурасы, лазер энергиясының өзгерісі екені белгілі. PLD вакуумді камера конструкциясына байланысты 850°C-тан жоғары температурада жұмыс жүргізуге мүмкіндік бермейді. Демек, PLD әдісімен бұл қондырғыда SiC кристаллдық пленкасын алу мүмкін емес.



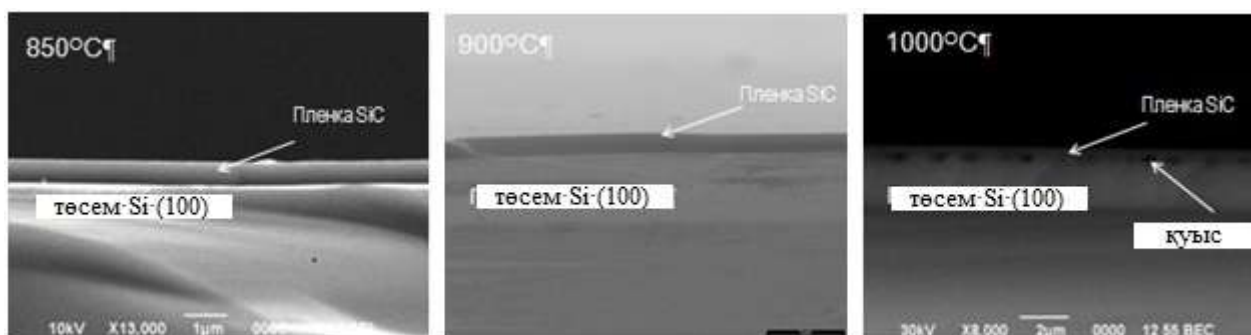


6.35-сурет. 700 °С тұндырылған *SiC* пленка беттерінің СЭМ суреттері (а) және 800 °С (ә) 700 мДж лазер энергиясында, және 850 °С 432 (б) және 450 мДж лазер энергиясында (в)

МOCVD әдісімен SiC пленкасының синтезі.

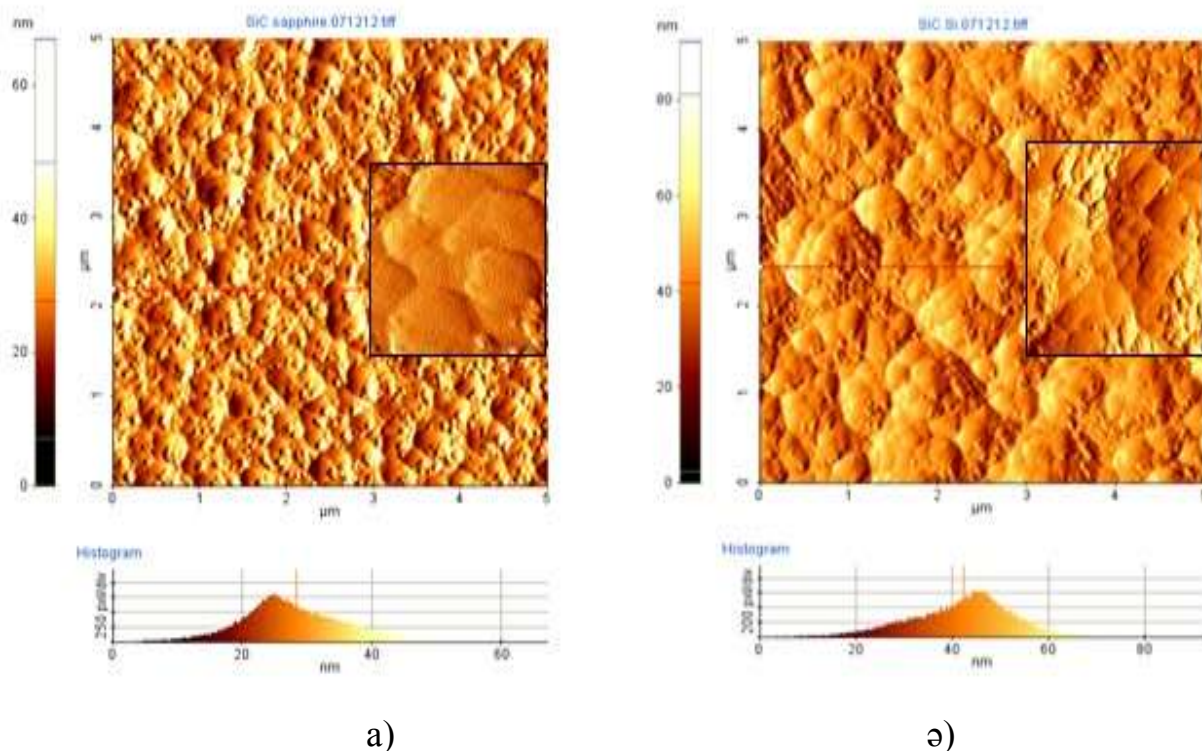
МOCVD, синтез зонасына, әр түрлі тасымалдағыш газдардың көмегімен жеткізілетін сұйық металлоорганикалық бастапқы заттарды қолданатын химиялық будан тұнудың бірі болып табылады. *SiC* жабындысының көмекші тұндырылу үдерісінің фотосы вакуумді камерада орналастырылған лампа жарығы көмегімен жүргізілді. *SiC* пленкалары 850, 900, 1000 °С температураларда және камерада *DEMS* 50, 60, 70 мТорр қысымда тұндырылды.

Беттің морфологиясы және гетероқұрылымдар шекарасы атомкүштік және сканерлеуші электронды микроскопия көмегімен зерттелді. 6.36-суреттегі 850, 900 және 1000 °С температурада тұндырылған *SiC* пленкалары тұндырылу уақытына тәуелді 80 нен 800 нм дейін қалыңдыққа ие. *SiC/Si* (100) жабындылардың гетероқұрылымының бөліну беті 850 жыне 900 °С температурада тұндырылған, жабындының төсемге біртекті тегіс адгезиясы жақсы. Тұну температурасын 1000 °С-ға дейін арттырғанда кристалдық тордың параметрлеріндегі айырмашылыққа байланысты қуыстар түзілу байқалады.



6.36-сурет. *SiC* пленка үлгілерінің СЭМ-көріністері

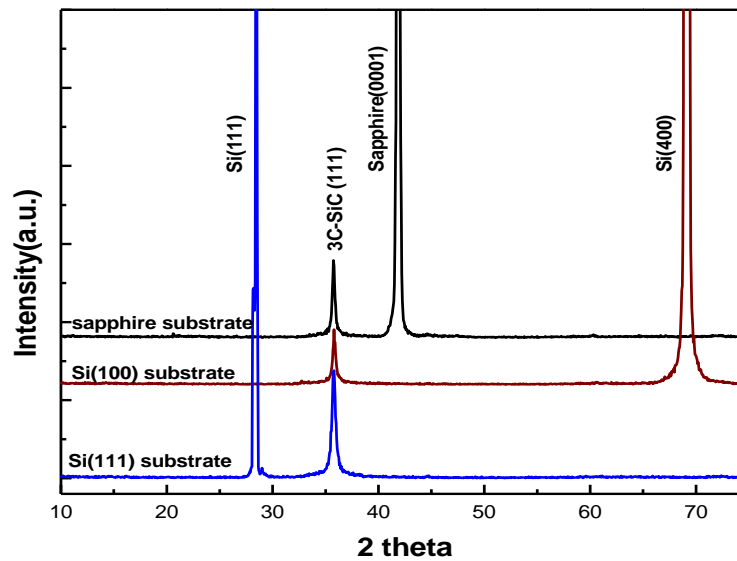
Тұндырылған пленкалардың қалыңдығы 200 нм жоғары температурада гетерошекара қуатының төмен коэффициентін және тегіс құрылым көрсетті, сонымен қатар пленка қалыңдығы 6 мкм дейін өскен кезде $Si(100)$ табақшасынан SiC пленкасының бөлінуі байқалды. Сапфир табақшасында тұнған SiC пленкаларында ешқандай құрылымдық ақаулар байқалмады.



6.37-сурет. Сапфир 0001 (а) және $Si(111)$ (б) табақшасындағы $900^{\circ}C$ температурада отырғызылған, SiC пленкаларының беткі қабатының АҚМ көріністері

Пленка бетінің морфологиясы $850-1000^{\circ}C$ температура интервалында және 60 мТорр қысымда 60 минут бойы тұнған және атомдық күштік микроскоп мәліметтері жоғары бағытталған құрылымды SiC пленкасының тегіс бетін көрсетті. Сонымен қатар, $Si(111)$ табақшасында тұнған жабындыға қарағанда $900^{\circ}C$ температурада сапфир табақшасында тұнған жабынды гексагональді бағытты кристалл ірі өлшемді астықтарға және эпитаксиальді қатарға ие, 6.37-сурет.

Рентген дифракция әдісімен жабынды құрылысын зерттеу барысында, фотокопекші әдісте SiC пленкалары $3C-SiC$ кубтық политиптегі наноөлшемді түзетін $850^{\circ}C$ төмен температурада кристалданады. Сонымен қатар, $Si(111)$, $Si(100)$ және сапфир табақшасына отырғызылған пленкалар, $900^{\circ}C$ температура кезінде 35.7 аймағының 2θ бұрышында қарқынды шыңдарға ие. Тұндыру төмен ағын қысымында 60 мТорр жүргізілді және SiC эпитаксиальді қабатының формалануының тұну уақыты 60 минутты құрады. Төсемнің барлық түрінде тұнған жабындылар $3C-SiC$ кубтық политипінің бір монокристалды шыңына ие.



6.38-сурет. 900 °C температурада және 60 мин бойы 60 мТорр қысым ағынында *Si(111)*, *Si(100)* және сапфир табақшаларына отырғызылған *SiC* пленкасының рентгендік дифракциясы

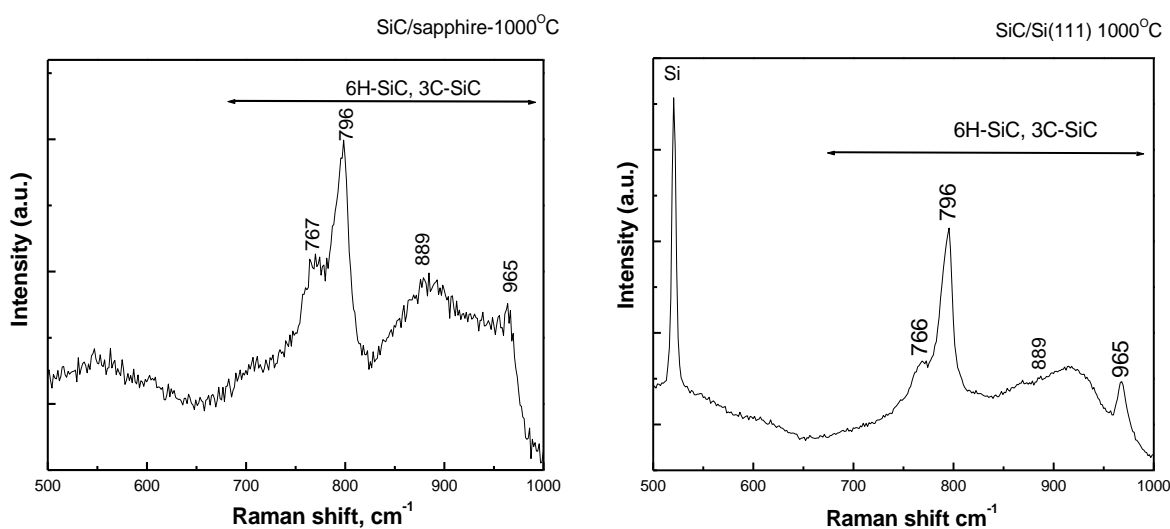
500-1200 cm^{-1} оптикалық тербеліс аймағында қалыңдығы 80 нм пленкалар үшін Раман спектрлерін толқын ұзындығы 632.8 нм болатын лазерде алынды. *Si(111)* табақшасында және сапфирде (0001) тұнған *SiC* жабындыларының спектрлері *SiC* 3C кубтық және 6H гексоганальді политиптерін жасыратын кең пиктерден тұрады. Жабындылар үлгілерінің алынған спектрлері әр түрлі политипті модификациялы *SiC* монокристалдарының Раман спектрлері нәтижесімен салыстырылды.

Кремний және сапфир табақшаларындағы *SiC* жіңішке пленкаларының Раман спектрлері толығымен TO және LO модаларымен сәйкес келді. 750-800 cm^{-1} тербеліс аймағындағы интенсивті жолақтар *SiC* кубтық политипі 3C және гексоганальді 6H политипі үшін TO-модалар спектрлерімен жақсы сипатталады. *SiC* жабындысының спектрлеріндегі қисық астындағы аудан политиптердің қатынасын бағалауға мүмкіндік береді. 3C және 6H-политипінің қатынасы 10:2 шамамен тең, алынған спектрлерден *SiC* политипінің мәні жабындылардың негізгі кристалдық реттілігін құрайды.

Оже-электронды спектроскопия әдісімен орындалған 850°C және 900°C температурада тұндырылған *SiC* жабындыларының химиялық және элементтік талдауы *Si*, *C*, және *O* атомдарының бар екендігін көрсетті. Оже спектрлерінде *CKLL* және *OKLL* пиктерінің жоғары интенсивтілігі көміртек және қабат бетінің тотығуынан деп болжанып отыр. *Si* және *C* шыңдарының орналасуын жеке-жеке талдауы карбидті байланыстың шыңдарының орналасуы мен байланыс энергиясы бойынша карбидті байланыс түрін анықтауға болады. Бетті Ar^+ ионымен тазалау, камерада 60 мТорр қысымында тұндырылған *SiC* жабындысының элементтік құрамы көміртек

атомдарының мөлшерінің артық мөлшерімен стехиометриялық мөлшеріне жақын.1000 °C температурада тұнған SiC нанөөлшемді жабындыларының XPS сәулелері Si–C байланыстарының бар екендігін және 1:1.2 құрамда SiCкөміртекпен қаныққан жабындылардың түзілуін дәлелдеді.

Зерттеулер нәтижесі бойынша DEMS бастапқы затын қолдана отырып, MOCVD фотокөмекші әдісімен төмен температурада кремний және сапфир табақшаларында кристалдық SiC жабындысын алуға мүмкіндік береді. Мұнда дұрыс стехиометриялық құрамдағы жабынды түзілді және 950°C тұндыру температурасында ақаулар болмайтындығы байқалды. Раман спектроскопия нәтижелері 1000°C температурада және одан да жоғарыда 6H-SiC гексагональді политипте кристалдық торлардың орнығуы жүріп және политиптер қоспасының түзілетіндігін көрсетті.



6.39-сурет. 1000 °C температурада қалыңдығы 80 нм болатын сапфир және Si(111) табақшасына отырғызылған SiC пленкасының Раман спектрлері

Қайталауға арналған сұрақтар

1. Көмірсутектің жану режимінде фуллерендерді алу әдісі.
2. Көмірсутектің жану режимінде аса гидрофобты беттерді синтездеу.
3. Аса гидрофобты беттер қалай анықталады?
4. Жалында синтезделген металл оксидтерінің нанобөлшектерін пайдалану арқылы кремнийлі күн элементтерінің параметрлерін жақсарту.
5. Жалында графенді синтездеу
6. Әртүрлі қоспалар қосылған полиметилакрилат наноталшықтарын электроспиннинг әдісі арқылы алу.
7. Импульсті электроспиннинг әдісімен талшықтар алу.
8. Наноматериалдарды механохимиялық синтездеу.
9. Нано өлшемді материалдардың СВ-синтезі.
10. Метанды синтез газына көмірқышқылды конверсиялау үшін нанөөлшемді катализаторларды синтездеу.

11. Көміртекті нанотүтікшелер мен графен негізіндегі аэрогельдерді алу.
12. Күміс нанобөлшектерін синтездеу.

Әдебиеттер тізімі

1. Мансуров З.А. Этапы и перспективы развития нанотехнологий и нанонауки // VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов. Наноинженерия». – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – С. 41-56.
2. Приходько Н. Г., Мансуров З. А., Ауелханкызы М., Лесбаев Б. Т., Нажипкызы М., Смагулова Г. Т. Синтез в пламени графеновых слоев при низком давлении // Химическая физика. 2015. – Т. 34, № 9. – С. 68–73.
3. Pomerantseva E.A., Kulova T.L., Zeng D.L., Skundin A.M., Grey C.P., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D., Chemically modified $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ tunnel manganite as a lithium insertion host // Solid State Ionics, 2010. –Vol.181. –Issue 21-22. –P.1002-1008.
4. Moulin E, Sukmanowski J, Schulte M, Gordijn A, Royer FX, Stiebig H. Thin-film silicon solar cells with integrated silver nanoparticles. Thin Solid Films 2008;516:6813–7.
5. Nishioka K., Horita S., Ohdaira K., Matsumura H. Antireflection subwavelength structure of silicon surface formed by wet process using catalysis of single nano-sized gold particle. Sol Energy Mater Sol Cells 2008;92:919–22.
6. Abe S., Kajikawa K. Linear and nonlinear optical properties of gold nanospheres immobilized on a metallic surface. Phys Rev B 2006;74:035416.
7. Mokkapati S., Beck F.J., Polman A., Catchpole K.R. Designing periodic arrays of metal nanoparticles for light-trapping applications in solar cells. Appl Phys Lett 2009;95:053115
8. Derkacs D., Lim S.H., Matheu P., Mar W., Yu E.T. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles. Appl Phys Lett 2006;89:093103.
9. de Waele R., Burgos S.P., Polman A., Atwater H.A. Plasmon dispersion in coaxial waveguides from single-cavity optical transmission measurements. Nano Lett 2009; 9:2832-7.
10. Kuznetsova I.A., Greenfielda M.J., Mehtaa Y.U., Merchan-Merchanb W., Salkara G., Savelieva A.V., Increasing the solar cell power output by coating with transition metal-oxide nanorods// Applied Energy 88 (2011). – 4218-4221.
11. Ауелханкызы М., Лесбаев Б.Т., ЧенчикД.И., ДиханбаевК.К., ПриходькоН.Г., ТаурбаевТ.И., МансуровЗ.А., СавельевА.В. Улучшение параметров кремниевых солнечных элементов с применением наночастиц оксидов никеля, синтезированных в пламени // Горениеиплазмохимия. – 2011. – т. 9. – № 4. – С. 257-264.
12. Ультразвук. Маленькая энциклопедия/ глав.ред. И. П. Голямина. – М.: «Советскаяэнциклопедия», 1979. –С. 242-247.
13. Naboka O., Kuzmenko V., Sanz-Velasco A., Lundgren P., Enoksson P., Gatenholm P. Carbon nanofibers with controlled properties synthesized from

electrospun cellulose // Carbon 2012. The annual world conference on Carbon, Krakow, Poland, 2012. – P.126.

14. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A. Hybride, nano-structured materials of special purpose on the basis of silicon dioxide // Advanced Engineering Ceramics and Composites 2011г. – Vol.484. – P. 230-240.

15. Mansurov Z.A. Mofa N.N. Carbon is an effective modifier of silicon dioxide and a reagent when obtaining nanostructured SHS-composites // Eurasian Chemico-Technological Journal, 2012. – V 14. – №1. – P.31-36.

16. Мансуров З.А. Синтез фуллеренов в пламени // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 77-85.

17. Алдашукурова Г.Б. Разработка наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани для процессов переработки легкого углеводородного сырья: диссертация на соискание ученой степени PhD химических наук. – Алматы, 2011.

18. Султанов Ф.Р., Бейсенов Р.Е., Мансуров З.А., Shin-Shem Steven Pei. Исследования гидрофобных и сорбционных свойств аэрогелей на основе углеродных нанотрубок // VIII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов. Наноинженерия». – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 17-19 Сентябрь. – С. 94-99.

19. Керимкулова М.Р., Азат С., Керимкулова А.Р., Сейтжанова М.А., Мансуров З.А. Разработка и изучение физико-химических характеристик сорбентов на основе углерода, глины и соединений серебра//VII Межд. симпозиум «Физика и химия углеродных материалов. Наноинженерия». Алматы: Қазақ университеті, 2014. – Сентябрь 17-19.

20. Д. Игимбаева, М. Нажипкызы, Б.Дабынов, Е.Т.Алиев, О.В.Стахов, Т. Машан, З.А. Мансуров.Получение волокон акрилонитрилбутадиенстирола методом импульсного электроспиннинга // Вестник КазНУ. Серия Химическая. – Алматы: Қазақ университеті, 2014.