

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. СӨТБАЕВ АТЫНДАҒЫ
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

**Н.А. ШАМЕЛХАНОВА, С.Б. АЙДАРОВА,
А.М. УСКЕНБАЕВА**

НАНОТЕХНОЛОГИЯ НЕГІЗДЕРІ

Оқу құралы



Алматы
«Раритет»
2014

УДК 620(075.8)

ББК 30.6я73

Ш19

Университеттің ғылыми-әдістемелік кеңесі
оқу құралы ретінде ұсынған

Пікір жазғандар:

Смағұлов Д.У. — Қ.И.Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ
профессоры, техника ғылымының докторы.

Яр-Мухамедова Г.Ш. — әл-Фараби атындағы ҚҰУ профессоры
техника ғылымының докторы.

Шамелханова Н.А., Айдарова С.Б., Ускенбаева А.М.

Ш19 **Нанотехнология негіздері:** Оқу құралы. — Алматы: «Раритет», 2014. — 99 бет, 2 кесте, 45 сурет.

ISBN 978-601-250-238-1

Оқу құралы наноматериалдарды алу әдістері және нанотехнологиялық зерттеулердің бағыттары бойынша маңызды білімдерді ұғынып білуге қажет материалдарды қамтиды. Нанотехнология мен наноматериалдар туралы негізгі зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Наноматериалдардың физика-химиялық ерекшеліктері мен диагностикасы, ықшам наноматериалдарды алудың әдістері, олардың пайдаланылу саласы, соның ішінде машина жасауда, атомдық энергетикада, наноэлектроникада қолданылуы қарастырылған. Наноматериалдардың топтамасы, сонымен қатар оларды қолдану ерекшеліктері де келтірілген. Оқу құралындағы ақпарат, Қазақстанның барлық білім беру деңгейіндегі «Наноматериалдар мен нанотехнология» мамандығының пәндерімен бір жүйеде берілген. Оқу құралы наноматериал мен нанотехнология пәнін үйренушілерге арналған, сонымен қатар осы салада ғылыммен айналасушылардың пайдалануына да өте тиімді.

УДК 620(075.8)

ББК 30.6я73

ISBN 978-601-250-238-1

© Шамелханова Н.А., Айдарова С.Б.,
Ускенбаева А.М., 2014
© ҚазҰТУ, 2013
© «Раритет» баспа компаниясы, 2014

Нанотехнология – ғылым мен техниканың пәнаралық білім саласы, ол объектілердің қасиеттерін зерттей отырып, элементтерінің өлшемдері бірнеше нанометр ($1\text{ нм}=10^{-9}\text{ м}$) болатын құрылғыларды өңдеп шығарумен айналысады. Наножүйеде қолданылатын геометриялық фактордың шектелуі 1-ден бастап 100 нм-ге дейін анықталған. Жүйеге «нано» деген қосымшаның жалғануы, ол өлшемнің 100 нм-ден кіші болуына және оның қасиеттері өлшеміне тәуелді болатындығына байланысты. Макроскопиялық түсінік бойынша заттың физикалық және физика-химиялық қасиеттері, саны мен көлеміне қарай біршама инвариантты болып келеді. Бірақ бұл пікір белгілі бір шамаға дейін ғана дұрыс болады, өйткені зерттеліп отырған объектінің ең болмаса бір өлшемдік ұзындығы 100 нм-ден кіші болуы тиіс. Жүйені құрайтын нанобөлшектердің қасиеттері, заттың көлемді фазасынан өзгеше болады және оларды құрайтын атомдар мен молекулаларынан да ерекшеленеді. Ғылыми-техникалық зерттеулеріндегі нанодоңгейдегі жаңа жетістіктердің негізіне, бұрын белгісіз болып келген қасиеттер мен материалдық жүйелердің наномасштабқа көшу кезінде функциялық мүмкіншіліктерін қолдану үдерісі алынған.

Нанотехнология деп аталатын әдістер туралы алғаш рет, 1959 жылы, «Онда, төменде көп орын бар» деген атақты дәрістерінің бірінде америкалық физик Ричард Фейнман сілтеме жасаған («There is Plenty of Room at the Bottom») [1]. Р.Фейнман физиканың іргелі заңдылықтары тұрғысынан, ғылыми түрде, тікелей атомдардан материалдық объектілерді жасауға ешқандай кедергінің жоқ екенін дәлелдеген. Ол, атомдарды өз бетінше, лайықты механикалық манипулятор көмегімен орналастыруға болатынын ұсынды. Бірінші рет «нанотехнология» терминін 1974 жылы жапондық физик Норио Танигучи қолданды. Ол, нанометрлік объектілер өндірісін осы терминмен атауды ұсынды. Наноматериалдарға қызығушылық XX ғасырдың 80-жылдары пайда бола бастады. Олардың алдыңғы қатарында, Глейтер мен оның қызметкерлерінің жұмыстары [5] тұрды. Олар түйіршіктің көлемі кішірейген сайын беттік бөлімдерінің жоғарылауына көп көңіл бөлді және ультра дисперсті ұнтақтарды дайындаудағы кезекті наноматериалды жоғары қысыммен жинақтау арқылы алу әдістерін ұсынды. Глейтер әдісі көптеген елдерде қолданысқа түсіп, наноматериалдардың қасиеттері туралы ақпараттар қарқынды түрде пайда бола бастады. 1986 жылы американдық футуролог Эрик Дрекслер «Жаңарту машиналары: нанотехнология дәуірі келе жатыр» («Engines of Creation: The Coming Era of

Nanotechnology») деген кітабын жариялады, соның арқасында нанотехнология көпшілікке кеңінен белгілі болды [2].

Сонымен, наноматериалдарды зерттеу саласындағы қызығушылықтың екі жағдайын атап айтуға болады. Біріншіден, материалдардың нанокүйдегі физика-химиялық және механикалық қасиеттерді жоғары деңгейде өткізу мүмкіндігі пайда болды. Екіншіден, бұл проблема осындай жағдайдың ерекше түсінігі мен оның технологиялық орындалуындағы кемшіліктердің кейбір тізбегін айқындады.

Нанотехнологиялардың арқасында ақпараттарды өңдеу мен сақтау жүйелері, мобильдік байланыс кең дамыды, олардың теориялық негіздемесі мен тәжірибелік орындалуы 2000 жылы физикадан Нобель сыйлығына ие болған академик Ж.И. Алферовқа қатысты [13].

Нанотехнология пәнаралық ғылым болып табылады және ғылым мен техниканың: физикада, химияда, материалтануда, биологияда, медицинада, экологияда, ауыл шаруашылығында және т.б. барлық салаларына енген. Нанотехнология мен нанозаттар туралы ғылым өнеркәсіптік өндірістердің барлық салаларын қайта құруға, ғылыми-техникалық төңкеріске және қоғамның әлеуметтік құрылысының дамуына ықпал етуі әбден мүмкін.

Оқу құралында негізінен машинажасау, энергетика, наноэлектроника мәселелеріне қатысты конструкциялық және функционалды түрде тағайындалып, шоғырланған наножүйелердің материалтанудағы аспектілері қарастырылды. Наножүйелердің қасиеттері мен ерекшеліктері бойынша физика-химиялық заңдылықтар, наноматериалдарды алудың негізгі әдістері, олардың қолданылуы және оларды зерттеу әдістері көрсетілді.

Нанотехнология қарқынды даму кезеңінде тұр. Оны жүзеге асыру мен зерттеуге байланысты көптеген терминдер нақты анықталмаған, сондықтан, осы оқу құралында, нанотехнология мен наноматериалдарға қатысты қолданыстағы терминдердің сөздігі де келтірілді.

1. НАНОМАТЕРИАЛДАР ТУРАЛЫ НЕГІЗГІ МӘЛІМЕТТЕР

1.1. Наноқұрылымдық материалдардың топтамасы

Наноқұрылымдық материалдардың жіктеліп топтарға бөлінуі әлі аяқталған жоқ.

Зерттеудің тәсіл-амалдарына қарай, әр алуан жіктеу жүйелерін ажыратуға болады.

Іс жүзінде нанобөлшектердің екі түрін анықтайды [2]: өлшемі 1–5 нм болатын, ретті құрылымы бар бөлшектер, құрамында 10 000-ға дейін атомдары бар *нанокристалдар* немесе *кластерлер* деп аталады және негізінде 10^3 – 10^8 атомдардан тұратын, диаметрі 5–100 нм нанобөлшектердің өздері.

Жіп тәріздес және пластина тектес бөлшектер, құрамында көп атомы болатын және бір немесе екі сызықты өлшемі бар (бастапқы мәннен көбірек) нанокристалдық күйге сай қасиеттерімен сипатталады.

Нанобөлшектерді пішіні бойынша топтастырғанда, олар: бір өлшемді (1D), екі өлшемді (2D) немесе үш өлшемді (3D) деп жіктеледі.

Нанобөлшектерді, сонымен қатар электрондық құрылымы мен қасиеті бойынша да жіктейді.

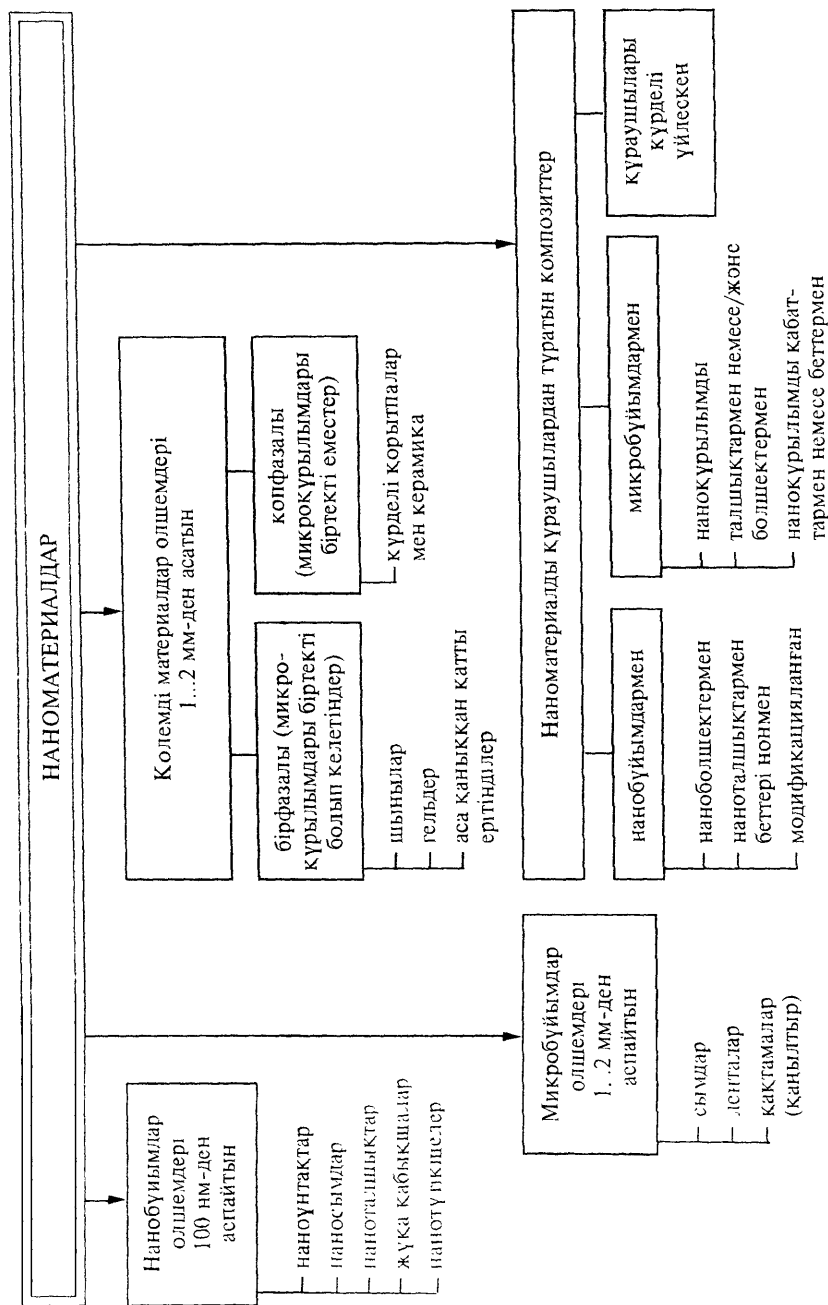
Егер де нанобөлшектердің пішіні күрделі болып келсе, онда олардың құрылымдық элементінің өлшемін белгі ретінде алып топтастырады (наноқұрылымдық материалдар).

Наноқұрылымдардың құрылымдық элементтерінің анизотропиясының мөлшеріне байланысты, оларды нөлдік өлшемді, қос өлшемді және үш өлшемді деп бөледі (1-сурет).

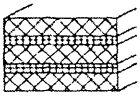
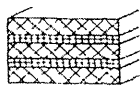
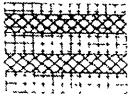
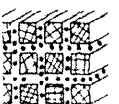
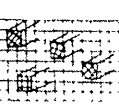
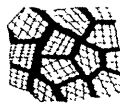
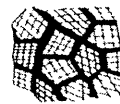
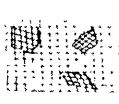
Наноматериалдардың топтастырылуын наноөлшемді элементтердің орналасуына (өртүрлі дисперстігіне қарай), олардың пішініне (қабаттық, пластиналық, талшықты, діңгек тәріздес, тең осьтік), нанокомпоненттердің химиялық құрамына (бір фазалық, әр түрлі химиялық кристалдар құрамы мен олардың шекараларына) байланысты жіктейді.

Б.М. Балоян жұмысында наноматериалдарды мынадай санаттарға жіктейді (2-сурет) [2]. Олар төртеу.

Бірінші санатқа қатты денелер кіреді, олардың өлшемдері бір, екі немесе үш кеңістік координаталарында 100 нм-дан аспайды. Осындай материалдарға наноөлшемді бөлшектерді (ұнтақтар), наносымдар, наноталшықтарды, өте жұқа қабықшаларды



1-сурет. Наноматериалдардың классификациясы

Орналасу түрі	кристалиттік			матрицалық
Химиялық құрамы	Кристаллиттер мен шекаралардың құрамы бірдей	Кристаллиттердің құрамы әртүрлі, шекаралардың құрамы бірдей	Кристаллиттер мен шекаралардың құрамы әртүрлі	Басқа құрамдас матрицасында кристаллиттер орналасқан
Кристаллиттердің пішіні.				
Қабатты				
Талшықты				
Тең осьті				

2-сурет. Наноматериалдардың негізгі құрылымдық түрлері [4-8].

(қалыңдығы 100 нм-дан кем), нанотүтікшелерді және т.б. жатқызуға болады. Мұндай материалдар бір құрылымдық элемент немесе кристаллиттен (ұнтақ бөлшектерінде) бастап олардың бірнеше қабатына дейін болуы мүмкін. Осыған орай бірінші санатқа саны аз құрылымдық элементті наноматериалдарын немесе нанобұйым түріндегі наноматериалдарды топтастыруға болады.

Екінші санатқа өлшемдері 1 мкм...1 мм аймағында болатын кішкентай бұйымдар түріндегі материалдар кіреді. Әдетте ол: сымдар, ленталар, фольгалар. Осындай материалдарда құрылымдық элементтердің саны көп болады және оларды құрылымдық элементтері көп болатын наноматериалдар (кристаллиттер) немесе микробұйымдар ретінде топтастыруға болады.

Үшінші санатқа бұйымдардың өлшемдері макродиапазонында болатын үлкен (көлемді) наноматериалдар жатады (бірнеше мм-дан асатын). Осындай материалдар көптеген наноөлшемді элементтерден (кристаллиттерден) тұрады және түйіршіктің өлшемі 1...100 нм құрайтын поликристалдық материалдар болып табылады. Наноматериалдардың үшінші санатын екі топқа болуға болады.

Бірінші топқа бірфазалық материалдар кіреді, олардың химиялық құрамы немесе құрылымы материалдың көлемі бойынша атом-

дық деңгейінде өзгеріп тұрады [8]. Олардың құрылысы тепе-тендіктен алшақ болып тұрады. Осындай материалдарға шынылар, гельдер, аса қаныққан қатты ерітінділер жатады. Екінші топқа микроқұрылымы біркелкі емес материалдар жатады, олар әртүрлі құрылымды немесе құрамды наноөлшемді элементтерден (кристаллиттер, блоктардан) тұрады. Бұл көпфазалық материалдар, мысалы, күрделі металды қорытпалар негізіндегі материалдар.

Екінші және үшінші санаттағы наноматериалдарға нанокристалдық немесе нанофазды материалдар деген шектеулі анықтамалар беріледі [5–9].

Төртінші санатқа құрамында наноматериалдары бар композициялық материалдар жатады. Компоненттер ретінде бірінші санатқа жататын наноматериалдар (нанобөлшектері немесе наноталшықтары бар композиттер, беттік қабықшалардың иондық имплантациясы өзгерген бұйымдар) және екінші санатқа жататын наноматериалдар да (мысалы, талшықтармен бекемделген композиттер, беттік қабаты наноқұрылымдармен түрлендірілген материалдар) болуы мүмкін. Наноконпонеттерді күрделі қолданысына байланысты композициялық материалдар деп бөлуге болады.

Наноматериалдардың негізгі құрылымдық түрлері.

Наноматериалдардың қасиеттері көбінесе олардың орналасу ретіне, кристаллиттердің (наноөлшемді элементтердің) түрі мен химиялық құрамына байланысты болады. Осыған байланысты құрылымдарды осы қасиеттер бойынша топтастырған жөн (2-сурет). Кристаллиттердің пішіне қарай наноматериалдарды қабатты (пластина тәріздес), талшықты (діңгек тәріздес) және біртекті деп бөледі [4–8].

Қабаттың қалыңдығы, талшықтың диаметрі мен түйіршіктің өлшемдері 100 нм-ден кем аймақта болып келеді. Кристаллиттердің химиялық құрамы мен олардың шекараларының ерекшеліктеріне орай көбінесе наноматериалдардың төрт топтарын белгілейді [5–8].

Біріншісіне кристаллиттердің химиялық құрамы мен шекаралары бірдей болатын материалдар жатады. Оларды бірфазалық деп атайды. Мысалы, нанокристалдық біртекті құрылымы бар таза металдар және поликристалдық қабат-қабат полимерлер. Екінші топқа кристаллиттердің құрамы айрықша, бірақ шекаралардың химиялық құрамы бірдей болып келетін материалдар, үшінші топқа, кристалдары мен шекаралардың химиялық құрамы әртүрлі болатын наноматериалдар жатады. Төртінші топта, наноматериалдардың ішінде химиялық құрамы басқаша болатын матрицада орналасқан, наноөлшемді бөлшектер (бөлшектер, талшықтар, қабаттар) болады. Осы топқа көбінесе дисперсиялық берік материалдар жатады.

1.2. Көміртекті нанотүтікше

Көміртекті нанотүтікшелер – түйіндерінде көміртекті атомдары бар, оралған гексагоналды торлардан тұратын созылымды құрылымдар, оларды 1991 жылы жапондық зерттеуші Иджима ашқан. Бірінші нанотүтікше электрлік доғада графитті тозандату жолымен алынған. Электрондық микроскоптың көмегімен көрген кезде, осындай жіптердің диаметрі өлшемдері бірнеше нанометрден аспайтыны, ал ұзындығы бірнеше микрон болатыны анықталды.

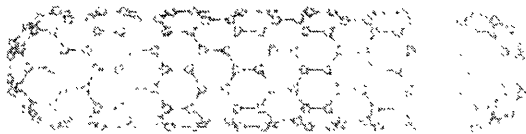


3-сурет. Электрондық микроскоптың көрсетуі бойынша нанотүтікшелердің көрінісі

Нанотүтікшені бойымен қиған кезде, ол бір немесе бірнеше қабаттардан тұратыны белгілі болды, олардың әр қабаты графиттің гексагоналды торы болып шықты. Осы тордың негізін алтыбұрыш құрайды, ал бұрыш төбесінде көміртек атомдары орналасады. Барлық жағдайларда қабаттардың аралық өлшемі кристалиттік графиттегі қабат аралықтары сияқты 0,34 нм болып келеді. Түтікшелердің бас ұштары жартылай сфералық жапқышпен жабылады, олардың әр қабаты фуллеренің жарты молекула құрылысына ұқсас алты және бесбұрыштармен құралған.

Нанотүтікшелердің негізгі топтамасы олардың құрылатын қабаттарына қарай жіктеледі.

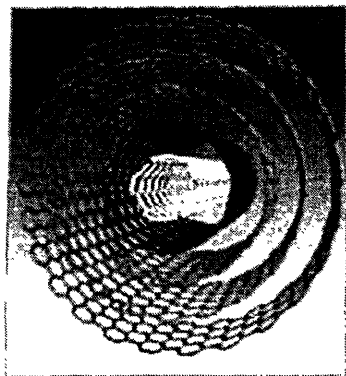
Бірқабатты нанотүтікшелер (single-walled nanotubes, SWNTs) – нанотүтікшелердің қарапайым түрі. Олардың диаметрі көбінде 1 нм шамасында болып келеді, ал ұзындығы мың есе көп болу мүмкін. Бірқабатты нанотүтікшелердің құрылысын графеннің гексагоналды торын «орап-қаптау» сияқты тігіссіз цилиндр деп көрсетуге болады, оның негізгі бұрыштардың бастарында көміртек атомдары орналасатын алтыбұрыштар құрайды. Түтікшелердің бас ұштары жартылай сфералық жапқышпен жабылады, олардың әр қабаты фуллеренің жарты молекула құрылысына ұқсас алты және бесбұрыштармен құралған.



4-сурет. Бірқабатты нанотүтікшенің графикалық көрінісі

Көпқабатты нанотүтікшелер (multi-walled nanotubes, MWNTs) – түтік түріндегі қаланған графеннің бірнеше қабаттары. Қабат аралығы 0,34 нм болып келеді. Негізі, олардың құрылысын сипаттайтын екі модель бар. Біріншісінде көпқабатты нанотүтікшелер бір-біріне салынған бірнеше бірқабатты нанотүтікшелерден тұруы мүмкін («матрешка» деп аталатын). Екіншісінде графеннің бір қабаты өзінің бойымен бірнеше рет айналып оралады, бұл газет немесе пергаменттің оралауына ұқсас («пергамент» моделі).

Идеалды нанотүтікше – тігісі жоқ тегіс гексагоналды торды ораған кезде пайда болатын цилиндр. Графиттің гексагоналды торы мен нанотүтікшенің бойлық осінің өзара бағыттары нанотүтікшенің маңызды құрылымдық сипаттамасын хиральді болуын анықтайды. Хиральділігі – стереохимиялық қасиет, объектінің өзінің айнадай бейнесімен үйлесімді болмауын білдіреді. Хиральділігі екі бүтін сандармен сипатталады (m , n), олар тордағы алтыбұрыштың орналасуын көрсетеді, яғни ораған кезде тордың алтыбұрышының орны координатының басында болатын алтыбұрышпен сай келетіндей болуын көрсетеді.



5-сурет. Көпқабатты нанотүтікшенің суреті («матрешка» моделі)

Нанотүтікшенің хиральділігі тағы да нанотүтікшенің оралу бағытымен пайда болатын α бұрышымен анықталады және көршілес алтыбұрыштардың бір ортақ бүйір жақтары бар болатын бағытымен де анықталады. Нанотүтікшелердің оралу түрлері көп болады, бірақ олардың арасында оралу кезінде гексагоналды тордың бұрмаланбайтын құрылысы да болады. Осы бағыттарға $\alpha=0$ және $\alpha=300$ бұрыштары сай келеді, сәйкесінше хиральділігі $(m, 0)$ және $(2n, n)$ болып келеді. Бірқабатты нанотүтікшенің хиральді индекстері оның диаметрін анықтайды:

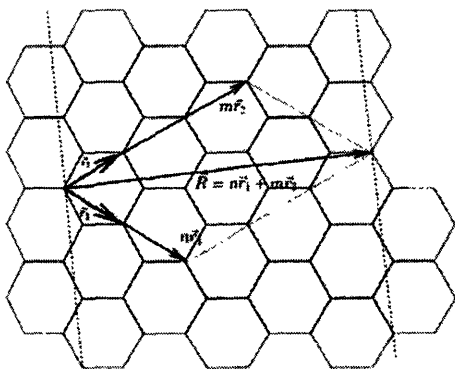
$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \cdot \frac{3d_0}{\pi},$$

мұндағы $d_0=0,142$ нм – гексагоналды графит торындағы көміртек атомдарының арақашықтығы.

Келтірілген осы формула нанотүтікшенің диаметрі бойынша оның хиральділігін анықтауға мүмкіндік береді.

Бірқабатты нанотүтікшелердің арасында хиральділігі $(10, 10)$ болып келетін нанотүтікшелер ерекше қызығушылық ту-

ғызады. Жүргізілген есептеулер бойынша, осындай нанотүтікшелердің өткізгіштік қабілеті металды, сонымен қатар тұрақтылығы, басқа хиральділігі болатын түтікшелерге қарағанда жоғары болып келеді. Осы мәліметтердің туралығы, $D=1,36$ нм, сәйкесінше хиральділігі (10, 10) болып келетін бірінші нанотүтікшелердің синтездеуін өткізген кезде тәжірибе жүзінде 1996 жылы расталған.



6-сурет. Графиттік жазықтық

Нанотүтікшелердің топтасуы.

(n, m) нанотүтікшені алу үшін, графиттік жазықтықты пунктирлі (үзік) сызықтардың бағыты бойынша кесіп, R векторының бағыты бойынша орау керек (6-сурет).

Анықтама бойынша, нанотүтікшелердің негізгі топтамасы графиттік жазықтықты орау тәсіліне қарай жүргізіледі. Осы орау тәсілі екі санмен анықталады: n және m , графиттік тордың трансляциясы векторларына оралу бағыттары бойынша жіктелумен беріледі.

(n, m) параметрлері мағыналары бойынша ажыратылады:

- тік (ахиралды) нанотүтікшелер
- «кресло» немесе «тісті» (armchair) $n=m$
- ирек (zigzag) $m=0$ немесе $n=0$
- спиральді (хиральді) нанотүтікше

Айналы бейнелеу кезінде (n, m) нанотүтікшесі (m, n) нанотүтікшесіне өтеді, сондықтан жалпы түрдегі түтікше айналы симметриялық емес болып келеді. Тік нанотүтікшелердің өзіне өтуі айналы бейнеленген («кресло» түріндегі) кезде өтеді, немесе өзіне бұрылғанға дейін өзіне дәл өтеді.

Нанотүтікшелердің металды және жартылай өткізгіш түрлері болады. Металды нанотүтікшелер электр тоғын абсолюттік нөл температурада да өткізе береді, ал жартылай өткізгіш түтікшелердің өткізгіштік қабілеті температураның абсолюттік нөл кезінде болғанда нөлге тең болады және температура көтерілген сайын жоғарылай бастайды. Жартылай түтікшелердің Ферми бетінде энергетикалық қуыс болады. Егер де ($n-m$): 3 бөліндісі бүтін сан болса, онда түтікше металды болып келеді. Көбінесе «кресло» түріндегі түтікшелер металды болып келеді.

Көміртекті нанотүтікшелерді алу.

Нанотүтікшелерді синтездеудің электр доғалы әдісі, лазерлік абляция және газды фазалардан химиялық тұндыру (CVD) әдістері көп таралған.

Плазмалық доғалы разрядында графиттік электродтарды *термиялық тозаңдату әдісі қолданылады*. Осы әдісте синтездеу үдеріс қысымы 500 тор шамасында болатын гелиймен толтырылған камерада өтеді. Плазма жанған кезде анодтың интенсивті термиялық булануы жүреді, сонымен катодтың сыртқа бет жағында пайда болған тұнбасында көміртекті нанотүтікшелер қалыптасып шығады. Плазма тоғы ең аз болған жағдайда және оның тығыздығы 100 А/см^2 шамасында болған кезде нанотүтікшелердің саны көбейеді. Эксперименталды қондырғыларда әдетте электродтардың арасы 15–25 В, разряд тоғы бірнеше ондаған ампер, графиттік электрод ұштарының арақашықтығы 1–2 мм болады. Синтез кезінде анодтың 90%-ға жуық массасы катодта тұнады.

Пайда болған көптеген нанотүтікшелердің ұзындығы 40 мкм болады. Олар катодтың шет жағына перпендикуляр жазық бетінде ұлғайып шығады және диаметрі 50 мкм болатын цилиндр бумасына жиналады. Нанотүтікшелердің бумалары катод бетін өне бойы қаптап тұрады да, ұяшық құрылым пайда болады. Оны катод тұнбасын қарастыру кезінде аспапсыз көзбен көруге болады. Нанотүтікше бумалардың арасы ретсіз нанобөлшектермен және жалғыз нанотүтікшелермен толтырылған. Көміртекті тұнбасында нанотүтікшелердің құрамы (депозиті) 60% шамасында болады.

Алынған тұнбаның компоненттерін ажырату үшін ультрадыбысты дисперсиялауды қолданады. Катодтық депозит метанолға орналастырылады да, ультрадыбыспен өңделеді. Нәтижесінде суспензия пайда болады, ол (су қосылғаннан кейін) центрифугада ажыратылады. Қара күйенің ірі бөлшектері центрифуганың қабырғасына жабысады, ал нанотүтікшелер суспензияда қалқып жүреді. Содан кейін нанотүтікшелер азот қышқылымен жуып, шайылады және 750°C температурада оттегімен сутек (1:4) газды ағынында 5 мин аралығында кептіріледі. Осындай өңдеудің нәтижесінде, диаметрі 20 нм және ұзындығы 10 мкм шамасында болатын көпқабатты нанотүтікшелерден тұратын жеңіл және кеуекті материал пайда болады. Нанотүтікшені алудың технологиясы біраз күрделі, сондықтан қазіргі кезде нанотүтікшелер өте қымбат материал болып саналады; оның бір грамы АҚШ-тың бірнеше жүз долларын құрайды.

Лазерлік абляция (Laser ablation)

Бұл әдісті Ричард Смалли мен “Rice University” қызметкерлері ойлап шығарған. Әдіс, жоғары температуралық реакторда графиттік

нысанның булануына негізделген. Реактордың салқындаған бетінде, графиттің булану конденсаты сияқты, нанотүтікшелер пайда болады. Сумен салқындатылатын бет нанотүтікшені жинау жүйесіне енуі мүмкін.

Осы әдіспен өнімнің шығуы 70% шамасында болады. Оның көмегімен бірқабатты көміртек нанотүтікшелері алынады. Бірақ осы әдістің құны басқаларға қарағанда қымбат болып келеді.

Газды фазадан химиялық тұндыру (Chemical vapor deposition, CVD)

Көміртек буларын каталитикалық тұндыру әдісі 1959 жылы белгілі болды, бірақ осы үдеріспен нанотүтікшелерді алудың мүмкін екенін 1993 жылға дейін ешкім ойламаған.

Осы әдіспен металл бөлшектерінен тұратын (көбінесе никель, кобальт, темір немесе олардың қоспасы) катализатор қабаты болатын төсенді дайындалады. Осылай алынған нанотүтікшелердің диаметрі металл бөлшектердің өлшемдеріне байланысты болып келеді. Төсенді 700°C температураға дейін қыздырылады. Нанотүтікшелерді алу үшін реакторға екі түрлі газды енгізеді: технологиялық газ (мысалы, аммиак, азот, сутек және т.б.) және көміртегі бар газ (ацитилен, этилен, этанол, метан және т.б.). Нанотүтікшелер металды катализатор аймақтарында өсе бастайды.

Нанотүтікшелерді өндірудегі осы механизм ең кең таралған коммерциялық әдіс болып табылады. Өндірістегі баға мен өнімнің арақатынасына қарай, нанотүтікшелерді алудың басқа әдістеріне қарағанда CVD әдісі өте тиімді болып табылады. Бұдан басқа ол қосымша жинаусыз керекті субстратта вертикальді бағытталған нанотүтікшелерді алуға мүмкіндік береді, сонымен қатар катализатор арқылы олардың өсуін қадағалайды.

Құрылымдық қасиеттер.

Нанотүтікшелер, атап өткендей, созу мен бұралуға беріктік қасиеттері өте жоғары болатын материал болып табылады. Онымен қоса нанотүтікшелер жоғары критикалық механикалық кернеу әсері болған жағдайда үзілмейді, тек қайта құрылады.

Нанотүтікшенің осы жоғары беріктік қасиетіне сүйене отырып, олар ғарыштық лифтің арқаны ретінде ең жақсы материал болып табылатынын айтуға болады. Эксперименттер мен сандық моделдеу нәтижелеріне сүйене отырып, бірқабатты нанотүтікшенің Юнг модулі 1–5 ТПа шамасында болатыны анық, бұл болатқа қарағанда бір саты жоғары болып келеді.

Томеде келтірілген кестеде бірқабатты нанотүтікше (Single Wall NanoTube) мен беріктігі жоғары болаттың салыстырулары келтірілген.

Берік материалдар мен көміртекті нанотүтікшелер арасындағы айырмашылықты корсету үшін келесідей ойша эксперимент қарас-

тырып өтейік. Елестетейік, ғарыштық лифтінің арқаны болып қазіргі кездегі ең мықты материалдардан тұратын біртегіс пәлен құрылымды алсақ, онда GEO (geostationary Earth orbit) орбита-сында арқанның диаметрі 2 км шамасында, ал Жердің бетінде 1 мм-ге дейін болар еді. Осындай жағдайда арқанның жалпы салмағы $60 \cdot 10^{10}$ тонна құрайды. Егер де материал ретінде көміртекті нанотүтікшелерді пайдалансақ, онда арқанның диаметрі орбитада 0,26 мм құрайды және Жер бетінде диаметрі 0,15 мм болады, осыған байланысты жалпы салмағы 9,2 тоннаны құрар еді. Осы келтірілген фактілердің көрсетуі бойынша, көміртекті наноталшықтар — ғарыштық лифтің кабинасын жүргізуге арналған электромагниттік жүйені ұстауға шыдамды болатын арқан ретінде пайдаланатын материал екендігі анық болып табылады, оның диаметрі 0,75 мм шамасында болады.

Көміртекті наноталшықтардың өлшемдері кішкене болғандықтан, тек 1996 жылы төртконтактті әдісі арқылы олардың меншікті электрлік кедергісін анықтауға мүмкіндік туды.

Вакуумда жылтыраған кремний тотығы бетіне алтын кесінділерін қондырған. Олардың арасына ұзындығы 2–3 мкм болатын нанотүтікшелерді тозаңдатқан. Содан кейін таңдап алынған нанотүтікшеге қалыңдығы 80 нм құрайтын 4 вольфрамды ток өткізгіштерді қондырған. Әр вольфрамды өткізгіштің бір алтын кесіндімен контактісі болған. Нанотүтікшеде контактілердің ара қашықтығы 0,3-тен 1 мкм-ге дейін құрайтын. Тікелей өлшеу кезінде нанотүтікшелердің меншікті кедергісі $5,1 \cdot 10^{-6}$ -ден бастап 0,8 Ом/см-ге дейін ауысуы мүмкін екені көрсетілді. Ең төмен (минималды) меншікті кедергісі графитке қарағанда бір саты төмен. Нанотүтікшелердің көбісі металды өткізгіш қасиетке ие, ал кейбіреулері рұқсат етілмеген зонасы 0,1-ден бастап 0,3-ке дейін болатын жартылай өткізгіш қасиетке ие болады.

Француз және Ресей зерттеушілері нанотүтікшелердің тағы да бір қасиетін ашты, ол — асаөткізгіш қасиет. Олар диаметрі 1 нм болатын шираққа оралған көптеген бірқабатты нанотүтікшелердің, сонымен қатар жеке көпқабатты нанотүтікшелердің вольт-амперлік өзгеше сынауларын тәжірибеден өткізді. Асаөткізгіш ток, 4К температураға жақын асаөткізгіш металды-контакт аралықтарында байқалды. Нанотүтікшеде зарядтың өтуі әдеттегі үшөлшемді өткізгіштерге қарағанда айрықша және бірқалыпты өту өзгешелігімен түсіндіріледі.

Нанотүтікшені қолдану мүмкіндіктері.

— механикалық қолдану: аса берік жіптер, композиттік материалдар, наноолшеуші.

– микроэлектроникада қолдану: транзисторлар, наносымдар, мөлдір өткізгіш беттер, жанармай элементтері.

– жаңа нейрокомпьютерлік дайындамалардағы биологиялық нейрондар мен электронды құрылғылар арасын жалғауыштар ретінде қолданылуы мүмкін.

– капиллярлық қолдану: белсенді молекулалар үшін капсулалар, металдар мен газдарды сақтауда, нанотамызғыш ретінде.

– оптикалық қолдану: дисплейлер, сәулелі диод.

– медицинада (белсенді дайындалу сатысында).

Бірқабатты нанотүтікшелер (жеке, үлкен емес жиында немесе желілерде) газды ортада немесе ультрадыбысты ерітінділерде молекулаларды табу үшін кішкентай тетіктер ретінде қолданылуы мүмкін. Осындай нанотетіктер қоршаған ортаны бақылауға, әскери, медицина және биотехнологиялық қолданыстарда, ғарыштық лифтағы кабель ретінде қолданылуы мүмкін. Нанотүтікшеден жасалған парактарын молдір дауыс зорайтқыштарда қолданудың мүмкіндігін қытай зерттеушілері анықтады.

Өзінің бірегей қасиетіне (аса беріктігі, аса өткізгіштігі, оптикалық, магниттік қасиеттері және т.б.) қарай көміртекті нанотүтікшелер көптеген салаларда қолданылады:

- полимерлерге қосындылар ретінде;
- катализаторлар (жарық элементтердің катод сәулелерінің автоэлектрондық эмиссиясы, дисплейлердің жазық панельдері, телекоммуникациялық жүйелердегі газоразрядты мұржаларда);
- электромагниттік толқындарды жұту мен экрандау;
- қуатты айналдыру;
- литий батареяларындағы анодтар;
- сутегін сақтауда;
- композиттерде (жабындылар немесе толтырғыштар);
- нанозондтар;
- тетіктер (датчиктер);
- композиттерді күшейту;
- суперконденсаторлар.

Көміртекті нанотүтікшелердің ашылуы заманауи ғылымдағы жетістіктердің бірі болып табылады. Осы көміртектің түрі графит пен фуллерен арасындағы құрылым болады. Осы мәселе нанотүтікшелерді физика-химиялық сипаттамалары бірегей болатын жеке материал ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Көміртекті нанотүтікшелердің іргелі және қолданбалы зерттеулері қызығушылық тудырады. Бұл — оның өзгеше құрылымы мен оның хиральділігіне қарай физика-химиялық қасиеттерінің өзгеруіне байланысты.

Көміртекті нанотүтікшелердің іргелі зерттеулері тікелей қолданбалылық проблемасымен шектесіп жатады. Осы проблемаларды шешу дегеніміз — көміртекті нанотүтікшелерді арзан алу жолдары. Сондықтан әзірше бұл материалдарды ірі көпмасштабты түрде алу әлі мүмкін емес. Осыған қарамастан, нанотүтікшелердің жоғары қасиеттері мен аса миниатюрлі өлшемдері, өткізгіштік қасиеті, жоғары эмиссиондық қасиеті, жоғары химиялық тұрақтылығы мен өзіне әртүрлі химиялық радикалдарды біріктіру қасиеттері нанотүтікшелерді техникада, электроникада, химия мен нанотехнологияда және басқа жерлерде пайдалануды өте тиімді етеді. Осы міндеттерді шешу жағдайында біз іргелі зерттеулердің ғылыми-техникалық прогреске әсері бар екеніне тағы да көз жеткіземіз.

1.3. Дисперсиялық жүйенің жіктелуі

Қазіргі уақытта дисперсиялық жүйенің өндірісі мен зерттеу саласында терминдердің көптеген түрі қолданылуда. Сондай-ақ, материалдың құрылымдық және морфологиялық элементтері 10^{-8} ден 10^{-9} м-ге дейінгі өлшемге ие болады. Келесі терминдер қолданылады: наноматериалдар, нанокристалдар, нанобөлшектер, нанокомпозиттер, нанофазалар, наноөлшемді орталар, сонымен бірге кластерлер, микрокластерлер; кіші, ультракіші, каллоидті және субкаллоидті бөлшектер; ультрадисперсиялы, үлкен дисперсиялы, субмикрокристалды, ультражіңішке ұнтақтар. Сонымен бірге молекулалы агрегациялар, кристалды кластерлер, металды флюидтар; молекулалы-дисперсиялы, коллоидты-дисперсиялы, микрогетерогенді жүйелерде кездеседі. Одан басқа, каллоидты химияның золь, гель, аэрозоль, аэрогель секілді терминдері де қолданылады.

Өкінішке қарай, осы күнге дейін дисперсиялық орта саласында қабылданған тұрақты және жалпы терминдер жоқ. Сол себепті, наноқұрылым өндірісі мен зерттеулерде метрологиялық қамтамасыз ету болмай отыр.

Наноөлшемді материалдардың анықтамасы мен ұғымдарын түсіну үшін дисперсиялық жүйелер және олардың жіктелулерінің барлық жиынтығын қарастыру керек.

Дисперсиялық жүйелер — арасындағы беттік бөлімдері барынша дамыған екі немесе одан да көп фазалар санынан тұратын пайда болған жүйелер.

Дисперсиялық жүйеде ең құрығанда фазалардың біреуі, басқасында тұтас, фазада кішкентай бөлшектер түрінде таратылады. *Дисперсиялық жүйенің бөлшектенген (үздікті) бөлігін дисперсиялық*

фаза, ал бөлшектенбеген (үздіксіз) түрін дисперсиялық орта деп атау қабылданған.

Жіктеудің көптеген тәсілдері бар. Осы кітапта дисперсиялық жүйелердің жіктелулері келесі белгілер негізінде қарастырылған: дисперсиялық фазалардың агрегаттық күйі және дисперсиялық ортасы; дисперсиялық фазалардың шегі; дисперсиялық фаза бөлшегінің өлшемі.

Агрегаттық күй бойынша жіктеу

1891 жылы В.Оствольд алғаш рет дисперсиялық жүйелерді агрегаттық күйі және дисперсиялық орта бойынша жіктеді. Осы жіктелулерге сәйкес дисперсиялық фазаның және дисперсиялық ортаның тоғыз жұбы болуы мүмкін, олардың әрқайсысы газ, сұйық және қатты дене түрінде болуы ықтимал. Тәжірибеде сегіз жұп қана іске асырылады, өйткені газдар қалыпты жағдайда бір-бірінен шексіз ериді, ізінше, гомогенді жүйені қалыптастырады.

Қазіргі уақытта В.Оствольдтың ұсынған жіктеуі, неғұрлым жалпы танылған болып табылады. Ол мүмкін болатын дисперсиялық жүйелердің барлық көптірлерін қарастыру үшін ыңғайлы. Дисперсиялық жүйелердің жіктелуі дисперсиялық фазаның және дисперсиялық ортаның агрегаттық күйінен тәуелділігі 1-кестеде келтірілген.

1-кесте Фазалардың агрегаттық күйі бойынша дисперсиялық жүйелердің жіктелуі

Дисперсиялық фаза			
Дисперсиялық орта	Газдық	Сұйық	Қатты
Газдық	—	Аэрозольдар, тұмандар, тамшылар	Аэрогельдер, аэрозольдар, ұнтақтар, түтіндер, шандар
Сұйық	Кобік, газдық эмульсия	Эмульсиялар, кремдер	Гельдер, эмульсиялар, пасталар
Қатты	Қатты кобіктер, фильтрлер, сорбенттер мен мембраналар	Қатты эмульсиялар	Қатты золилер, балкымалар, композиттер, қабықтар, пленкалар

Кейбір анықтамаларды келтірейік.

Зольдар — қатты дисперсиялы фаза мен сұйық дисперсиялық ортадан тұратын седиментационды — тұрақты жоғарғыдисперсия-

лы жүйелер. Орналасқан дәстүр күшіне орай зольды *каллоидты ерітінді* деп аталады.

Каллоидты жүйелер (каллоидты-дисперсиялық жүйелер, каллоидтар) — шекті жоғарғыдисперсиялы (микрогетерогенді) жүйелер. Коллоидтық жүйеде дисперсиялық фазаның бөлшегі — каллоидтық бөлшектер — әдетте 1 нм-ден 100 нм-ге дейінгі өлшемде болады. Газда немесе сұйықтар олар еркін және бір-бірімен тәуелсіз екпінді түрде, дисперсиялық ортаның барлық көлемін бірдей толтыра отырып, броундық қозғалысқа қатысады.

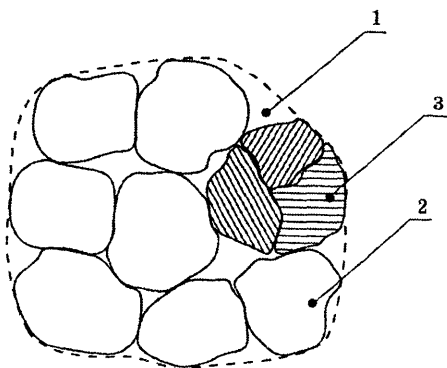
Аэрозольдар — газдық дисперсиялық ортадағы дисперсиялық жүйелер, олар дисперсиялық фазаның өлшенген күйіндегі қатты немесе сұйық бөлшектерінен тұрады.

Гельдер — құрылымдық торға (каркас) ие болатын дисперсиялық фазаның бөлшектерінен түзілген сұйық дисперсиялық ортасы бар, жоғарғыдисперсиялық жүйелер. Егер дисперсиялық орта газ түрінде болса, онда *аэрогельдер* түзіледі.

Ұнтақтар — ауада немесе басқа газдық ортада бөлінген, дисперсиялық фазаның қатты бөлшектерінен тұратын екіфазалы жүйелер. Немесе басқаша айтсақ, ұнтақтар ол жеке қатты денелер не болмаса олардың агломераттарының жанасуында болатын жиынтықты көрсетеді.

Әдетте ұнтақтарға үгітілетін материалдардың көбісін жатқызады. Бірақ та «ұнтақ» терминін жоғарғыдисперсиялық жүйелерге қолдану дұрысырақ, яғни бөлшектер арасындағы әрекеттесу күш өлшемді болғанда немесе олардың салмағынан өлшемдестігі аз болғанда. Берілген шартқа сәйкес, әрбір бөлшектің өлшемі ережедегідей, 0,001-ден 1000 мкм шегінде жатады. 0,001 мкм шамасынан аз дисперсиялық фазаларды әдетте класстерлер деп, ал 1000 мкм және одан үлкендерін — гранула-лар деп атайды. Газдық фазада өлшенген броундық қозғалысқа қатысады, 1 мкм өлшемінен аз бөлшектерден тұратын ұнтақтар аэрозольдарды, шаң-тозаңды және түтіндерді тудырады.

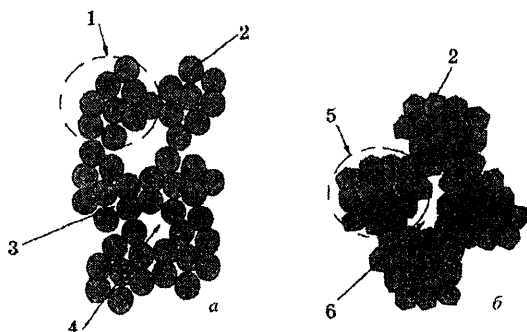
Бөлшек — қарапайым сепарациондық үдерістерде оңай бөлуге болмайтын ұнтақ бірлігі. Бөлшек бірнеше түйіршіктен тұруы мүмкін,



7-сурет. Агрегаттар мен бөлшектердің және когеренттік таралу аймақтарының қатынасы (КТА):
1 — агрегат; 2 — бөлшек; 3 — КТА

сондықтан «түйіршік» термині — «бөлшек» терминіне синоним емес (7-сурет).

Агломерат (агрегат) — неғұрлым үлкен қалыптасуға біріккен бірнеше бөлшектер. Агрегаттарды және агломераттарды олардың ішкі құрамы бойынша анықтайды. Агломераттарда бөлшек-аралық бос кеңістік болады (8-сурет, а), ал ол агрегаттарда (8-сурет, б) болмайды.



8-сурет. Агломератталған (а) және агрегатталған (б) ұнтақтың сұлбалық суреті: 1 — агломерат, 2 — бірінші бөлшегі, 3 — ішкі агломераттық қуыс, 4 — өзара агломераттық қуыс, 5 — агрегат, 6 — өзара агрегаттық тесік.

Көлем бойынша жіктеу

Дисперсиялық фазаның бөлінген беті және өлшемі бойынша дисперсиялық жүйелердің жіктелуі өндірістің және ғылымның әртүрлі салаларында кеңінен қолданылады.

Бұл жерде, бір ғана және сол материалдың көптеген анықталулары мен жіктеулерін тудыратын әртүрлі шарттар қолданылады.

Осылардың бірқатарын қарастырайық.

Бірінші жуықтауда дисперсиялық жүйені жуан және жіңішке (жоғарғы) дисперсиялы деп бөледі. Соңғысы сондай-ақ каллоидты-дисперсиялы немесе жай каллоидты жүйе деп аталады. Жуан дисперсиялық жүйеде бөлшектер 1 мкм және одан жоғары көлем береді, олардың бөлінген беті 1 м²/г-нан көп емес; ал каллоидты — 1 нм-ден 1 мкм-ге дейін бөлінген беті жүздеген м/г-ға жетуі мүмкін.

Өткен ғасырдың басында, бастапқы құрастыру кезінде, жоғары дәлдікті құралдар мен материалдарды зерттеуге құрылған, жіктелген дисперсиялық жүйелерді әртүрлі микроскоптармен өлшеу мүмкіншілігі ұсынылды. Сонымен қатар бөлшектер

олшемі 0,2 мкм-ге дейін — оптикалық микроскоппен анықталатын; өлшемі 0,2–0,02 мкм — ультрамикроскоппен зерттеуге болатын және өлшемі 0,02–0,05 мкм — «нөлмөлшерлі» бөлшектермен, ультрамикроскоппен анықталмайтын үш түрге бөлінді.

Каллоидты химияда келесі түрде жіктелген дисперсиялық жүйе қабылданған: молекулярлы дисперсиялы фазаның өлшемі 1 нм-ден аз, жоғары дисперсиялы 1–100 нм; орташа дисперсиялы 100 нм–10 мкм; жуан дисперсиялы 10 мкм-ден көп. Бұл жіктемеде орташа дисперсиялы жүйені микрогетерогенді деп атайды, ал жоғары дисперсиялы жүйені көбіне ультрамикродетерогенді деп атайды. Әр өнеркәсіптік салада ережеге сәйкес өзіндік атаулы жүктемелер қабылданған, шынында, олар бір-біріне өте жақын болуы мүмкін. Металлургияда қолданылатын ұнтақтардың дисперсия бойынша бөлшектерінің ең көп тараған түрі: ультражіңішке ұнтақ-бөлшек өлшемі 500 нм-ден кіші; өте жіңішке ұнтақ 500 нм–10 мкм; жіңішке ұнтақ 10–40 мкм; жуандығы орташа ұнтақ 40–150 мкм; жуан ұнтақ 150–500 мкм құрайды.

Коп тонналық партиямен шығарылатын ұнтақтың әр түрлері үшін басқа жіктеулер қабылданған. Сонымен, темір ұнтақтар үшін дисперсиялық әдетте төрт топпен сипатталады: жуан — 450 мкм-ден жоғары, орташасы — 160–450 мкм, ұсақтары — 160 мкм және өте кішілері 56 мкм-ден кіші. Нанометрмен өлшенетін ұнтақ өлшемі бұл жіктелулерде жоқ. Бұның себептерінің бірі: мұндай өлшемді темір ұнтақтары бұл уақытқа дейін өнеркәсіптік деңгейде шығарылмағандығында.

Плазмада синтезделген ұнтақтар үшін келесі жіктелулер қолданылады: наноөлшемді (нанокристалды, ультрадисперсиялы) — 1-н 30–50 нм, жоғары дисперсиялы (субмикроркристалды) 30–50-н 100–500 нм, микронды (ірі кристалды) 100–500 нм–10 мкм-ге дейін. Берілген жіктелулерде нанометрлік өлшемді ұнтақтар екі топқа бөлінеді, ал ірілері бір топқа топтастырылған. Бұл материалдың плазмалық жолмен алынатын түйіршікті метрикалық құрылымның ерекшеліктерімен байланысты болуы мүмкін.

Ғылымдық орталарда кейде басқаша жіктелулер қолданылады: 1–100 нм — ультрадисперсиялы ұнтақ; 100 нм–10 мкм — жіңішке дисперсиялы; 10–200 мкм орта дисперсиялы; 200–1000 мкм — жуандисперсиялы.

Барлық келтірілген жіктелулерде сызықтық өлшемдер бойынша топтарға болу шартты болып келеді, себебі метрикалық өлшеу сұлбасымен анықталады және көп жағдайларда материалдық сызық кішіреюшің сапалық және сандық қасиетінің өзгеруін көрсетпейді. Мысалы, бір жіктелуден бір топқа 1–500 нм-ге дейінгі ұнтақ

бөлшектері кіреді. Бірақ 5–500 нм өлшемді бөлшектердің қасиеттері әртүрлі екендігі анық.

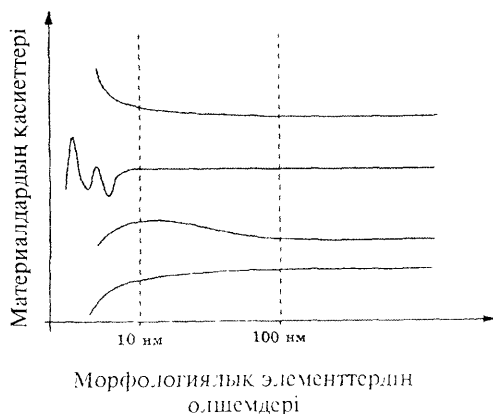
Қазіргі уақытта дисперсиялық жүйелердің, соның ішінде нанометрлік өлшемдер аймағында, физикалық негізделген жіктелулері жасалмаған. Нанометрлік жүйеде морфологиялық элемент өлшемі 100 нм-ден кіші деген түсінік кең таралған. Бұл дисперсиялық жүйе топтарын наноұнтақтар, наноөлшемді орта, нанокристалдар деп атайды.

Бірақ физикалық көзқараспен қарағанда, дисперсиялық жүйені наноөлшемді топқа материалдардың бойлық өлшемдерінің кішірею қасиетіне сүйеніп жатқызуға болады. Бұл наножолында өте кіші өлшемдермен сипатталатын орталар мен материалдар бірнеше немесе бір фундаменталдық, физикалық қасиеттері: магниттік қасиеттері, фондық спектр аномалиясы және жылулық кеңеюінің өзгеруі, спинодальдық түсу ерекшеліктері, фазалардың бар болу шекарасының өзгеруі және т.б.

Басқаша айтқанда, егер заттағы морфологиялық элементтердің шамасы сәйкес келсе не болмаса ұзындық өлшемі бар қандайда бір физикалық параметрлерден аз болса, онда сәйкес қасиеттердің өзгеруі материалдық наножүйелерге жататындығын анықтайды. Көбінесе мұндай әсерлер дисперсиялық фазаның 100 нм-ден аз өлшемі кезінде пайда болады, және оның өлшемі 10 нм-ден аз болса, неғұрлым анық бақыланады.

9-суретте наноматериалдың қасиеті оның өлшемдерінің азаюы кезінде үлкеюі мүмкін екендігі сұлбалық түрде көрсетілген, 10–100 нм морфологиялық элементтер өлшемдері азайып, экстремалды немесе осцилляторлі тәуелділікке ие болуы мүмкін. Өлшемнен басталатын өзгерістері әрбір қасиет үшін жеке болады.

Соңғы кездері 1–10 нм өлшемдегі объектілерді **нанобөлшектер** деп атайды. Нанобөлшектердің бар болуының төменгі өлшемдік шекарасы айқын емес. Ол кристалдық фазадан квазимолекулярлық фазаға отуымен немесе бесінші реттік симмет-

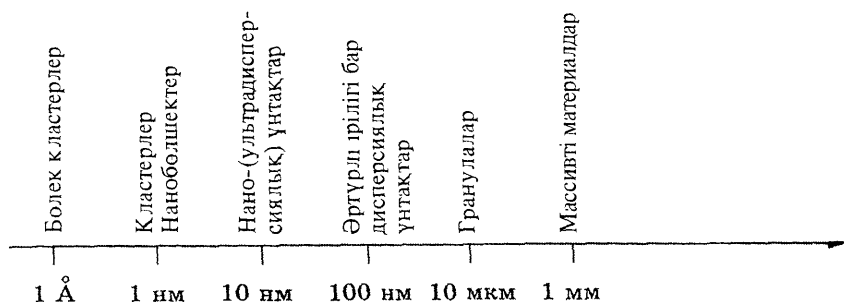


9-сурет Материалдың физикалық қасиеттерінің, оның морфологиялық элементтерінің өлшемдерінің азаюы кезінде өзгеру нұсқаларының сұлбалық көрінісі.

рияға ие икосаэдрикалық құрылыммен анықталады. Өте кіші қалыптасуларды кластерлер деп атау қабылданған.

Кластерлер (ағылшын тілі «Cluster», әріп-бума, жинақтама, топ-тасу) – жақын орналасқан, бір-бірімен тығыз байланысқан атомдар, молекулалар, иондар топтары.

Нанобөлшектердің жоғарғы өлшемдік шекарасы беттік және ішкі атомдар санының қатынасымен анықталады. Жеке жағдайда, химияда объектіні нанобөлшектерге жатқызудың шарты рейнде (мысалы, ультрадисперлік ортаға қолданылмайтын) беттік және көлемдік атомдардың сандық теңдігі алынады. Формаларға байланысты бұл шарттар 10–10 атомға сәйкес келеді.



10-сурет Дисперсиялық материалдардың дисперсиялы фаза өлшемдері бойынша жіктелуі.

Жоғарыда айтылғандарды қорытындылай келе, сызық бойымен қозғалғанда жекелеген атомдан массивті жағдайға дейін дисперсиялық жүйе бірнеше жағдай аралықтарынан өтеді – кластерлер, нанобөлшек және нано немесе ультрадисперсиялық орталықтары (10-сурет).

Осы бөлімді қорытындылай келе, тағы бір сұраққа тоқтала кету керек.

Сонымен қатар бірнеше түсініктер бөлініп шығады, олар – нанокристалдар және наноұнтақтар құрылымы бар массивті қатты заттар. Соңғы жағдайда материалдар сол немесе басқа, әдетте физикалық әсер етуі мен наноөлшемдер аймағы құрылады, олар басқа құрылымның қабаттары немесе басқа құраммен бөлінуі мүмкін.

Нанокристалды материалдар деп (нанокұрылымды, нанофаза-лы, нанокомпозитті) олардың құрылымдық негізін құрайтын кристаллиттердің немесе өлшемдері 100 нм-ден аспайтын материалдарды айтуға болады.

Нанокристалды материалдар дисперсиялық жүйенің анықтауына түспейді, себебі оларда дисперсиялық орта мен дисперсия-

лық фаза жоқ. Шын мәнінде, дисперсиялық орта мен дисперсиялық құрылымы бар массивті материалдардың арасында көп ұқсастық бар.

Наноұнтақтар мен нанокристалды құрылымы бар массивті қатты затты ұсақ екі бөлшектен құралған ансамбль ретінде елестетуге болады. Бірінші жағдайда, олар бір-бірінен оқшауланған немесе өзара өлсіз әрекет етеді, ал екінші жағдайда қатаң байланыстар түзеді. Бірақ екі наноматериалдарда олардың ерекше қасиеті морфологиялық құраушыларының кішкентай өлшемдерімен анықталады.

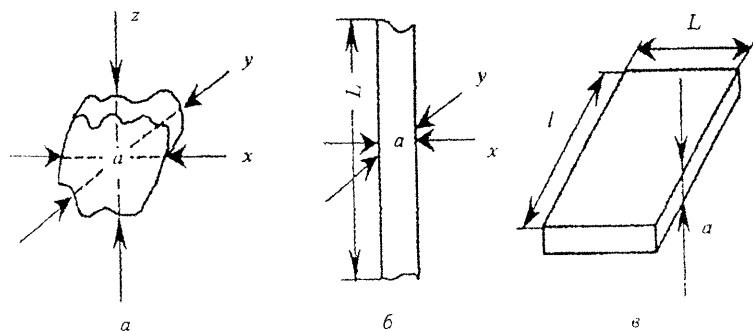
Өлшем бойынша жіктеу

Нақты жүйелерде дисперсиялық фазалар әртүрлі пішінге ие: бұл сфералар, инелер, цилиндрлер, бірдей емес қалыптасулар. Одан басқа, дисперсиялық фазаны қабықтар, пленкалар, мембраналар, жіптер, капиларлар, әртүрлі талшықтар, тесіктер құрауы мүмкін. Осымен байланысты, өлшем бойынша дисперсиялық жүйенің жіктелуі геометрияға немесе дисперсиялық фазаның өлшемдерінің өзгеше өлшем санына негізделеді.

Өзгеше өлшеміне — дисперсиялықты анықтайтын өлшемдерді жатқызуға болады. *Дисперсия* — дисперсиялық фаза бөлшектерінің өлшеміне кері шама.

Үш өлшемді денелер дисперсиясы және сипаттамалық өлшемдер үш өлшемді өзара перпендикуляр бағыттарда анықталады (11-сурет, а). Заманауи жіктелу бойынша нөлдік дисперсиялық жүйелерге нано (ультрадисперсиялық) ұнтақтар мен нанобөлшектер жатады.

Екі өлшемді денелердің дисперсиясы екі өлшеммен сипатталады, олар өзара перпендикуляр екі бағытпен анықталады (11-сурет, б), ал үшінші өлшем L дисперсиялыққа әсер етпейді. Екі өлшемді жүйе макроұзындығы бар талшықтардан, жіптерден, капиларлардан тұрады, ал қалған екі өлшемі нанометрмен өлшенеді.



11-сурет Нөлдік өлшем (а), екілік өлшем (б) және бірөлшемдік дисперсиялық фаза.

Бір өлшемді денелер жағдайында тек қана бір өлшем дисперсиялықты анықтайды (11-сурет, в). Бір өлшемді материалдарға қалыңдығы нанометрмен өлшенетін пленкалар, мембраналар, қабықтар жатады, ал қалған екі өлшем макроскопиялық өлшемдерге ие.

Үш өлшемді наножүйеге көлемдік наноматериалдар жатады.

1.4. Наноматериалдардың физика-механикалық қасиеттері

Нанокұрылымдық материалдар өзіндік құрылымына байланысты ерекше қасиетке ие, яғни келесі факторлармен түсіндіріледі:

а) наножүйелердің термодинамикалық жағдайының өзгеруімен (жүйенің жағдайын анықтайтын белсенді термодинамикалық ауыспалы нанобөлшектің өлшемі болып табылады);

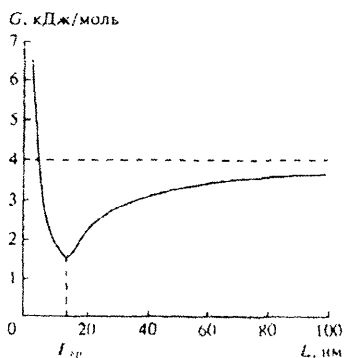
б) құрылымдық элементтердің өлшемдерінің азаюымен бірге кванттық-өлшемді әсерлердің пайда болуымен.

Осы факторларды қарастырайық:

а) нанобөлшектердің өлшемдері кішкентай болғандықтан, жоғары беттік энергияға ие болады. Нәтижесінде олар жоғары физика-химиялық белсенділік танытады. Бөлшектердің өлшемдерін температураның эквиваленті ретінде қарастыруға болады, сонда Гиббстің потенциалы салмақты фазалардың стандарттық мағыналарынан айырмашылықта болады [7].

$G = f(L)$ дегеніміз, $L_{кр}$ минимумы бар болғандықтан, яғни $L < L_{кр}$ интервалында кристаллиттердің өсуі термодинамикалық жағынан пайдасыз болып табылады (12-сурет),

б) квантты-механикалық құбылыстың пайда болуы, үзіліссіз электрондық құрылыстың валенттік аймақтағы дискреттік электрондық құрылысына өтуіне байланысты. Бұл Де-бройл толқынының ұзындығымен салыстырмалы болатын бір немесе бірнеше координаттық бағыттағы өлшемдердің шектелуінен болады. Кванттық механика-



12-сурет. Кристаллиттердің өлшемдерінен (L) орташа мөлшері 5% құрайтын бинарлық нанокұрылымдық корытпағағы Гиббстің бос энергиясының өзгеруі. Қарапайым кристалл үшін $G=4$ кДж/моль [91].

каның көзқарасы бойынша, электрон толқындық функциясымен сипатталатын толқын түрінде көрсетілуі мүмкін. Қатты денелі наноөлшемді құрылымдарда осы толқынның таралуы кванттық шектеулерімен байланысты болып келеді, интерференция және потенциалдық барьер арқылы тунелдеу эффектілерімен бақыланып отырады.

Толқындық функция электронның жазықтықтағы мүмкіндік және статикалық сипаттамасын береді. Электрон L өлшемді қатты дененің құрылымына ене отырып, ең болмағанда қозғалыстың бір бағытында шектеулі болып келеді. Бұл импульстің және сәйкесінше кинетикалық энергияның ұлғаюына әкеледі. Осындай құбылыс *кванттық шектеу* деп аталады, ол қамалған электронның ең аз энергиясының ұлғаюымен және энергетикалық деңгейлердің қосымша квантталуымен жүреді. Сәйкесінше, наноөлшемді құрылымның электронды қасиеттері материалдардың көлемді қасиеттерімен ерекшеленеді. Наноматериалдарда белгілі бір уақыттан бастап *өлшемдік эффектiсi* пайда болады, яғни қасиеттер нанобөлшектердің өлшеміне тәуелді [1–3].

Наноматериалдар қасиеттеріндегі өлшемді эффектiнiң көрiнiсiн қарастырайық:

Фазалық өзгеріс температурасы елеулі дәрежеде беттік энергиямен анықталады.

Беттік энергиясы аз болып және тым тығыз қапталған орамасы бар болған жағдайда фазалардың пайда болуы өте қолайлы болып келеді, мысалы, бөлшектердің өлшемдері азайған кезде, онша тығыз емес КЖТ құрылымынан КЖТ құрылысына өтеді. Жоғары беттік энергия түйірдің кішкентай өлшемімен біріге отырып, түйір көлемінде сығушы кернеулерді тудырады, ол нанокристалдық материалдарда фазалық тепе-теңдікті сырғытады.

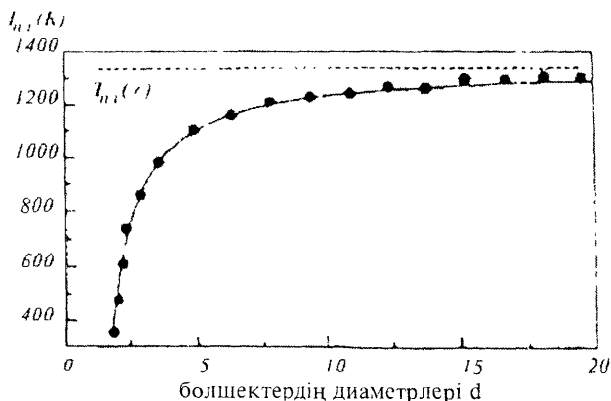
Кейбір металдар қатары үшін (Al, Ag, Au, Gd және т.б.) нано-бөлшектер диаметрлерінің төмендеуі кезінде тор параметрлерінің төмендеуі байқалады. Атомаралық қашықтықтың мөлшері бөлшек өлшемінің төмендеуіне байланысты үздіксіз кішірейеді және 1 нм өлшемді бөлшектер үшін ықшам металл мөлшерінің 90%-ын құрайды.

Кіші бөлшектердің көлемді заттармен салыстырғандағы тор параметрлерінің кішіреюінің ең ықтималды себептері — беттік атомдардың атомаралық байланыстарының қалпына келе алмауында және осының нәтижесінде, бөлшек бетіне жақын аралықтағы атомдық жазықтықтар аралықтарының қысқаруымен ерекшеленеді.

Бөлшек өлшеміне байланысты *балқу температурасының* өзгерісі елеулі болады. Металдарда $T_{\text{балқу}}$ бірнеше жүздеген градусқа төмендеуі мүмкін. Мысалы, алтынның бөлшек өлшемі 2 нм-ге жеткенде, 1340 К-нен 1000 К-ге өзгереді (13-сурет).

2-кесте. Олшемді эффектiнiң пайда болуы

Қасиеттерi мен күйiнiң өзгеруi	Құрылымдық элемент өлшемiнiң азаюына байланысты өзгеру сипаттамасы
Фазалық өзгерiс	Балқыту температурасы мен фазалық өзгерiс температурасының томендеуi
Кинетикалық қасиеттерi	Жылу өткiзгiштiктiң томендеуi, жылу сыйымдылық-тын жоғарылауы, диффузия коэффициентiнiң аномальдi жоғарғы мөндерi
Электрлiк қасиеттерi	Электрқарсыластықтың жоғарылауы, диэлектрлiк өтiмдiлiктiң осуi
Магниттiк қасиеттерi	Коэрцитивтiк күштiң, магниттiк қарсыласуының жоғарылауы, асамагнетизмнiң пайда болуы
Механикалық қасиеттерi	Аққыштық шегiнiң, қаттылықтың, қирау тұтқырлығының, тозуға тұрақтылықтың жоғарылауы, жоғары температуралардағы аса жоғары пластикалық қасиеттiң көрiнуi



13-сурет Болшектердiң өлшеменi байланысты алтынның балқу температурасының тәуелдiлiгi: нүктелер – эксперименталдық мәлiметтер; тұтас сызық – есептелген мәлiметтер [19].

Балқу температурасының металл болшектерiнiң өлшеменi тәуелдiлiгi мыналармен түсiндiрiледi:

а) термодинамикалық түсiнiктермен, ол қатты күйден сұйық күйге өту үдерiсi кезiнде наноболшектер бетiнде қатты ядро тұсында шексiз кiшкентай сұйық қабат пайда болады. Ол беттiк керiлiстермен байланысты,

б) қатты бөлшектер айналасындағы сұйық қабатта атомдар тербелісімен.

Кинетикалық қасиеттер — диффузиялық қозғалғыштық, жылу өткізгіштік — осылардың бәрі құрылымдық элемент өлшеміне байланысты болып келеді.

Көптеген металдар үшін (Pd, Cu, Ni, Ag және т.б.) нанокұрылымды күйде жылу сыйымдылықтың артуы және термиялық кеңею коэффициенттерінің артуы, жылу өткізгіштігінің, температура өткізгіштігінің төмендеуі байқалады.

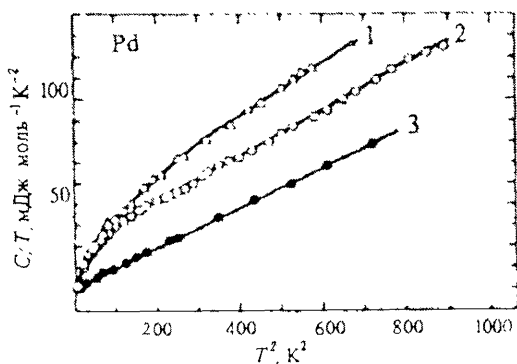
Нанокұрылымды металдардың жылу сыйымдылығының артуы түйір шекаралық фазаның үлесімен түсіндіріледі, ол кішірейтілген Дебай температурасы мен ірі түйірлі материалдармен салыстырғанда, жоғарылатылған жылу сыйымдылыққа ие.

Наноматериалдарда шектік диффузия мен озіндік диффузия коэффициенттерінің мәні шұғыл артады, шамамен 3 деңгейге және одан да жоғары.

Pd, Cu, Ni, Fe және әртүрлі қорытпалар нанокристалдарының түйір өлшемінің төмендеуі кезінде салыстырмалы электроқарсыластығының елеулі артуы байқалған. Нанокристалдарда электроқарсыластығының артуының негізгі себебі — түйір шекараларындағы электрондар таралуының артуы.

Өлшемді-тәуелді сипаттамалар диэлектриктер мен магнетиктерде көрінеді [7]. Қасиеттердің өлшемдік тәуелділігі коэрцитивті күш, қалдық магниттелгендік, магниттік қарсыласу сияқты қасиеттерде байқалады. Нанокластерлердің арнайы өлшемдері кезінде (1–10 нм) асамагниттілік атты құбылыс орын алады.

Механикалық қасиеттер де элемент құрылымының өлшеміне тәуелді. Мысалы, беріктік шегі, көптеген ұсақ түйіршікті құрылымды металдардың (Pd, Cu, Ag, Ni және т.б.) қаттылығы анағұрлым жоғары (14-сурет). Критикалық өлшемге дейін түйіршіктердің өлшемінің кішірейгені, қаттылық пен беріктіктің жоғарылауы барлық кристалдарға тән.



14-сурет Диаметрі 3,0 нм (1) және 6,6 нм (2) массивті палладий (3) Pd нанобөлшектерінің жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі [11]

Бұл Холл-Петчтің $\sigma_T = \sigma_T^0 + kd^{-1/2}$ теңдеуінен шығады:

мұнда σ_T^0 — аққыштық шегі;

σ_T^0 — монокристалдың аққыштық шегі;

k — өлшемдік коэффициенті;

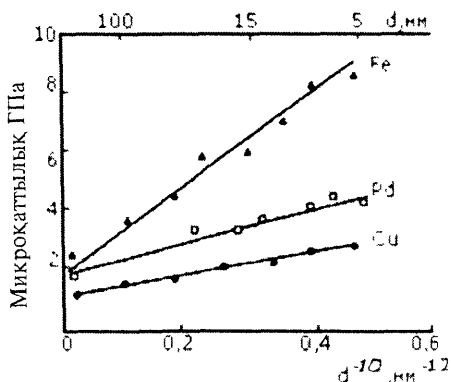
d — түйіршіктің орташа диаметрі.

Бұл қатынас d 1 мкм өлшеміне дейін болғанда нақты. σ_T мәні кристалдар үшін $d < 100$ нм-мен 2–3 есе жоғары.

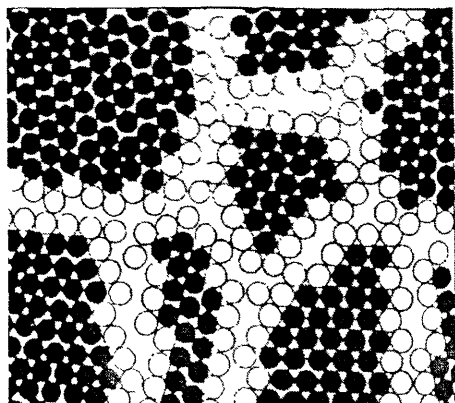
Металдар мен керамикалық материалдардың қаттылығы түйіршік өлшемінің нанофазалы аймаққа отуіне қарай жоғарылайды. Ультрадисперсті ұнтақтарды тығыздаумен алынған түйіршіктердің өлшемдері 5 нм болатын нанофазды Pd, Cu, Fe-дардың қаттылығы, қарапайым түйіршіктердің өлшемдеріне қарағанда (15-сурет) 2–5 есе жоғары болып келеді.

Наноматериалдардың механикалық қасиеттерінің өзгеруінде басты рөлді түйіршік шекаралары атқарады. Шекаралардың атомдық құрылымы қарапайым емес және көптеген параметрлерге тәуелді: атомаралық байланыс түріне, көршілес кристалдардың өзара орналасуына және т.б. Фазааралық шекаралардың атомдық тығыздығы, бір-біріне біршама ретсіз бағытталған неше түрлі нанокристаллиттердің құрылымдарының сәйкес емес тігінен, 20–40%-дан аз болып келеді.

Нанокристалдық материалды құрайтын кристаллиттер кездейсоқ құралған-



15-сурет. Металдардың микрокаттылығына түйіршік өлшемдерінің әсері (d) [23]

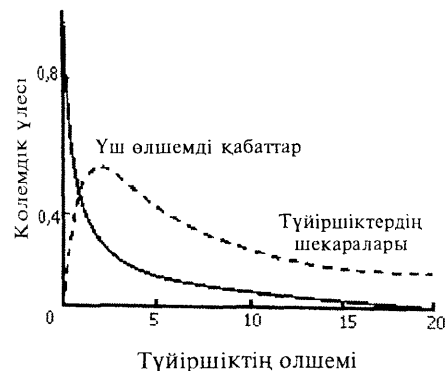


16-сурет Нанокұрылымды материалдың екіөлшемдік моделі [1]

Қара дөңгелек түріндегі — әртүрлі бейімделген нанокристаллиттер, ақшылдау дөңгелектер — фазааралық шекаралар.

дыктан, әртүрлі күйде болатын ондай шекаралар 10^{19} см^{-3} болуы мүмкін [1] (16-сурет).

Түйір өлшемі 5 нм-ге жуық болғанда, түйіраралық және түйірішілік құраушылардың көлемдік үлесі тең болады. Түйір өлшемінің 2 нм-ге кішіреюі кезінде түйіраралық заттың көлемдік үлесі 80–90%-ды құрайды. Бұл жағдайда түйіраралық немесе фазааралық шекаралардың құрылымы кристалдағы атомдардың орналасу құрылымынан айтарлықтай ерекшеленеді.



17-сурет. Түйіршіктердің өлшемдеріне байланысты түйіршік шекараларының көлемдік үлесі мен үш еселік түйістердің төуелділігі (түйіршіктің шекарасының қалыңдығы 1 нм болғанда) [23].

Наноматериалдардың механикалық қасиеттерін анықтайтын маңызды фактор ішкі кернеу болып табылады. Олар түйіршік шекараларының жоғарғы жақын орналасу саны мен түйіршіктердің үш еселік тоғысуы әсерінен наноматериалдарда кездеседі. Кристалдық торда атомаралық қашықтықтың өзгеруі, наноматериалдар түйіршіктерінің өлшемінің азаюы мен координация санының төмендеуі байқалған [15, 25].

Сонымен, наноматериалдар қасиеттерінің жалпы сипаттамалары:

- Наноқұрылымның қасиеттері олардың өлшемдері мен құрылысына айтарлықтай байланысты болып келеді.
- Іс жүзінде барлық наноқұрылымдар жоғары реакцияға түсу қабілетіне ие.
- Наноқұрылымдар өзіндік жиналу қабілетіне ие күрделі құрылымдар құруы мүмкін
- Құрылым беті мен құрылым тереңдігінде орналасатын атомдардың қасиеттері әртүрлі болады.

1.5. Наноматериалдар мен нанотехнологиялардың пайдаланылу аймағы

Қазіргі кезде нанотехнологиялар мыналарды дайындауға пайдаланылады

- беріктігі жоғары материалдарды дайындауда;
- жаңа дәуірдің микроэлектроникадағы жұқа қабықты кешендері мен оптоэлектроникасында;
- магнитті жұмсақ және магнитті қатты материалдарда;
- химиялық және мұнайлы химиялық өндірістегі нанокеуікті материалдарда (катализаторлар, адсорбенттер, сүзгілер және сепараторлар);
- интегралданған микроэлектромеханикалық қондырғыларда;
- жанбайтын нанокөміртерде;
- электрлік аккумуляторлар мен басқа да түрленуші энергияларында;
- биоүйлесімді трансплантацияға арналған ұлпаларда;
- емдік дәрі-дәрмектер дайындауда қолданылады.

Мысалы, соққылы динамикалық әсерлер жағдайындағы перспективті материал ретінде, әсіресе сауыт және бронезиелеттер үшін көміртекті наноталшықтармен, фуллерендермен арматураланған композиттерде.

Кейде бұйымдар сенімді функционалды жұмыс істеу үшін олардың бет қабаттарын, су және май итеру қасиеттерімен қамтамасыз ету қажет болады. Мұндай бұйымдар: автомобиль шынылары, ұшақ пен кемелерді шынылау, қорғаныс кестемдері, сұйықтықты сақтауға арналған резервуарлардың қабырғалары, құрылыс конструкциясы және т.б. болып табылады. Осындай мақсаттарда полимерлік байланыстырушысы бар 20–50 нм құрайтын титан тоғының нанобөлшектері негізінде жабындылар өңделіп шығарылған. Мұндай жабынды бет қабаты сумен, өсімдік майларымен, спирттік ерітінділермен сулануды төмендетеді [7].

Соңғы өңдеу сатыларында тегістеуші және жылтырататын материал ретінде жартылай өткізгіштер мен диэлектриктерлі карбиді бар металл ұнтақтарын қолданады. Нанотүйіршікті аспаптық қорытпалар қарапайым қорытпаларға қарағанда әлдеқайда тұрақты болып келеді.

Қазіргі кезде әртүрлі композиттердің компоненттері ретінде наноматериалдарды қолдану маңызды және келешекті болып табылады. Болат пен қорытпалар өндірісіндегі ұнтақ металлургия әдісімен қарапайым ұнтақтарға наноұнтақтарды қосу арқылы бұйымдардың кеуектілігін азайтып механикалық қасиеттерін жоғарылатуға болады. Алюминий мен титан наноқұрылымды қорытпаларында аса созымдылық эффектісінің пайда болуы күрделі пішіндес бұйымдарды дайындау кезінде және әртүрлі қатты материалдарды дәнекерлеу үшін жалғау қабаттары ретінде қолдануға өте пайдалы. Наноұнтақтардың үлкен меншікті бет қабаттары ($5 \times 10^7 \text{ м}^2$) химиялық өндірісте катализатор ретінде қолдануды ықтимал етеді.

Тек алмастың қаттылығынан төмен болатын, қалыңдығы 1 мкм аса қатты беттердің құрамдары мен қондыру технологиялары жасалып шығарылды. Сонымен, кескіш құралдың тозуға төзімділігі, отқа және коррозияға тұрақтылығы арта түседі. Осы аймақта полинанокристалдық алмастар мен алмасқа ұқсас жабындылар, сонымен қатар фуллерен мен фулериттер негізіндегі аса қатты заттар қолданылады (легіріленген фуллерендер, мысалы, Fe_xC_{60} қабықшалар).

Өте жоғары немесе ультражоғары қаттылығы (70 ГПа) болатын текшелік BN , C_3N_4 , TiC , TiN , Ti(Al,N) негіздегі күрделі құрамы бар нанокұрылымды көп қабаттар сырғу үйкелісі, соққы үйкелісі жағдайларында жақсы қолданылады. Көміртек пен көміртек нитридінен, сонымен қатар TiC , TiN және TiCN тұратын аморфты және нанокұрылымды қабықшалардың жақсы трибологиялық қасиеттері болады.

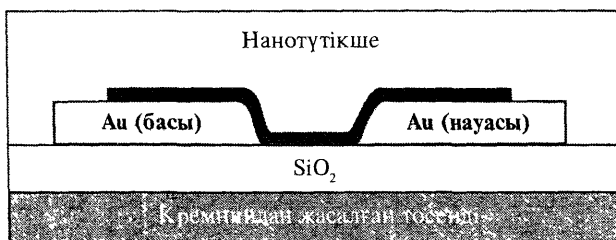
Ғарыштық техникада өздігінен жағылатын жабындылар ретінде TiB_2 - MoS_2 негізінен тұратын көпфазалы нанокұрылымды жабындылар ұсынылады, олардың қаттылығы 20 ГПа және сырғу үйкеліс коэффициенті 0,05 болып келеді. Үйкеліс беттерін қалпына келтіру үшін металды наноұнтақтарды мотор майларына да қосады.

Қазіргі кезде АҚШ және басқа да елдерде наноматериалдарды ВЧ жұту жүйелері мен рентгендік сәулеленуде қолданады. Термоядролық техникада лазер-термоядролық синтездеуге арналған ультрадисперсті бериллийден жасалған нысаналары қолданылады. Ультрадисперсті қорғасын толтырғыш қосындылары бар резеңкеден немесе жасанды материалдан жасалған қолғап, алжапқыш және басқа да қорғаныс киімдерінің қорғау деңгейі әдеттегі киімдерге қарағанда төрт есе жеңіл болып келеді. «Стелс» технологиясымен пайда болған, ультрадисперсті ұнтақтар, ұшақтардағы радиожұтқыш жабындылардың құрамында, сонымен қатар перспективті жарылғыш заттар түрінде жандырғыш қоспаларда қолданылады.

Ғалымдар бір қабатты және көп қабатты көміртек нанотүтікшелерді өсіруді үйренді. Нанотехнологтер метал өткізгіштігі болатын нанометрлі диаметрі бар, сонымен қатар рұқсат берілмеген зонасы болатын сымдарды да ала алады. Осындай екі нанотүтікшелерді қосу арқасында диод пайда болады, ал тотыққан кремний пластина бетінде жататын түтікше жорық транзистор арнасын туғызады. Осындай наноэлектронды құрылғылар әлдеқашан пайда болып, өздерінің жұмыс қабілеттерін көрсетуде. Ішкі диаметрі бақыланатын нанотүтікшелер, селективті және газоткізгіш қасиеттері жоғары болып келетін идеалды молекулярлық сүзгілерде қолданылады. Сонымен қатар нанотүтікшелер сенсор, жоғары

рұқсаты бар дисплей экран элементтерінде қолданылуы мүмкін. Америкалық ғалымдар көміртекті түтікшелердің негізінде аталмыш «наносауыт» жасап шығаруға жақын қалды.

Темірмен, сонымен қатар интерметаллидті самариймен, Sm_xCo_y кобальтпен тозандатылған көміртекті нанотүтікшелер магнитті сиялар мен тонерлерде қолданылады. Қиын балқитын металдармен (TaC , NbC , MoC) толтырылған көміртекті нанотүтікшелер асаөткізгіштер ретінде қолданылуы мүмкін. Әртүрлі хиральді болып келетін көміртекті нанотүтікшелердің қоспаларынан нанодиодты құрастыруға болады, ал тотыққан кремний пластина бетінде жататын түтікше — далалық транзистор арнасын құрастырады (18-сурет).



18-сурет. Диаметрі 1,6 болатын нанотүтікше негізіндегі далалық транзистордың кестесі [85].

Көміртекті наноталшықтар арнайы ату жарақтарында, жаудың энергия жүйесін істен шығаруда қолданылады («графитті бомба»).

Нанотехнологияны қолдану аясындағы маңызды бір сала компьютерлік техника болып табылады. Нанотехнологиялар, микропроцессорлардың, сақтау құрылғысы элементтерінің өлшемдерін кішірейтуге мүмкіндік береді: кванттық шектеуге дейін, яғни ұсақ материя мен энергияның шегіне дейін — бір электрон, бір энергияның кванты болғанға дейін.

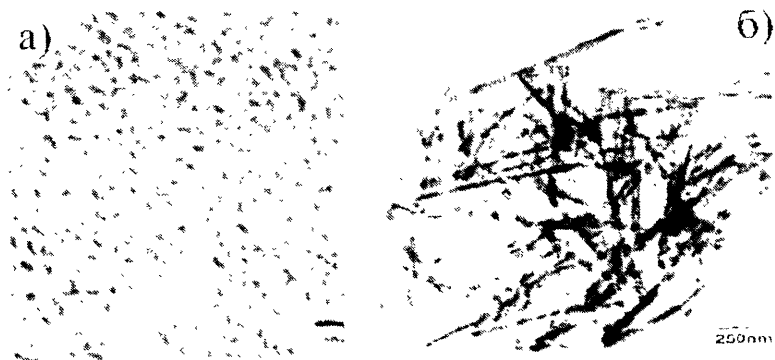
Осы жағдай жұмыстың жылдамдығын бір терагерцке дейін ТГц (секундына 1012 операция) ал ақпараттын тығыздығын 103 Тбит/см² шамасында, қамтамасыз етеді, энерготұтыну бірқатар төмен болып келеді, бұл — бүгінгі күндердің жетістіктерінің бірі. Осындай қолға тағатын сағаттың көлеміне сай болатын қатты дискідегі жазу тығыздығы көлеміне ұлттық деңгейдегі үлкен кітапхана жайғаса алады немесе бүкіл Жер бетіндегі тұрғындардың суреттері, саусақтардың таңбалары, медициналық карталары және өмірбаяндары туралы ақпараттар сыйып кетеді.

Кейбір наноматериалдардың магниттік қасиеттерінің кешендері (темір халькогенид қабаттарымен бірге) жазба құрылғыларда қолдануға өте қолайлы келеді. Жазық беті бар және бет қабаты күрделі пішіндес магниттік қорытпалардан жасалған қабықша наноматериалдары магнитофондардың видеобастарында қолданылады, олар қызметтік жұмыстары бойынша дәстүрлі материалдардарға қарағанда әлдеқайда артық болып келеді. Наноқұрылымды никелді жұқалтыр (фольга) және магнитті жұмсақ «Файнмет» деген наноқорытпа жасалып шықты.

Кейбір наноматериалдардың коэрцитивті күштерінің жоғары мәндері болғандықтан оларды тұрақты магниттер ретінде қолдануға бейім етеді.

Асаөткізгіштердің құрамына наноұнтақтарды қосу арқылы олардың кейбір көрсеткіштерін жақсартуға болады: асаөткізгіш күйге отудің температурасын және қосымша пиннинг орталардың пайда болуына байланысты токтың критикалық тығыздығын.

Түйіршіктердің өлшемдері 2 нм болатын Ti-C-V қабықшалары резистор ретінде оптималды электрфизикалық қасиеттерге ие болады жоғары термиялық тұрақтылығы болған кезде, әдеттегі көлемді үлгілермен салыстырғанда. Наносымдардан тұратын «кілем» тәріздес реттелген құрылымдар, сенсор ретінде немесе рұксаты жоғары болатын экран элементтері ретінде қолданылуы мүмкін. Тығыздығы жоғары болып келетін мәліметтерді жазатын құрылғыларға, сонымен қатар кванттық магнитті дискілерге арналып алюминий тотығынан кеуекті төсемеге электролиттік тұндыру арқылы алынатын диаметрі 50 нм болатын $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$ қорытпаларынан наносымдары өңделіп шыққан (19-сурет).



19-сурет Диаметрі 50 нм болатын $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$ қорытпаларынан жасалған наносымдары.

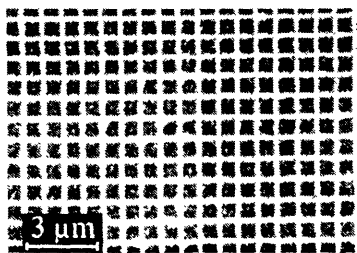
а) наносымдары бар төсемнің үстінен қараған кезі (РЭМ),
б) сымдардың түрі (ПЭМ) [47]

Жартылай өткізгіш аймағындағы, оптикалық және фотоэлектроникалық бұйымдарды дайындау үшін фуллерендер мен наноматериалдар перспективті материалдар болып табылады.

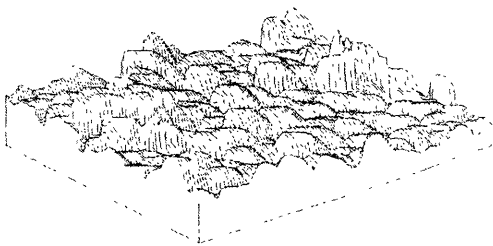
Белгілі оптикалық қасиеттері болатын нанокұрылымдарды алу үшін композикті фуллеренді C_{60} -CdTe пленкалары (құрамында CdTe 15...20% қолданады (20-сурет).

Жартылай өткізгіш, оптикалық және фотоэлектрлік техника аймағындағы бұйымдарды жасауға арналған перспективті материалдар ол ретінде фуллерендер және наноматериалдар негіз болып табылады.

Ион-атомдық тұндыру әдісі негізіндегі нанотехнологиялар арқылы электрондық және оптикалық нанокөмбіріктірілген бұйымдар үшін термодинамикалық араласпайтын элементтерден «жабынды-өтпелі қабат-төсенді» алуға болады. Олар жоғары адгезиясымен және сыртқы термиялық, механикалық әсерлерге тұрақты болуымен ерекшеленеді. Мысалы, кремний төсендісінде беттік құрылымы атомдық-тегіс сфералық сегменттер түрінде болатын алтынның қабықшасы (21-сурет) [35, 49].



20-сурет. Мерзімі 780 нм және CdTe 15% болатын нанокұрылымды композиктің торлы құрылымы [49]



21-сурет Олшемі 3600×3600 А болатын кремний төсендісіндегі алтын жабынды аймақтың ион-атомдық тұндыру әдісімен алынған үшелік бейне [36]

Нанотехнологияның медицина саласында да қолданылуы өте кең. Ғалымдардың осы саладағы қызықты жетістіктерінің бірі көміртекті нанотүтікше арқасында зақымдалған жүйке талшығын қалпына келтіру технологиясы болып табылады. Эксперименттер көрсеткендей, зақымдалған ми бөліктеріне бағаналық жасушалар ерітіндісіндегі нанотүтікшеден тұратын арнайы матрицаны имплантациялағаннан кейін сегіз аптадан соң, жүйке ұлпасы қалпына келгенін ғалымдар анықтады. Бірақ нанотүтікшелерді бағаналық жасушасыз қолдану осындай нәтижеге келтірген жоқ.

Нанокұрылымдарды асқынған жүрек ауруларын қалпына келтіру терапиясында да қолдануға болады. Осылай, тышқанның инфаркт миокардасынан кейінгі қан тамырларына енгізген нанобөлшектер жүрек-тамыр жұмысын қалпына келтірді. Әдістің ұстанымына сәйкес, өздігінен жиналатын полимерлі нанобөлшектер тамырларды қалпына келтірудің табиғи механизмін іске қосуға көмектеседі. Нанобөлшектердің негізінде қатерлі ісік жасушаларын жою технологиясы жүзеге асты [7].

Бақылау сұрақтары:

1. Наноматериал деген не?
2. Нанотехнология деген не?
3. Наноматериалдарды қандай топтарға бөледі?
4. Наноматериалдардың қандай құрылым түрлерін білесіз?
5. Наноматериалдардың көлем мен өлшем бойынша қандай жіктеулері бар?
6. Наноматериалдардың қасиеттері қандай мәселеге байланысты болады?
7. Нанокұрылымдық материалдардың физика-механикалық қасиеттері қандай?
8. Наноматериалдар мен нанотехнологияларды пайдаланудың қандай аймақтары бар?
9. Көміртекті нанотүтікше деген не және олардың қандай түрлері болады?
10. Көміртекті нанотүтікшелер қандай әдістермен алынады?
11. Нанотүтікшелерді қай салада қолдану мүмкіндіктері бар?
12. Наноматериалдар мен нанотехнологиялар қай жерлерде қолданылады?

2. НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫ

Қазіргі кезде наноматериалдардың құрамы мен қасиеттерінің әртүрлілігіне қарай оларды алу әдістері мен тәсілдері өте көп зерттелген.

Жоғары дисперсиялық құрылымдардың пайда болуы — фазалық өзгерістер, химиялық әрекеттесу, рекристалдану, аморфталу, жоғары механикалық жүктемелер, биологиялық синтез сияқты үдерістер кезінде іске асады.

Наноматериалдардың қалыптасуы заттың тепе-теңдік жағдайларының шарттарынан ауытқу болған жағдайда өтеді. Осы мәселе көбінесе күрделі прецизиондық түрде жабдықталған арнайы талаптарды қажет етеді. Наноматериалдарды алу әдістерін құрастыру үшін келесі шарттардың орындалуы талап етіледі [55]:

- бақыланып отырған құрам мен келтірілетін қасиеттерді қамтамасыз ету;
- наноматериалдардың уақытша тұрақтылығын қамтамасыз ету қажет, яғни дайындалу кезінде бөлшектерді бет қабаттарының өздігінен тотығуынан қорғау;
- жоғары өнімділік пен үнемділікке кепілдік беру;
- наноматериалдардың керекті өлшемін алуды қамтамасыз ету қажет.

Қазіргі кезде осы берілген талаптарға толық сай болатын әдістер қолданыста жоқ. Наноматериалдардың алыну әдісіне қарай: бөлшектердің орташа өлшемі мен пішіні, олардың гранулометриялық құрамы, меншікті бет қабаты, олардың ішіндегі қосындылардың құрамы және басқа сипаттар өзгеріп тұрады. Мысалы, наноұнтақтардың алыну әдістерін өзгерте отырып, олардың сфералы түріндегі, үлпек тәріздес, ине тәріздес пішіндерін алу мүмкіншілігі бар.

Наноматериалдарды синтездеу әдістері оларды нақты салаларда қолдануға мүмкіндік береді.

Наноматериалдарды жылдар бойы зерттеудің нәтижесінде олардың алыну әдістерінің топтамасы әзірленген. Олардың бірі — әртүрлі технологиялық әдістердің негізіне жататын фазалық өзгерістер түрінің топтамасы болып табылады. Егер де топтаманың негізіндегі «жоғарыдан-томен» немесе «томеннен-жоғары» болыну синтездерін алсақ, онда алыну әдістерін екі топқа бөлуге

болады: олардың біріне ұсақтау, ал басқасына — ірілендіру үдерістері жатады.

Әдістерді бөлу ұстанымдары олардың өнімдерін қолдану бойынша: тікелей өндірісте қолдану немесе ары қарай қайта өңдеудегі алғашқы материал ретінде қарастырылады.

Айрықша объективті топтамасы негізгі үдерістің табиғатымен байланысты болады, оның нәтижесінде наноматериалдардың синтезі өтеді.

Осындай тәсілдің арқасында наноматериалдарды алу әдістерін *механикалық, физикалық және биологиялық* деп бөлуге болады.

Наноматериалдарды механикалық әдіспен алу негізіне: қысым, иілім, вибрация, үйкеліс, кавитациялық үдерістер және т.б. үлкен деформациялық жүктемелердің әсері жатады.

Физикалық жолмен алу әдістері булану, конденсация, айналдыру, шынықтыру, термоциклдау және т.б. физикалық өзгерістер үдерістеріне негізделеді.

Химиялық алу әдістеріндегі негізгі дисперсиялық сатыға: электролиз, тотықсыздану, термиялық ыдырау түрлілігі химиялық реакцияға жатады.

Наноматериалдардың биологиялық әдіспен алынуы ақ уыз денелерде өтетін биохимиялық үдерістерді қолдануға негізделген.

Наноматериалдарды алудың механикалық әдістеріне: механикалық ұсату, интенсивті пластикалық деформациялау, әртүрлі орталар арқылы алу әдістері жатады.

2.1. Химиялық әдістермен алынатын наноматериалдар

Химиялық тәсілдермен алынатын наноматериалдардың әдістері үш топқа бөлінеді:

1. Дисперсиялану үдерісі, химиялық өзгерістер түрінде өтетін әдістер;

2. Электрохимиялық реакцияларға негізделген әдістер;

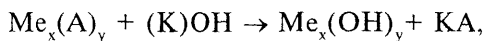
3. Химиялық және физикалық өзгерістермен үйлестірілген әдістер.

Осылардың кеңінен таралған түрлерін қарастырып көрейік.

1. Дисперсиялану үрдісі, химиялық өзгерістер түрінде өтетін әдістер

Химиялық реакцияларды қолдана отырып наноматериалдарды алу.

Кең таралғаны — тұндыру әдісі, тұндырғыштардың көмегімен тұз ерітінділерінен металдардың гидрооксидтерін тұндыру. Олар сұйық ерітінділер, мысалы, NH_4OH , NaOH , KOH және т.б. Жалпы түрінде үдерісті келесі реакциямен орнектеуге болады:



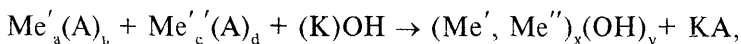
бұл жерде А — аниондар: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ;

К — катиондар: Na^+ , NH_4^+ , K^+ ;

x, y — коэффициенттер.

Наноматериалдарды алу үшін ерітіндінің температурасы мен рН-ты қадағалай отырып, оптимальді тұндыру жағдайларына келтіруге болады. Осындай кезде кристалдану жылдамдығы көбейеді және жоғары дисперсті гидрооксид пайда болады. Алынған тұнбаны жуып-шайды, кептіреді, қыздырады және керек жағдайда тотықсыздандырады. Осы әдіспен алынған наноұнтақтардың өлшемі 10–150 нм құрайды. Тұнықтыру үдерісінің параметрлерін өзгерте отырып, ұнтақтарды сфералық, ине тәріздес, қабыршық тәріздес, дұрыс емес пішінді өлшемдерін алуға болады.

Күрделі гидроксидтік металдардың қоспаларын синтездеу үшін *аса тұндыру* әдісін қолданады. Осы жағдайда реакциялық ыдысқа қатар әртүрлі ыдыстардан тұндырғыш пен металдардың араласқан тұздарын салады. Өне бойы араластыра отырып, керек жағдайда қыздыру арқасында мынадай химиялық реакциялар өтеді:



бұл жерде А — аниондар Me' ,

Me'' — әртүрлі металдардың катиондары мен сілтілері;

a, b, c, d — коэффициенттер.

Ары қарай тұндыру әдісіне ұқсас, ұнтақты шайып, кептіреді, одан кейін термиялық ыдырауға немесе тотықсыздандыруға ұшыратады.

Бұл әдіс күрделі оттеққұрамдас қоспаларды алуға мүмкіндік береді.

Осы әдіске араласпайтын ерітінділерде болатын эмульсияда тұндыру әдісіне жатқызуға болады. Осылай органикалық молекуламен қабатталған нанобөлшектер алынады.

Тұндыру және аса тұндыру әдістері арқылы әртүрлі пішіндес, химиялық және фазалық құрамдас, өлшемі бойынша дисперсиялық оксидтті, металдық және металлоксидтік ұнтақтарды, композицияларды, ферриттер мен тұздарды (мысалы, BaTiO_3) алуға болады. Сонымен қатар осы әдіспен алынған материалдар химиялық біртекті және реакциялық қабілеті жоғары болып келеді.

Гетерофаздық әрекеттесу әдісі арқылы наноұнтақтар алынады. Бұларды қатты фазаның катион немесе аниондарын сұйық ортаның иондарына алмастыру жолымен алады. Осы әдіс композициялық бөлшектерді алуға арналған, көбінесе бір материалдың нанобөлшектері басқа нанобөлшек қабатымен жабындырылған бо-

лып келеді. Мысалы, CdS нанобөлшектері PbS қабатымен жабындырылған кезде кадмийдің иондары қорғасын иондардың орнына тұрады. Осы үдеріс 2 сағат уақытты алады.

Металдардың қатты тұздарының сілті ерітінділерімен әрекеттесу әдісі бойынша, бөлшектердің өлшемі 10–100 нм құрайтын түрлі металдық ұнтақтарды алуға болады. Мысалы, осындай әдіспен алынған Ni ұнтағының бөлшектерінің өлшемі 20 нм құрайды. Берілген әдіс бойынша металдардың соңғы пішіні кристалдардың алғашқы тұздарының морфологиясына байланысты болып келеді.

Золь-гель әдісі алғашқы рет темір ұнтақтарын алуға арналған болатын. Бұл әдістің мәні — су ерітінділерінен, гель түріндегі ерімейтін металл қоспаларынан тұнба алу және оларды ары қарай тотықсыздандыру. Осы үдерістің жүру кезінде өнімнің химиялық тазалануы өтеді. Мысалы, соңғы өнімдегі Fe ұнтағы 98,5–99,5% құрайды. Ал алғашқы пайдаланатын заттар ретінде темірдің тұздары, сонымен қатар металлургиялық өндірістің қалдықтары қолданылады. Екінші реттік шикізатты қолданудың арқасында таза және арзан темір ұнтақтарын алуға мүмкіншілік болады.

Осы әдіс арқылы басқа да наножағдайдағы материалдардың топтамасы: керамика, қорытпалар, металл тұздары алынады.

Золь-гель әдісінде алдымен золь алынады, содан кейін кептірген соң гельді алады, ол тікелей қабықшаларды немесе моноклиттік бұйымдарды алуда қолданылады. Керамика өндірісінде гель байланыстырушы ретінде пайдаланылады. Бірақ осы әдіспен көбінесе гелдерден наноұнтақтарды алады. Ал зольдарды әлсіз қоспа негізіндерінен алуға болады (SiCl_4 , TiCl_4). Мысалы, оксидті титан наноұнтағы титанил-сульфатынан гидролиз арқылы алынған.

Суда еритін тұздар поливинилді спиртті гельдегі матрицасында орналасқан кезде осындай әдісті золь-гель әдісі деп атайды.

Тұндыру әдісінің артықшылықтары:

- аппаратты рәсімдеу дайындығының қарапайымдылығы және экономикалық жағынан тиімділігі;

- ұнтақтарды алу кезіндегі олардың қасиеттерін бақылау мүмкіншілігі;

- компоненттері біркелкі орналасқан екі мөртелі және үш мөртелі композицияларды алу мүмкіншілігі;

- соңғы өнімнің тазалығы.

Тұндырудың кемшіліктері:

- үдерістің қоспатылылығы;

- гель тұнбасындағы өнім бөлігінің жоғалуы;

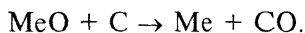
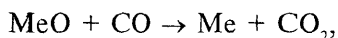
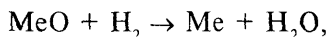
- өнімділігі төмен болуы.

Тұндырудың күрделі және ұзақ сатылы түрі шалау мен сүзгілеу үдерістері болады. Осы проблемаларды шешу үшін

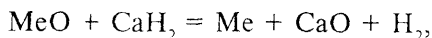
ерітіндіні буландыру әдістері әзірленген. Бұл әдісте ерітіндінің тамшылары шашыратылып, олардан еріткіштер жоғары жылдамдықпен жойылады. Суытқыш ортадағы температураны төмендеткен сайын алынатын бөлшектердің көлемдері азая бастайды. Теорияға сүйене отырып, криохимиялық әдіспен 0,5–5 нм болатын нанобөлшектерін алуға болады. Ерітіндіні буландыру әдістерінің бірнеше түрлері дайындалған (мысалы, криогенді технология, буландырғыш термоыдырау әдісі). Осы әдіспен өте кішкентай өлшемде болатын металл наноұнтақтарын алуға болады. Бірақ олардың кемшілігі – күрделі жабдықтар мен арнайы орталарды қажет етеді.

Тотықсыздандыру әдісі алғашқы оттеққұрамдас қоспалардан (металдардан) тотықсыздандыру болып табылады. Наноматериалдарды алудың кең таралған және экономикалық тиімділігі бар әдістерінің бірі – оксидтер мен басқа металдардың қатты қоспаларынан тотықсыздандыру әдісі. Тотықсыздырғыш ретінде көбінесе газдар: сутек, көміртектің монооксиді, конверттелген табиғи газ; қатты тотықсыздырғыш – көміртек (кокс, күйе), металдар (натрий, калий), металдардың гидриттары қолданылады. Бастапқы шикізат ретінде оксидтер, гидроокситтер, басқа да металдардың химиялық қосындылары, рудалар мен концентраттар пайдаланылады. Синтезделген ұнтақтардың өлшемі мен пішіні тотықсыздандырғыштың және бастапқы материалдың құрамы мен қасиетіне, сонымен қатар температура мен тотықсыздану уақытына да байланысты болып келеді.

Металл оксидтердің көміртек және газдармен (H_2 , CO) әрекеттесуі арқасында мына металдар алынады: Fe, W, Ni, Re, Mo, Cu, Co. Осы тотықсыздандыру үдерістерінде мына реакциялар өтеді:



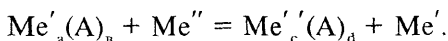
Тотықсыздандырғыш ретінде гидриттарды қолданған кезде мына наноұнтақтарды алуға болады: Zr, Ta, Hf, Cr, Nb. Бұл жағдайда химиялық реакция мына кесте бойынша өтеді:



бұл жерде MeO – металл оксиді.

Тазалығы жоғары болып келетін наноматериалды алу үшін реагенттердегі қосындылар аз болу тиіс, өйткені соңғы онімнің тазалығы бастапқы шикізаттың тазалығына байланысты болып келеді.

Металлотермия әдісімен Pt, Ag, Cu, Zn, Co, Ni, Fe, Mo, Cr алынады. Тотықсыздану үрдісі, сусыз орталарда нафталин болған жағдайда өтеді және мына реакцияға сай болады:



Осы әдіспен алынған Au, Ag, Pt бөлшектердің өлшемі 10 нм болады, ал басқа металдардың бөлшектерінің өлшемі — 30 нм құрайды. Алынған ұнтақтар пирофорды, сондықтан оларды қорғау үшін арнайы шаралар қолдану қажет.

Ерітінділерден металдарды химиялық тотықсыздандыру үдерісі H_2 , CO, гидразин, гипофосфит, формальдегид және басқа тұзды су ерітінділерінен металл иондарын тотықсыздандыру кезінде өтеді.

Егер де тотықсыздандырғыш ретінде газ тәріздес сутек немесе көміртек монооксиді қолданса, онда үдеріс жоғары температурада (200°C шамасында) және автоклавта жоғары қысымда (5 МПа) өтеді. Бастапқы шикізат ретінде күкірт қышқыл ерітінділері немесе аммиак тұздары қолданылады. Осы әдіспен Cu, Ni, Co, Ag және олардың композициялары алынады.

Тұз ерітінділерінен гидразин, гипофосфит, формальдегид және осы сияқты күшті тотықсыздандырғыштарды қолдана отырып, металл наноұнтақтарын алуға болады. Осылай өлшемдері 5 нм құрайтын Fe, Ni, Co, Cu наноұнтақтары алынады.

Металдардың реакциялық әрекеттесуі жоғары болғандықтан, наноұнтақтардың алынуы қиындайды. Материалдардың реакциялық қасиетін азайту үшін *нанобөлшектерді тасымалдаушыларды алу әдісін* қолдануға болады. Тасымалдаушы ретінде металл тұздарымен ылғалданған белсенді көміртек қолданылуы мүмкін. Екі компонентті жүйені алған кезде бастапқы заттардың қондырылуы екі әдіспен өтуі мүмкін: ерітінділердің қоспасын сіңіру және өртүрлі тұздардың ерітінділерімен сатылы сіңіру. Осы әдіспен 1073K тотықсыздандырғышты қыздырудан кейін Fe-Ni және Fe-Co қорытпалары алынды. Егер де тотықсыздандырғыш қыздыруы томен температураларда отсе, онда таза металдардың фазалары пайда болады. Алынған ұнтақтардың өлшемі 10–300 нм құрайды.

Тотықсыздандыру әдісінің артықшылықтары:

- 0-ден 100%-ға дейін ұнтақ компоненттерін алу мүмкіншілігі;
- гомогенді және гетерогенді жүйенің өнімін алу (қатты ерітінді және химиялық қоспа);

- арзан шикізатты қолдану.

Осы әдістің кемшіліктері:

- металдардың белсенділігіне қарай, өртүрлі тотықсыздандырғыштардың шектелуі;
- наноматериалдардың тотықсыздандырғыштармен ластануы

Газдыфазалық химиялық реакция әдісі наноматериалдарды синтездеу кезіндегі жеңіл ұшатын қоспалардағы булардың атмосферасында отетін химиялық әрекеттесуіне негізделген. Наноматериалдарды алған кезде барлық газдыфазалық химиялық реакцияларды бір ғана бастапқы химиялық қоспасы бар ыдырау реакциясына $A = B + C$ және екі немесе одан да көп химиялық қоспасы бар реакцияларға бөлуге болады: $A + B = C + D$.

Газдыфазалық химиялық реакциясын өткізу кезінде бастапқы заттар жеңіл ұшқыш болып келуі тиіс. Бастапқы қоспа ретінде галогениттер, әсіресе металдардың хлоридтері, MO_nCl_{10} металл оксихлоридтері, $M(OR)$ алкооксидтері, $M(R)_n$ алкил қоспалары, сонымен қатар металл булары және т.б. қолданылады.

Осы әдіспен алынған наноматериалдардың қасиеттері қондырғының құрылымына: реакциялық ыдысқа, қыздыру әдісіне, жүйедегі температура градиентіне, реакциялық газ қоспасының температурасына және т.б. факторларға да байланысты болып келеді.

Соңғы өнімі реакцияның талабына қарай (температураға, реагенттерді беру жылдамдылығына қарай, конденсацияның жағдайына байланысты), қабықша түрінде, жіп тәріздес кристалдар, аморфты тұнба немесе наноұнтақ түрінде болады. Мысалы, TiB_2 -ні синтездеу үшін аргонды ортада газды фазада Na булары Ti және B ұшқыш газ қоспасымен әрекеттеседі. Натрий хлор аниондарын байланыстырады, ал бор титанмен әрекеттесу арқасында титан диборид ұнтақтары пайда болады.

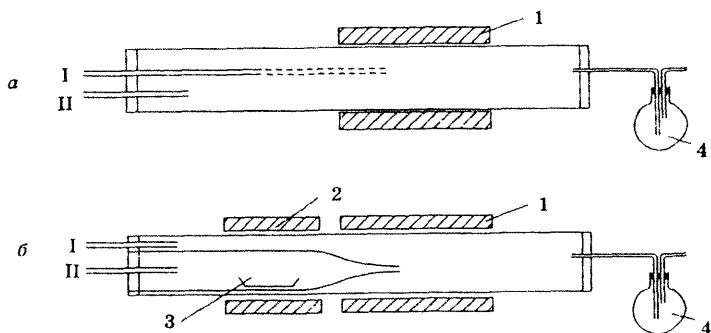
Газфазалық химиялық реакцияларды өткізу үшін неше түрлі қондырғылар өңделіп шыққан. Осының бірі — *сыртқы қыздыруы бар реакциялық зона*. Оның түрі төмендегі суретте келтірілген.

Реакциялық газды енгізу үшін I және II түтікшелері қызмет етеді. 1 пеш реакциялық зонаны қыздырады. Қосымша пеші 2 бастапқы денені 3 қыздыру үшін қолданылады, реакциялық ыдыстағы булану кезіндегі (22-сурет). Газтәріздес өнімдер 4 ыдысқа түседі де, онда олардың суытылуы мен конденсациясы өтеді. Реакциялық түтікше кварцтан, керамикалық материалдардан немесе гиноземнен дайындалады.

Осы әдісте газ фазаларынан нанобөлшектер қиындықпен бөлінеді. Нанобөлшектерді ұстап қалу үшін арнайы сүзгілер қолданылады, мысалы керамикалық электросүзгілер, сонымен қатар циклон тәріздес агрегаттардағы орталықтан сыртқа тебуші тұнбасы, сұйық қабықшалы циклон, арнайы газды центрифуга, суықтай айналатын барабан (23-сурет).

Газдыфазалық реакция түрінде отетін әдістердің артықшылықтары:

- ерекше қоспаларды синтездеу мүмкіншілігі;
- олшемі бойынша бөлшектердің тар орналасуы;
- өнімнің тазалығының өте жоғары болуы.



22-сурет. Сыртқы реакциялық зоналарды қыздыру үрдісіндегі
наноұнтақтарды алу кестесі:

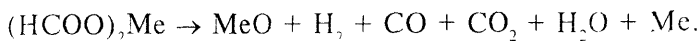
a – бастапқы газтөріздес заттарды ендірген кезде;
б – бастапқы қатты денелерді енгізген кезде.

Әдістің кемшіліктері – ол арнайы күрделі жабдықтарды қажет етеді.

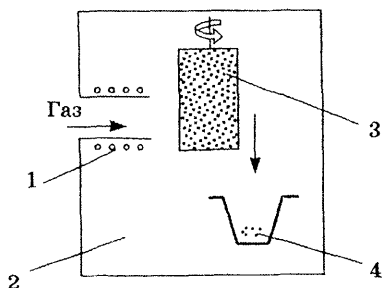
Наноұнтақтарды *термиялық диссоциация немесе пиролиз әдісімен* де алуға болады. Бастапқы реагенттер ретінде органикалық қышқылдардың төмен молекулярлы тұздары қолданылады: формиаттар, оксалаттар, металл ацетаттары, сонымен қатар карбонаттар мен металдардың карбонилдері.

Диссоциация 200–400°C аймақтарында өтеді. Ыдырауды әртүрлі әдіспен жасауға болады. Көбінесе жылу энергиясы, жоғары жиілікті сәулелену, лазерлік сәулелену, ионизациялық сәулелену, плазма ағыны, электрон ағыны, үйкеліс кезіндегі жылу және т.б.

Формиаттардың пиролиз реакциясын келесі түрде келтіруге болады:



Пиролиз кезіндегі металл оксидтердің CO және H_2 газдармен тотықсыздану реакциясын екінші реттік деп қарастыруға болады. Осы кесеге сай Cu және Zn формиаттардың ыдырауы өтеді.



23-сурет. Газтөріздес химиялық реакцияда өтетін наноұнтақтарды алу әдісінің қондырғысы:

1 – қыздырылатын түтікшесі
реактор, 2 – жұмыс камерасы,
3 – айналатын суық цилиндр;
4 – наноұнтақты жинайтын ыдыс.

Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ca алу кезіндегі алғашқыда формиаттың ыдырауы жүреді:



Бірақ осы реакция өнімінің жинақталуы барысында екінші реттік тотығу үдерістері өтуі мүмкін.

Алынған наноұнтақтың қасиетіне изотермиялық ұстау, формиаттың қалыңдығы мен реакциялық зонадағы температура градиенті, қорғаушы ортаның бар болуы және т.б. әсер етеді.

Формиаттардың термиялық ыдыраудағы арнайы температуралық жағдайларында әр бөлшегі полимерлік қабықшамен жабылған наноұнтақтар пайда болуы мүмкін. Мысалы, темір мен никельдің екісулы формиаттарынан 20–50 нанометрлі Fe_3O_4 және NiO бөлшектері пайда болады, олар 3–5 нм қалыңдығы бар полимерлік қабықшалармен жабындалады.

Оксалаттар мен формиаттарға және басқа тұздарға пиролиз әдісін қолданған кезде бөлшектердің өлшемі 100 нм болады.

Карбонилдердің термиялық диссоциациясы арқылы $(\text{CO})_y \rightarrow x\text{Me} + y\text{CO}$, реакциясымен өтетін Me_x Ni, Mo, Fe, Cr, W наноұнтақтарын алуға болады. Карбонилді әдіспен наноқұрылымды полиметалдық қабықшаларын алады. Осы үдеріс, қыздырылған төсендідегі металл карбонилдердің қоспаларының термиялық диссоциациясына негізделіп жасалады. Реакция 500°C-қа дейін өтеді, кристаллиттердің өлшемдері 20 нм құрайды.

Күрделі қоспа ұнтақтарын алған кезде бастапқыда екі реттік тұздарын, кешенді қоспаларын, органикалық заттарын немесе қатты ерітінділерді қолданған жөн.

Мысалы, AlN наноұнтақтардың бөлшектері 8 нм болу үшін оларды 630°C алюминий полиамидті аммиакта ыдыратып алуға болады.

Отпелі металдардың боридтарын 330–430°C боргидриттарды ыдырату арқылы алады. Полиборазол және поливинилборазол типтес полимерлерін ыдырату нәтижесінде BC_4 және BN алынады. Наноөлшемді WC-Co ұнтақты композицияларын вольфрамат триэтилендиа-минкобальт және вольфрам қышқылы немесе метавольфрамға аммоний мен хлорлы кобальтті қоспаларын ыдырату арқылы жасайды. Осы ұнтақтардың өлшемі 20–4 нм құрайды.

Қоспалардың ыдыратылуын екінді-соқпа түтікшесінде өткізуге болады. Түтікшені екі жағынан жабады. Оны екі тең емес бөліктерге бөліп, алюминий фольгасынан жасалған жіңішке диафрагмасын орнатады. Ұзын жағын 1000–2500 Па қысыммен ыдыртқыш қоспамен толтырады. Екінші жағын мембрана жарылғанша гелиймен немесе азот және гелий қоспасымен толтырады. Жарылған кезде

екпінді толқын пайда болады, оның бағытында температура 2000K құрайды. Металлорганикалық қоспалар бірнеше секунд ішінде ыдырайды. Осылай Bi, Pb, Fe ұнтақтары синтезделеді.

Ыдырату әдістерінің артықшылықтары:

- өнімділігі жоғары;
- экономикалық тиімділігі бар.

Кемшіліктері:

- металл ұнтақтарында шамалы тотықтардың бар болуы;
- алынған өнімнің пирофорлығы.

Соңғы кездердегі наноматериалдарды алудың әдістері бастапқы заттардың тотығуына негізделген.

Нанодисперстік күйе — аморфты көміртекті алу мақсатында *көмірсутектілердің төмен температуралы өртеп-жандыру* әдісі қолданылады. Үдеріс екі секциялы реакторда өтеді. Бірінші секциясында температурасы 423–773K болған жағдайда бастапқы қыздыру өтеді. Екінші секциясында 1073–1173K тұтануы және бақыланатын күйдірілуі өтеді, соның нәтижесінде күйе пайда болады. Пайда болған күйе бөлшектерінің өлшемі 100 нм құрайды.

Металл қорытпасының тұндырылуы металдың тотығуы немесе қорытпа газдарының тотығуы арқылы өтеді. Мысалы, үдеріс аяқталған кезде ауаны өткізу арқылы оксид бөлшектері және қалдық металдары болатын материал алынады. Әдіс композициялық материалдарды алуға мүмкіншілік береді, сонымен қатар керамикалық материалдарды да синтездеуге болады.

Коллоидті бөлшектердің оксидтерін алу үшін металл тұздардың гидролиздеу әдісін қолданады. Ti, Zr, Al, Ir нанототықтары лайықты хлоридтардан, гипохлоридттардан, сульфаттардан гидролиз арқылы алынған. Нанобөлшектердің коагуляциясын болдырмау үшін және коллоидті ерітінділерді тұрақты ету үшін полифосфаттар, аминдар, гидроксильді иондар қолданылады.

Металл алкоксидтерін гидролиздеуді қолдану өте тиімді. Мысалы, Si алкоксидтің гидролизі арқылы кремний тотығын алу ыңғайлы. Сонымен қатар алкоксидтер спиртте өте жақсы ериді және оларды металл мен спиртті әрекеттестіру арқылы оңай алуға болады.

2. Электрохимиялық реакцияға негізделген әдістер

Электр тогын қолдану арқасында, қарапайым жағдайларда оңпейітн немесе өте баяу өтетін үдерістерді тездетіп өткізуге болады. Электротұндыру әдісінің ұстанымы — тұзды су ерітінділерінен тұрақты ток өткізу арқылы металл ұнтақтарын алу. Электротұндыру келесі түрде өтеді: пластина төріздес катод пен анодты арнайы

дайындалған элетктролитқа орналастырады. Өнімді таза алу үшін, анодты сол тұндырылып алынатын металдан жасаған дұрыс. Бірақ кейбір технологиялық себептермен бұл ылғи да мүмкін болмайды. Сондықтан мыс ұнтағын алған кезде анодты алюминийден жасайды, ал темір ұнтағын алған кезде анодты молибденнен немесе хромникелді қорытпадан жасайды. Оған қоса анод материалы қышқылға тұрақты және кедергісі көп емес болуы тиіс. Ал катодтың кедір-бұдырлығы мен сапасына, алынатын ұнтақтың дисперсиялық қасиеті тәуелді болып келеді.

Электролиз үрдіс кезіндегі анод пен катодтың қасында электролиздік реакция өтеді, катодта ұнтақ бөлініп шығады. Катодтан тұнба алынып тұрады, бұл алынатын ұнтақ түйіршіктерінің біркелкі болуы үшін қажет. Электродтардың қасында электролиттің құрамы үздіксіз өзгеріп тұратындықтан, оны электролит ваннасында өне бойы араластырып тұру қажет. Катодтан ұнтақ алынғаннан кейін ұнтақты жуады, ол үдеріс піскек тәріздес қондырғысында өтеді немесе ортадан тепкіш сумен шаймаланады. Шаймалаудан кейін, тотығуды болдырмау үшін, кептірілуі вакуумда өтеді.

Осы әдіспен 30 шақты металл алынады. Электролиз кезінде рафинациялау өтеді, оның нәтижесінде өнімдердің тазалығы жоғары болып келеді. Катодта тұндырылатын металдар, үдерістің жағдайына байланысты, ұнтақ, губка немесе дендрит түрінде болу мүмкін және олар механикалық әсер арқылы оңай ұсақталады. Электролизді ұнтақтар жақсы престеледі.

Электрофлотациялық әдісте дисперсті ұнтақтардың алынуы екі қабат ваннада өтеді, органикалық қабатта міндетті түрде белсенді-қабатты денелердің бар болуы нәтижесінде металдардың кристалдануы өтеді. Алынған дисперсті ұнтақтар (Fe, Co) ине тәріздес немесе таяқ тәріздес болып келеді және тұрақты магнит пен магниттік лактар өндірісінде қолданылады.

Қорытпа тұздардың электролиз әдісі жоғары температураларда өтеді. Электролит ретінде металл тұздары қолданылады. Осы әдіспен Fe, Ni, Cr, Ag, Th, Nb, Ti, Zr, Be наноұнтақтарын алуға болады. Наноұнтақтарды *сұйықметалды катодты әдісімен* алуға болады. Бұл жерде катод ролін сұйық металл атқарады, оның ішінде металды ұнтақ тұндырылады. Көбінесе катод ретінде сынап (Hg) алынады.

Қорытпадан электрохимиялық синтез әдісінде сұйық ваннада ток өткізу арқылы химиялық қоспалар алынады. Реакциялар жоғары температурада өтеді, сол себептен жоғары температуралық модификациялардың қоспалары синтезделеді. Осы әдіспен қорытпалардан W карбидтері, W және Mo боридтердің ұнтақтары алынды.

3. Химиялық және физикалық өзгерістерінің үйлестірілген әдістері

Осы әдістердің топтамасында наноматериалдардың алынуы әр алуан сәулелену көмегімен металл буларының ыдырауына негізделген. Химиялық реакция физикалық әсер арқылы өтеді. Осында лазерді қолданады.

Карбид, нитрид, оксид наноұнтақтардың синтезделуі сиретілген метан, оттегі, азот және аммиак атмосферасында металды импульстік лазерлік қыздыру арқылы жүреді.

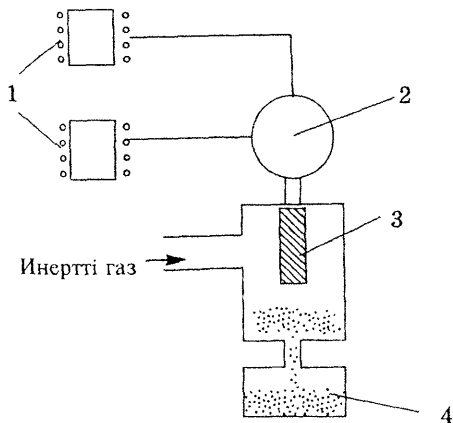
Рентгендік сәулелену әдісі арқылы мыс және күміс наноұнтақтарын алуға болады. Осы әдістің ерекшелігі — ол дефектісіз бөлшектерді алу болып табылады.

Электродоғалы разряд әдісінде анод реакцияда қатысатын заттан: металдан, мысалы, Ni, Fe, W немесе металдардың қоспаларынан жасалады. Доғалы разряд реакциялық газ атмосферасында пайда болады. Алынатын бөлшектердің өлшемі 17–39 нм болады.

Газ қоспаларындағы химиялық жалында наноматериалдарды синтездеу әдісі жасалып шығарылды. Бастапқы реагенттер ретінде металдардың фторидтері, хлоридтері және тотықтары қолданылады, ал химиялық жалын сутек пен фтордың, көмірсутек пен оттектің газды қоспаларынан пайда болады. Осы әдіспен Mo, Ni, Cu металдары мен қорытпалары, тотықтары алынды. Наноұнтақтардың өлшемі 100 нм, сфералық пішіндес болып келеді.

Плазмалық әдісте металл козін буландырады (оның булары реакциялық газдармен әрекеттеседі) немесе металл қоспалары бар реакциялық газды буландырады және плазмалық жанарғысына бағытталып жіберіледі.

24-суретте конденсаторлық зарядтты импульстік плазмада наноұнтақтарды алуға арналған қондырғы көрсетілген. Осы әдісте томен температуралы (4000–8000K) азоттық, аммиакты.



24-сурет. Конденсаторлы разрядты
импульсті плазмада

наноұнтақтарды алу кестесі:

- 1 - буландырғыштар; 2 - араластырғыш;
- 3 - жоғары вольтті электрод,
- 4 - ұнтақ жинайтын ыдыс.

көмірсутекті, аргонды доғалы жалынсыз жоғары немесе аса жоғарыжиілікті разрядтың плазмасы қолданылады.

Кеуекті металдардың *екпінді-соқпалы жүктелуі* кезінде нано-ұнтақтар пайда болады. Осы әдісте алғашқы ұнтақ жарылғыш заттың контактілі зарядпен физикалық жүктемесіне ұшырайды. Нәтижесінде металл тотықтары пайда болады, олардың өлшемдері 50-100 нм болып келеді.

2.2. Физикалық әдістермен наноматериалдарды алу

Наноматериалдарды алу кезіндегі физикалық әдістердің топтамасына мыналар жатады: *тозаңдату әдісі, конденсация-буландыру үдерістері, вакуум-сублимациялық технологиясы, қатты түрдегі айналым әдістері*.

Қорытпаларды тозаңдату арқылы алынатын наноматериалдар.

Олардың бірі қорытпаны сұйықтықпен немесе газбен тозаңдату болып табылады. Сұйықтықтың жіңішке ағыны камераға беріліп сығылған инертті газбен немесе басқа сұйықтықпен ұсақ тамшыларға шашыратылады. Осы үдерістің ұстанымдық кестелері төмендегі суретте келтірілген (25-сурет).

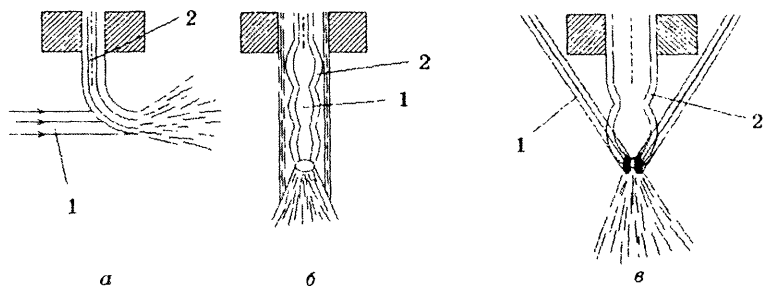
Осы әдісте жұмыс істейтін газ ретінде – аргон немесе азот, жаратын сұйықтық ретінде су, спирттер, ацетон, ацетальдегид қолданылады.

Дисперсиялық ағынның әсері нәтижесінде сұйықтық ағынның ыдырауы – күрделі физикалық үдеріс. Негізгі рөлді аэродинамикалық күштер атқарады. Олар дисперсияланатын заттың жылжу жылдамдығымен, тығыздығымен анықталады. Осы күштерге бас-тапқыда беттік керіліс пен қорытпаның тұтқырлығы қарсы тұрады, олар материалдың ыдырауын тоқтатып, дисперсияға ұшырайтын ағынды ұстап тұрады. Сұйық ағынды дисперсиялау механизмі ол – ағынды дәйектілікпен тамшыларға бөлшектеу, одан кейін осы тамшыларды екінші рет аса дисперсті бөлшектерге ұсату болып табылады.

Газдармен дисперсиялауға қарағанда сұйықтықпен дисперсиялау ортаның жоғары тығыздығымен сипатталады. Осы факт сұйықтықтың кинетикалық ағын энергиясына әсер етеді.

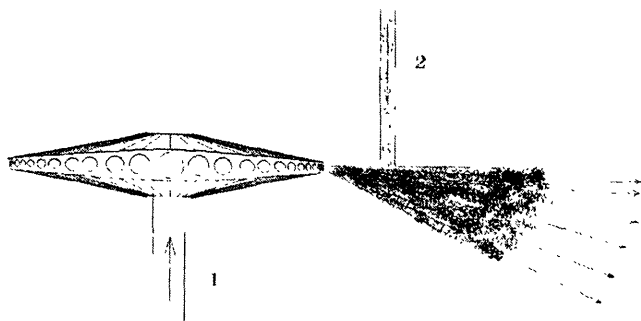
Шүмектің қиындысынан шашыраған сұйықтықтың тығыздығы жоғары болғандықтан, оның үлкен ара қашықтықта жоғары жылдамдығын сақтауын қамтамасыз етеді, осы мәселе ағындардың өзара орналасуын кеңейтеді және тозаңдату үшін құрылғының құрастырылуын жеңілдетеді.

Металды қорытпаның сұйықтықпен дисперсиялау үдерісінің кестесі мына суретте келтірілген (26-сурет).



25-сурет. Қорытпа ағынының тозаңдату кестесі:

а — қорытпаның ағынына перпендикулярлы бағытталған газды ағын;
б — газ ағынымен тозаңдату; в — қорытпа ағынына бұрыш астымен бағытталған газды ағын; 1 — жаратын газ ағыны, 2 — дисперленетін қорытпа ағыны



26-сурет. Сұйықтық ағынымен металды қорытпаны тозаңдату әдісі:

1 — шашырайтын сұйықтық; 2 — сұйық металдың ағыны.

Домалақ дискідегі тесіктен жұмыс сұйықтығы жіберіледі, ал диск жоғары жылдамдықпен айналып тұрады.

Сұйықтық ағынының ыстық дисперсияланатын қорытпамен жанасуында қорытпаның айналасында интенсивті булану өтетіні сөзсіз, әр тозаңдатылған бөлшектің айналасында да осындай буланулар өтеді. Осыған лайық дисперсиялау үдерісі сұйықтықпен емес, тығыздалған бумен өтеді.

Наноматериалдардың олшемін 100 нм томен алу үшін ағынды суытылған газбен немесе сұйықтықпен тозаңдатады және тұндыратын бетті суыту барысында, қосымша температуралық градиентін құрастырады. Ұнтақтың олшеміне шашырататын ағынның қысымы әсер етеді. Қысым көп болған сайын ұнтақтардың олшемі де азаяды. Ұнтақтың гранулометриялық құрамы мен морфология-

сына тозаңдату кезіндегі қорытпаның температурасы және ағынның колденең қимасы да әсер етеді. Осы әдіспен 50–100 нм бөлшектерді алуға болады. Тозаңдатылған материалдың пішіні тамшы тәріздес немесе сфералық болып келеді. Бірақ жоғары жылдамдықпен суытылған кезде бөлшектердің пішіні дұрыс емес болып шығады.

Алынған ұнтақтың қоспалы құрамы бастапқы материалдың тазалығына байланысты болады. Бірақ дисперсиялау кезінде тозаңдатқыш заттармен: азотпен, оқшау газбен, көміртекпен өнім ластануы мүмкін. Суды пайдаланған кезде бөлшектерде тотық қабықшалары пайда болады.

Қосарланған және ортадан тепкіш тозаңдату әдістері жетілдірілген түрлер болып табылады және қазіргі кезде өте жиі қолданылады.

Қосарланған тозаңдату дегеніміз – металл қорытпаларында жоғары қысымда еритін газбен қанықтыру және ары қарай ерімейтін газбен осы қорытпаны басқа қорытпамен тозаңдату. Осы әдіспен материалды қосарлап (екі рет) тозаңдатады. Бөлшектердің өлшемі 1 және 100 нм болады.

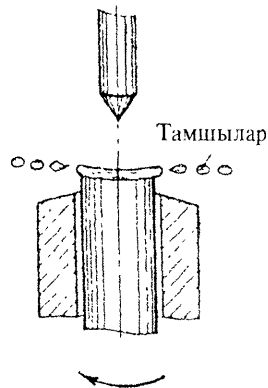
Ортадан тепкіш тозаңдату әдісінде наноұнтақ ортадан тепкіш күшпен бірге тотықсыз атмосферада балқыған материалды шашырату нәтижесінде алынады. Қорыту кезінде (электродоғалы пеште немесе төмен температуралы плазмада) жұмсалатын электрод жоғары жылдамдықпен айналады. Балқитын жағынан айналып тұратын электродтан сұйықтықтың тамшылары шашырайды, олар дереу қатып, дисперсті ұнтаққа айналады (27-сурет).

Әдістің артықшылығы – ортаға тепкіш күш әсерінен тозаңдату үдерісі инертті газда немесе вакуумда өтетіні. Пеш атмосферасын басқара отырып, қиын балқитын металдарды, сонымен қатар оттекке ұқсас металдарды да ұсақтауға болады. Осы әдіспен алынған бөлшектердің өлшемі – 100 нм.

Тағы бір нанокұрылымдарды алу әдісі – сұйық жағдайдан шынықтыру немесе *спиннингтеу* деп аталады. Бұл жерде айналып тұрған барабанда тез суығу әсерінен 10^6 К/с-тен кем емес болған жағдайда жіңішке ленталар алынады.

Сұйық түрден шынықтыру нәтижесінде әр алуан нанокұрылыстар пайда болуы мүмкін:

- спиннингтеу кезінде бір фазалық немесе көп фазалық нанокұрылыстар пайда болады;



27-сурет Ортадан тепкіш күш әсерімен қорытпаны тозаңдату кестесі (айналатын электрод әдісі)

• шынықтыру кезінде толық емес кристалдануы және аморфты-кристалдық құрылымдардың пайда болуы.

Егер де толық кристалдану өтсе, онда ұяшық немесе дендриттік-ұяшық құрылымдар пайда болады. Соңғысының түс-келбеті аморфты-кристалдық құрылымға ұқсас болып келеді, бұл жерде біртекті кристалдық құрылғылар аморфты матрицасымен айналып тұрады.

Спинингтеу әдісімен $Ni_{65}Al_{35}$ нанокұрылымды ленталары, $Ni-P$, $Al-Cr-Se-Co$ және т.б. аморфты-кристалдық ленталар да алынады. Олардың түйіршіктерінің өлшемі 5–12 нм болып келеді.

Осы тозаңдату әдісінің артықшылықтары:

- жоғары өнімділігі;
- осы әдіспен алынатын заттардың кең диапазоны.

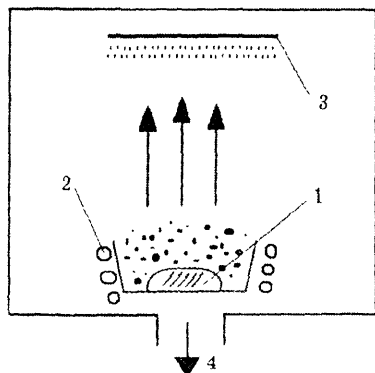
Кемшіліктері:

- өлшем бойынша бөлшектердің кең таралуы;
- арнайы қондырғыларды қажет етеді;
- алыну кезіндегі ұнтақтардың тотығуы.

Булану-конденсациясы әдісінде заттың агрегаттық күйін шапшаң жылдамдықпен ауыстыру жолымен нанообъектілерді синтездеу, яғни фазалық өзгерістер нәтижесінде, бу – қатты дене, немесе бу – сұйықтық қатты дене болып өзгереді. Басқаша айтқанда, әдістің маңызы сол – бастапқы заттар интенсивіт қыздыру арқылы буланады, содан кейін тез суытылады. Булану-конденсация әдістерімен буланатын материалдың қыздыру нұсқасы бойынша топтамасын

жасаған кезде, оларды: резистивтік, лазерлік, плазмалық, электрлі доғамен, индукциялық, иондық әдіс түрінде ажыратады. Булану-конденсация үдерісін вакуумда немесе нейтралды газда өткізіп, сонымен қатар әртүрлі суыту әдістерін қолдануға болады. Буланатын затты көбінесе вольфрам, тантал, графит немесе шыныкоміртек (28-сурет) секілді қиын балқитын материалдан жасалған тигелге орналастырады. Қуатты импульсті ток арқылы, лазерлі немесе плазмалы қыздыру арқылы тигелсіз булану мүмкіндігі де бар. Сонымен конденсаттың тазалығы да жоғарылай түседі.

Металдардың нанобөлшектерін шығару үшін *плазмалық технология* кеңінен таралған.



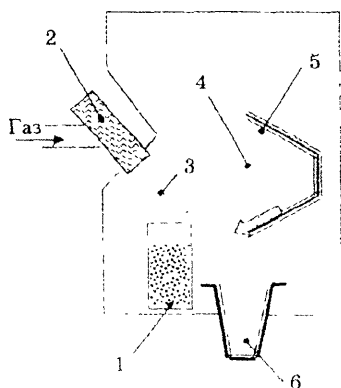
28-сурет Наноұнтақтарды булану – конденсация әдісімен алатын қондырғының кестесі:

- 1 – буланатын зат;
- 2 – қыздырғыш;
- 3 – тұндыратын бет;
- 4 – ыдысты тартын шығару

Плазма деген — жоғары температурадағы атомдар мен молекулалардың термиялық ионизациясы нәтижесінде пайда болатын жарым-жартылай немесе толық иондалған газ. Оны аз иондалған немесе төмен температуралы плазма деп, шамалы иондалған және толық иондалған немесе жоғары температуралы плазма деп ажыратады. Технологиялық үдерісте көбінесе, 2000–20 000 К температураларда және 10^{-5} – 10^3 МПа қысым диапазоңдарында алынатын төмен температуралы плазманы қолданады.

Плазманы генерациялау үшін электродоғалы, үлкен қуатты жоғары жиілікті және аса жоғары жиілікті плазмотрондарды қолданады, олар газды өте жоғары температураларына дейін қыздырады. Төмен қысымды тұрақты плазманы, сутек қосылған инертті газды қолдана отырып алады.

29-суретте плазмалық ағын әдісі арқылы наноұнтақтарды алу қондырғысының кестесі келтірілген. Дисперсияға ұшырайтын материалдың қыздырылуы мен булануы плазмотроннан шашырайтын төмен температуралы плазманың ағын энергиясы арқылы өтеді. Буланатын зат, плазмаға, ұнтақ түрінде немесе жұмсалатын электрод (анод) ретінде енгізіледі. Пайда болған аса қыздырылған газдың суыну жылдамдылығы дисперсияға, ұнтақтың құрылысына және үдерістің өзінің өнімділігіне үлкен әсерін тигізеді. Плазмалық үдерістердегі дисперсияланатын заттың конденсациясы суыну — газ ағынымен және суыну беттерімен жүзеге асады. Осы тәсіл 10^3 °C/м аса температуралық градиентті тудырады, ол бөлшектердің өлшемі 5–100 нм құрайтын қиын еритін металдардың ұнтақтарына жарайды. Суытудың жылдамдығы 10^5 – 10^8 °C/с болған жағдайда Al ұнтақтарының өлшемі 0,5–50 нм болады, ал меншікті беті $S_{уд}$ $(70+30)10^3$ м²/кг.



29-сурет Наноұнтақтарды плазмалық ағын әдісімен алатын қондырғының кестесі:

- 1 — үлгісі бар тигель;
- 2 — плазмотрон, 3 — плазма;
- 4 — конденсация зонасы,
- 5 — сумен суытылатын наноматериалдарды пластиналы жинақтаушылар,
- 6 — өнімді жинайтын ыдыс

Осы әдіспен тағы әр алуан керамикалық және интерметаллитті материалдарды, мысалы, ВВr, Н₂, N₂; бу-газды фазасынан бор нит-

ритын синтездеу, титан карбидін (бастапқы фазалар $TiCl_4$, CH_4 , H_2); $Ti-Mo-C$ және $Fe-Ti-C$ композицияларын (бастапқы фазалар $TiCl_4$, $MoCl_5$, $Fe(CO)_5$) алуға болады. Плазмада алынатын болшектер көбінесе сфералық пішінде, кейде қырлары бар болып келеді.

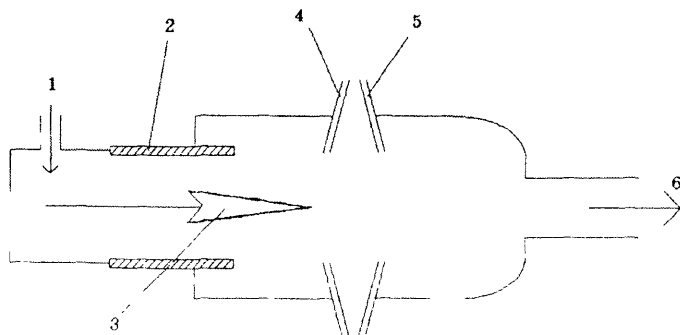
Осы әдістің құндылығы — балку температурасы өте жоғары және булардың төмен қысымы болатын (мысалы, вольфрам, молибден, тантал, кремний тотығы, көміртек) материалдардың тұрақты булану мүмкіншілігінің болуы. Алайда қысымы 25 кПа-дан төмен болған жағдайда плазмалық ағынның фокусталу мәселесі соңына дейін шешілмеген және ұзақ режимдердегі плазмалық зеңбірек қызметінің сенімсіздігі осы наноматериал алу әдісінің тиімділігін томендетеді.

Дисперсияға ұшырайтын заттың булануын тиімді ету үшін *комбинациялық* плазманы қолданады. Осы әдісте екі плазма қолданылады: біріншісі — материалды қыздыруға арналған тұрақты ток; екіншісі — жоғарыжиілікті плазма, ол бастапқы ұнтақты балқытады немесе буландырады. Бұл әдіспен көптеген металдар мен металл қосындылардың ұнтақтарын алуға болады (50 нм).

Лазерлік қыздыру әдісінің қолданылуы жұмыс температураларының деңгейін сақтай отырып, плазмалық әдіске сай кемшіліктерді жояды. Осы булану технологиясының көмегімен Ti , Ni , Mo , Fe , Al наноұнтақтары алынады, олардың өлшемдері он шақты нанометрді құрайды.

Лазер — оптикалық кванттық генератор, биік бағытымен және энергияның үлкен тығыздығымен сипатталатын оптикалық когеренттік сәулелену көзі болып табылады. Лазерлер газ, сұйық және қатты дене түрінде болып келеді.

Электродоғалы балқыту әдісі наноұнтақтарды алудың ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Тұрақты токты электродоғалы плазмотрон реактордың кестесі 30-суретте келтірілген.



30-сурет Тұрақты токты электродоғалы реактордың кестесі:

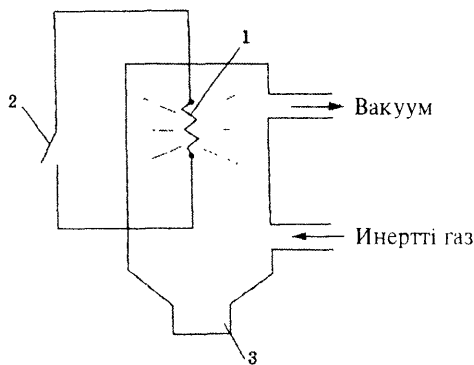
1 — плазма құрайтын газдың кіруі, 2 — электродтар, 3 — плазма, 4 — дисперст заттың кіруі, 5 — тұндырғыш газдың енгізуі, 6 — өнімнің шығуы

Алғашқыда инертті атмосфера қолданылатын. Бірақ кейіннен араласқан, инертті-сутек ортаны қолдану өте тиімді болып шықты, мысалы, Ag-H_2 . Бұл жағдайда металл мен атомарлы сутектің әрекеттесуі өтеді, оның еру қабілеті молекулярлық әрекеттесуге қарағанда өте жоғары. Қорытпаның сутекпен аса қанығуы металдың тез булануына әкеліп соғады. Үдерістің өнімділігі $10-10^4$ есе жоғарылай түседі дәстүрлі түріне қарағанда. Осы әдіс Fe , Ni , Co , Cu және басқа да металдардан, сонымен қатар Fe-Cu , Fe-Si екі композициялардан наноұнтақтарды алу үшін қолданылады. Бөлшектердің пішіні сфералық пішінге ұқсас болып келеді.

Булану-конденсация әдістеріне жататын әдістің бірі — *өткізгіштердің электрлік жарылысы*. Осы әдісте диаметрі $0,1-1$ мм құрайтын металдың жіңішке сымдары камераға енгізіледі, ол жерде оларға үлкен қуатты ток импульсті түрде жіберіледі (31-сурет). Импульстің ұзақтылығы $10-10$ с, токтың тығыздығы 10^4-10^6 А/мм². Сымдар тез қызып буланады. Үдеріс қысымы $0,1-60$ МПа, аргонда немесе гелийде өткізіледі. Бөлшектердің пайда болуы еркін ұшу аймағында өтеді. Металдың конденсаты камера қабырғаларында дисперсті ұнтақ түрінде тұнып тұрады. Осылай Fe , Ti , W , Mo , Co (бөлшектердің өлшемі $40-100$ нм) сфералық ұнтақтары, сонымен қатар Al , Ti , Zr (бөлшектердің өлшемі $10-50$ нм) тотықтары алынады.

Буландыру-конденсация әдістері жұмыс орындалатын ортаға және суыту тәсіліне қарай бөлінеді. *Вакуумда* өткізу үдерісі ерекше қасиеті бар ұнтақтарды алу үшін, сонымен қатар қиын ұшатын және қиын балқитын материалдар үшін өте тиімді. Осы әдіспен Ni , Al , Zn , Pb , Mn , Fe , Co металдардың наноұнтақтары алынады, олардың бөлшектерінің өлшемі $50-100$ нм.

Инертті газды ортада буларды конденсациялау үшін қысым 10^2 Па сақталып тұрады. Инертті газ ретінде гелий, аргон, ксенон немесе азот қолданылады. Химиялық белсенді металдардың сілті және сілтілітонырақғы ұнтақтары аргонды ортада қысымы бір атмосфера шамасында болғанда дайындалады. Алынатын бөлшектердің өлшемі $10-100$ нм.



31-сурет Өткізгіштерді жарылысқа түсіру арқылы наноұнтақтарды алу қондырғысының кестесі: 1 — өткізгіш; 2 — электр тогын ажыратушы; 3 — толтырғыш

Наноматериалдарды тотығудан қорғау үшін әртүрлі орталарда конденсациялауды өткізеді. Көбінесе соңғы кезде металдардың нанобөлшектерін синтездеу үшін *матрицалық* әдіске көп қызығушылық туып отыр. Бұл әдісте төмен температураларда (-77 К) стационарлы немесе органикалық қабықшаларда өсетін беттерде металдардың атомдары вакуумда конденсацияға ұшырайды. Осы жағдайда металдарды буландыру үшін резистивтік электронсәулелену арқылы қыздыру қолданылады. Нәтижесінде өте ұсақ 1–10 нм бөлшектер немесе аморфты тұнбалар пайда болады. Осы әдіспен бензолды матрицасында Cr, Ni, Au бөлшектері алынады.

Металдарды органикалық емес төсенділерге конденсациялауға қарағанда матрицалық әдістің артықшылықтары бар. Яғни, металл органикалық композиттерді оңай алып, олардан металды ұнтақтарды алуға болады, сонымен қатар катализаторларды дайындау мен аралық бөліну сатыларын өткізбей-ақ үдеріс үстінде катализді өткізу мүмкіншіліктері бар.

Булану-конденсация әдістерінің жағымды жақтары:

- өнімділігі жоғары;
- жабдықпен әрекеттеспей дисперсияланудың мүмкіншілігі;
- қабықшалардың, қорғаныс беттердің, эмульсиялардың, композиттердің бір сатымен алынуы.

Әдістің кемшіліктері:

- күрделі жабдықтарды қажет етеді, жұмыстың коптігі;
- бастапқы зат ретінде дайын металдардың немесе керекті құрамы бар материалдардың қолданылуы;
- бөлшектер өлшемдерінің кеңдігі;
- механикалық қоспа компоненттерінің қолдану кезінде соңғы өнімнің химиялық құрамын бақылаудың қиындығы;
- металл ұнтақтардың тотығуы (оттектің құрамы 3–5%).

Наноматериалдарды алудың *вакуум-сублимациялық әдісі* – заттың агрегаттық күйінің өзгеруіне байланысты (буға) айналдыру. Наноұнтақтарды алу үдерісі үш негізгі сатыдан тұрады. Бірінші сатыда өнделетін заттың немесе бірнеше заттың бастапқы ерітіндісі дайындалады. Екінші саты – ерітіндіні қатырып-мұздату – сұйықтықтарға тән, қатты фазада кристаллиттердің өлшемін кішірейту ету үшін, компоненттерді кеңістікте біркелкі орналастыруға арналған. Үшінші саты – айналдыру (булану) жолымен қатып қалған ерітіндіден ерігіш кристаллиттерді алып тастау.

Барлық технологиялық амалдарды өткізгеннен кейін еріген заттардың кристаллиттерінен пайда болған өзара «көпір» көмегімен өлсіз байланысқан кеуекті дене жасалып шығады. Шамалы механикалық әсер арқылы кеуекті дене тез бұзылады, нәтижесінде ұнтақ пайда болады.

Наноұнтақтарды алуға арналған вакуум-сублимациялық технологияның тиімділігі екінші сатыны өткізу шарттарынан туындайды, өйткені бастапқы заттың ерітіндісін мұздату сатысы өнімнің құрылысы мен қасиетін анықтайды. Мұздату жылдамдығын көбейткен сайын бөлшектердің өлшемі азаяды және компоненттердің біркелкі орналасуы да арта түседі.

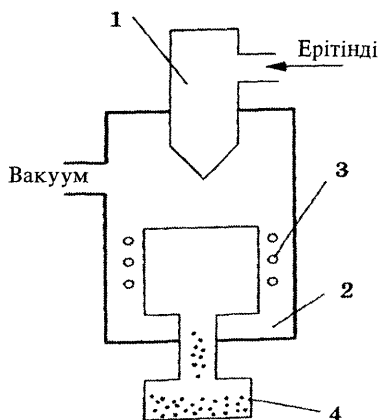
Бастапқы ерітіндіні мұздатудың негізгі әдістеріне криогенді сұйықтыққа тозандату (сұйық азотқа), вакуумға тозандату (буландырып мұздату), суытылған металл бетіне жұқа қабат жағу немесе тозандату (контакттілі кристалдану) жатады. Тәжірибе көрсеткендей, соңғы екі әдіс бойынша (буландырып мұздату және контакттілі кристалдану) наноматериалдарды керегінше тиімді алуға және технологиялық үдерісті тұрақты жүзеге асыруға болады.

Ерітінділерді буландырып мұздату (немесе өздігінен мұздату), қысымы үштік нүктенің қысымына қарағанда төмен болған жағдайда, ерігіштің вакуумда интенсивті булануы арқылы өтеді. 32-суретте наноматериалдардың осы әдіспен алыну кестесі келтірілген. Қысымы 0,05 мм рт.ст. және температурасы -40°C -тан жоғары емес болғанда, мұздатқыш қондырғысына араластырғыштан бастапқы ерітінді келтіріледі. Сұйықтықтың ағыны дисперсияға ұшырап, тамшыларға айналады және олар ұшып бара жатқанда мұздатылады. Пайда болған криогранулалар қыздырғыш ыдысты толтырады да, онда ерітінділерде сублимация үдерісі өтеді. Нәтижесінде еріген заттан тұратын сфералық гранулалар түріндегі массалық өнім пайда болады.

Наноматериалдардың көптеген түрлері: ферриттер, оксидтер, нитридтер, карбидтер және т.б. жоғары температуралық асаөткізгіштігімен вакуум-сублимациялық технология әдісі арқылы алынған.

Вакуум-сублимациялық технологияның артықшылықтары:

- өнімнің ұсақ болуы;
- шаңдығы төмен, сондықтан наноматериалдардың синтездеудегі қауіпсіздігі сақталады;



32-сурет. Наноұнтақтарды алуға арналған вакуум-сублимациялық технологиясының кестесі:

- 1 — араластырғыш; 2 — тоңазытқыштағы вакуум камерасы;
3 — қыздырғыш; 4 — жинақтаушы.

- үздіксіз өндірісті ұйымдастыру үшін қолайлы.

Қаттыфазалық өзгерістерді қолдана отырып, наноматериалдарды алу әдістері.

Аморфты күйден бақыланатын кристалдану әдісі шомбал (массивті) наноматериалдарды алудың бір түрі болып табылады. Бұл әдіспен аморфты материалдарды алады, мысалы, сұйық күйден шынықтыру, содан кейін бақыланатын қыздыру жағдайларында оның кристалдануы.

Осы әдіспен аморфизацияға ұшырайтын наноматериалдарды алуға болады, оларға өртүрлі өтпелі металл еместер мен металдардың қорытпалары жатады, мысалы: Fe-B, Fe-Si, Fe-Si-B, Fe-Cr-B, Fe-Mo-Si-B, Ti-Ni-Si, Ni-P, Fe-Cu-Nb-B, сонымен қатар Se, Fe-Zr, Al-Cr-Ce-Co және т.б.

Үдеріс нәтижесінде алынатын кристаллиттер материалдың табиғатына және термиялық өңделуіне тәуелді. Осылай күйдіру температурасына байланысты селендегі гексагоналды модификациялы түйіршіктің көлемі 13–70 нм құрайды, ал Fe-Mo-Si-B қорытпасында 15–200 нм.

Аморфты күйден кристалдануы бақыланатын әдістің келесі артықшылықтары бар:

- қабықша және көлемді нано-аморфты-кристалды материалдарды алу мүмкіншілігі;

- кеуексіз материалдарды алу.

Бірақ бұл әдістің кейбір шектелулері бар:

- құрамы бойынша, аморфталуға мүмкіндігі бар;
- алынатын өнімнің көлеміне қарай.

Наноқұрылымдарды қорытпаларды жоғары энергетикалық бөлшектермен сәулелелендіру әдісімен де алуға болады. Радиациялық әсер нәтижесінде нанокристалдардың дислокациялық ілгектері пайда болып, олардың субшекаралары мен шекаралары қайта құралады. Сәулелену электронды микроскоп және иондарды үдеткіші қосарланған қондырғыда 500–700°C температурада, 1,5 МэВ энергиясы бар, Kg^{+m} иондарымен жүреді. Наноқұрылымның түзелуі аустениттік X15N15M3T1 және X16N8M3 болаттарында келтірілген. Наноматериал түйіршектерінің көлемі 20–85 нм.

Материалдың құрылысын наноөлшемге дейін ұсатуға циклдік *айналдыру әдісімен* жетуге болады. Әдіс төмен температураларға дейін материалдарды қайта-қайта суыту арқылы өтеді, мысалы, сұйық азотта және келесі $(0,4+0,5)T_{пл}$ -ға дейін баяу қыздырумен. Зерттеулердің нәтижесі бойынша, H32 и H2XT1 қорытпаларында циклдік термиялық өңдеу кезінде метатұрақты аустениттік фазаларда тікелей және кері *a-u-a* мартенситтік айналымдар өтеді, бұл әр түйіршікте кристаллиттердің бағыттарының өртүрлілігіне әкеліп соғады. Ұсақталуы 10–20 нм құрайды.

Наноматериалдарды шығарудың тағы бір әдісінде *стехиометриялық емес қосындыларды реттеу* пайдаланылады. Алғашқы рет наноқұрылымдарды алу атом-вакансиялық стехиометриялық емес қосындыларды реттеу арқылы $VC_{0.87}$ ванадий карбидінде жүзеге асырылған. Осы карбид өте стехиометриялық емес қосындысы болып табылады және реттелмеген жағдайда металл емес тор астында 50% құрылымдық вакансиясы бар болады. Бір уақытта температура төмендегенде тор тұрақты болмайды және стехиометриялық емес материалда фазалық айналымдар ретсіз-ретті болып өтеді. Ол реттелген күрделі асақұрылымды фазаларды туғызады. Реттік-ретсіздік өзгерістер 1 текті фазалық айналым болса, онда көлем кенет өзгереді. Реттік үдерісі диффузиялық болып келеді, сондықтан шапшаң емес, бір уақыт шамасында, ал карбидтер үшін он шақты минутта өтеді. Егер де суытуды тез өткізсе, онда реттеу үдерісі аяқтап үлгермейді және материал метатұрақты ретсіз жағдайда қалады. Реттелген және ретсіз фаза торлары параметрлерінің айырмашылықтары бар болғандықтан, материалда кернеу пайда болады, олар бір уақыт шамасында ретсіз және ретті фазалардың аралық шекараларында орналасқан кристалдардың шытынауына әкеліп соғады. Реттелген фаза кристаллиттерінің өлшемдерін басқара отырып, стехиометриялық емес қоспалардың наноұнтақтарын алуға болады. Осы әдіспен $VC_{0.87}$ ванадий карбид наноұнтақтары алынған, оларда кристаллиттердің, пішіндері қисық жапырақтар секілді болып келетін диаметрлері 400–600 нм және қалыңдығы 15–20 нм.

2.3. Наноматериалдарды алудың механикалық әдістері

Наноматериалдарға қолданатын механикалық ұсату әдістерін көбінесе *механосинтез* деп атайды. Механосинтездің негізі — қатты денелердің дисперсияға ұшырайтын материалдарға үлкен соқпалы және үйкеліс әсері.

Материалдарды ұсақтау кезінде механикалық әсер импульсті болып келеді, яғни кернеу өрісі пайда болады. Кернеу өрісі тек болшектердің реакторда болу уақытында емес, олардың соғылу кезінде және қысқа уақытта одан кейінде пайда болады. Механикалық әсер локальді болып келеді, өйткені қатты дененің барлық массасында емес, тек кернеу өрісі бар жерде пайда болады. Дисперсияға ұшырайтын материалдың кейбір аймақтарында аз уақыт ішінде үлкен жүктемелер пайда болады. Осы мәселеге орай болшектерде ақаулар, кернеулер, жылжу сызығы, жарықшақтар, деформация пайда болады. Нәтижесінде заттың ұсатылуы болады. компоненттердің ауысуы мен массаның тасымалдануы, қатты реагенттердің химиялық әсерлесуі белсендіріледі. Механикалық

үйкеліс пен механикалық балқу арқылы, теңдік жағдайға қарағанда, кейбір элементтердің өзара еруі мүмкін.

Механикалық ұсату мына қондырғыларда өтеді: шарлы диірменде, атриторлы қондырғыларда, вибрациялық, құйын тәрізді, гирскопиялық, ағынды диірмендерде.

Шарлы диірмен ең қарапайым қондырғы болып табылады. Ол — болаттан жасалған цилиндрлі барабан, оның ішінде ұсатылатын денелер орналасады. Көбінесе болаттан немесе қатты қорытпалардан жасалған шарлар қолданылады. Диірмен айналған кезде ұсататын денелер барабанда айналым бағыты бойынша, салмақ күші аса түспегенше көтеріле береді. Критикалық биіктікке жеткен кезде ұсататын денелер төмен түсіп, материалды барабан немесе шарларға соғу арқылы, ұсата бастайды. Ұсату механизмнің тиімділігіне мына технологиялық параметрлер әсер етеді: диірменнің айналу жылдамдылығы, ұсатқыш денелердің саны мен пішіні, материалдың салмағы, ұсатудың ұзақтылығы мен ұсату ортасы. Мысалы, диірменнің айналу жылдамдылығын көбейтсе, онда шарлардың көтерілу бұрышы көбейе түседі. Соның салдарынан, олар өте биіктен төмен тез құлайды да, ұсату әрекетін көбейте түседі.

Шарлы диірмендерде ұнтақтау кезінде бөлшектердің пішіні жарықшақты болып келеді, яғни дұрыс емес, бірақ бөлшектердің кедір-бұдырлығы төмен болады.

Атриторлық қондырғылар шарлы диірмендердің бір түрлері болып келеді (33-сурет). Осы қондырғыларда ұнтақтағыш денелер вертикаль түрде жылжымайтын барабанда орналасады, оның ішінде минутына 100 айналымнан асатын вертикаль қалақ піскегі айналады. Ұнтақтағыш денелердің циркуляциясы мен ұсатылатын материалдардың үйкелістерін піскектің қалақтарында көлбеу орналасқан тарақша қамтамасыз етеді. Атриторлы диірмендердің құрылысы қарапайым, пайдалануда ыңғайлы және ұсату үдерісін үздіксіз өткізуді ықтимал етеді. Ұнтақтау кезінде ұнтақтардың бөлшектері өлшем бойынша тегіс орналасады және керекті дисперстілігі шарлы диірмендерге қарағанда жылдам болады.

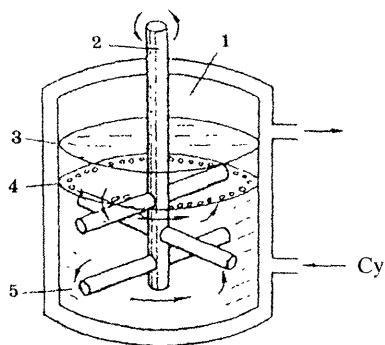
Вибрациялық диірменнің кестесі 34-суретте келтірілген. Ұсақтау кезінде дебаланстарды (біліктің теңдестірілмеген массасы) айналдырған кезде, диірмен корпусында 2—4 мм амплитудасымен айналым тербелісін тудырады, олардың траекториясы вибратор өзегіне перпендикуляр жатады. Осы кезде ұсақтағыш денелер мен ұсақталатын материал да корпус қабырғаларынан жиі импульстерді алып тұрды. Нәтижесінде олар секіріп соғылады, айналады, диірмен қабырғаларымен сырғанайды және үлкен жылдамдықпен құлайды. Күрделі қозғалыс пен импульстердің коптігіне байланысты, ұсақталатын материалдың бөлшектеріне соқпалы және қысу

күштері әсер етеді. Шарлы диірменге қарағанда осы қондырғыда жеке бір ұсақтағыш дененің импульсі онша жоғары емес.

Бірақ ұсақтағыш денелердің көптігіне байланысты және вибрацияның жиілігі көп болғандықтан, материалды онімді ұсақтайды. Ұсақтағыш денелерді шар немесе цилиндр түрінде, көбінесе болаттан немесе қатты қорытпалардан дайындайды.

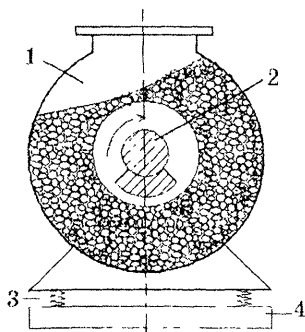
Вибрациялық диірменде алынған ұнтақтарда, ұнтағыш денелердің үйкелістік қимылдары арқасында доңгелек пішінді бөлшектер көп болып келеді. Ұсақталатын материалға ұнтағыш денелер әсерінің жиілігі көп болғандықтан, жарықшақтары өздігінен жазылмайды. Нәтижесінде өңделіп жатқан металдың қажылық бұзылу режімі пайда болады және басқа ұнтағыш аппараттарға қарағанда оның ұсатылуы тез өтеді.

Құйын диірмендер қақталған металдарды наноұнтаққа айналдырады. Осы қондырғыларда соқпа және үйкеліс күштері ұсатылатын материалдың өзара соғылуына байланысты пайда болады. Құйын диірмендегі жұмыс камерасында (35-сурет) пропеллердің орналасуы қарама-қарсы болып келеді, олардың айналу жылдамдығы жоғары (3000 об/мин) және бірдей, сонымен қатар қарама-қарсы бағытта болады. Бастапқы зат бункерден, пропеллермен жасалатын құйма ағынға түседі де, онда бөлшектер бір-бірімен соқтығысып, ұсақталады. Газ-тасымалдаушы көмегімен, ұсақталған бөлшектер жұмыс ортасынан жойылады да, қабылдауыш камерасына жіберіледі. Осы ыдыста ірі бөлшектер түбіне тұнып, қайтадан жұмыс камерасына ұсатылу үшін оралады. Ұсақ бөлшектер шогу камерасына жіберіліп, одан түсіріліп тасталады.



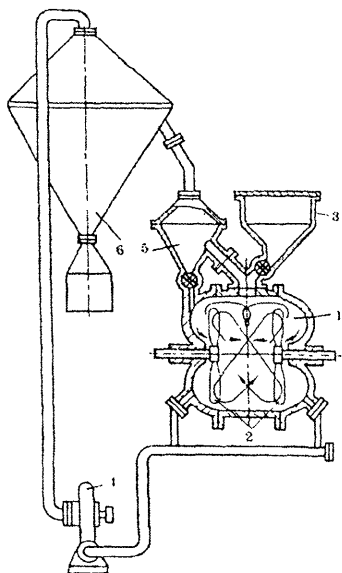
33-сурет. Аттрикторлы қондырғының кестесі:

- 1 — ұнтақтау ыдысы; 2 — піскетің білігі; 3 — ұсақталған материал; 4 — ұсақтағыш денелер; 5 — піскетің қалағы [7]



34-сурет. Вибрациялық диірменнің кестесі:

- 1 — корпус; 2 — дебаланстары бар білік; 3 — спиральды серіппелер; 4 — жылжымайтын рама-жақтау



35-сурет. Құйма диірмені:

- 1 — жұмыс камерасы,
- 2 — пропеллерлер;
- 3 — бункер; 4 — сорғы;
- 5 — қабылдауыш камера;
- 6 — шоғу камерасы

Ұсақталатын материалдың табиғатына байланысты бөлшектер жарқыншақ, үлпек тәріздес немесе шарға ұқсас болып келеді. Құйма диірмендердің құндылығы — ұнтағыш денелермен ұнтақтардың ластанбауында.

Ағынды диірмендер наноұнтақтарды алуға өте тиімді және өнімді болып келеді. Олар, жұмыс камерасына дыбыс жылдамдығымен жіберілетін сығылған газдың (ауа, азот және т.б.) ағынымен немесе аса қыздырылған бұмен материалдарды жұқа етіп ұсақтайды. Камераның ішінде ұсатылатын бөлшектер құйма қимылдарына қатысып қайта-қайта соғылады, оның нәтижесінде интенсивті үйкеленеді.

Ағынды диірмендерде металдар, керамика, полимерлер мен олардың әртүрлі қоспалары ұсатылады. Сонымен қатар морт-сынғыш немесе арнайы морт материалдар ұсатылады (мысалы, электролиттік тұнбалар, кеуекті металдар).

Тотығу болмау үшін ағын диірмендердің жұмыс ортасында инертті атмосфера жасалу мүмкін. Сонымен қатар тиімді ұсақтау үшін үдерісті сұйық органикалық орталарда (көмірсутектілерде, олеин қышқылында және т.б.) жүргізудің құрылымдық мүмкіндігі бар. Ұнтақтағаннан кейінгі материалдың ең төменгі өлшемі оның табиғатына байланысты болады. Мысалы, MoO_3 және WO_3 оксидтердің бөлшектері 5 нм құрайды. Бірақ металдардың морфологиялық элементтерінің орташа өлшемі сәл көбірек болады: Fe шарлы диірменде 10–20 нм-ге дейін ұсатылады.

Сипатталған аппараттарда, ұсақтаудың технологиялық циклінің ұзақтылығы, қондырғының қуатына, ұсақталатын материал табиғатына, керекті дисперсиялау деңгейіне байланысты, бірнеше сағаттан бірнеше тәулік бойы өту мүмкін. Мысалы, шарлы диірмендерде ұсақтау үдерістің ұзақтығы 1 сағаттан 100 сағатқа дейін, вибродиірмендерде 300 сағатқа дейін болады.

Механикалық ұсақтау әдісімен алынған нанобөлшектердің ишiнi, бiркелкi созылмалыдан бастап, пластина тәріздеске дейін әртүрлі болады. Ұнтақтардың өлшемі синтез жағдайларына бай-

ланысты және бірліктен бастап, жүздік нанометрге дейін болады.

Механикалық ұсақталу қорытпа мен нанокөмбіциялардың нанобөлшектерін алуға да қолданылады. Металды қоспа ұнтақтардың тиімді өңделуі нәтижесінде, олар атомарлы деңгейде гомогенизацияланады, яғни ерітінді тәріздес құрылымдары пайда болады. Мысалы, Cu-Ni жүйесінде мыс атомдарының никель торына ену жылдамдығы осы элементтің диффузиясынан жоғары болып келеді, тіпті дислокациялардың тығыздығы жоғары болған жағдайда да. Мысалы, вибродірімен механосинтезінде Fe-Ni және Fe-Al қорытпаларының балқып-қорыту деңгейі жоғары болады және наноматериалдардың өлшемі 5–15 нм-ді құрайды. Fe-Ni және Fe-Cu жүйелерін шарлы диірменде ұсақтаған кезде бөлшектердің өлшемі 10–20 нм болып келеді. Fe-Cu жағдайында гомогендігі жетілмей қалады, бірақ екіқабатты көмбіциялық құрылымдар пайда болады. Ni-Al, Fe-Al, Cu-Al жүйелерінде интерметаллидтер пайда болады.

Механикалық ұсату әдісінің жағымды жақтары мен кемшіліктері де бар. Жағымды жақтары:

- технологияның қарапайымдылығы;
- әмбебаптылығы;
- қорытпалар, интерметаллидтер, көмбіиттердің ұнтақтарын алу мүмкіншіліктері.

Әдістің кемшіліктері:

- ұнтақтардың берілген пішіні мен бірдей өлшемдерін алудың қиындығы;
- өте таза материалдарды алу мүмкіншілігі жоқ, өйткені ұсату кезінде ұсақтағыш материалдармен немесе диірменнің жұмыс органдарымен ластанады;
- материалды алу кезінде, бақылап отыру өте қиын.

Механохимиялық әдіс

Осы әдісте, әртүрлі компоненттер қоспаларын ұсату кезінде, олардың арасында физикалық әрекеттесулері жылдамдатылады. Сонымен қатар химиялық реакция да өтуі мүмкін. Осындай реакцияларды механохимиялық деп атайды.

Механохимиялық реакция — механикалық әсер арқылы жылдамдатылып өтетін химиялық айналымдар.

Механохимиялық реакциялардың өтуі кезінде өнделетін материалда деформация пайда болып, материал бұзылады. Сонымен бірге, қатты фазада ерітінділерде немесе қорытпаларда кездесетін реакциялар, яғни жоғары температурада өтуі мүмкін. Механохи-

миялық реакциялардың өтуі бастапқы заттардың дисперсиясына және ұсату режимдерінің түріне байланысты. Деформацияның әсерін механикалық активация ретінде қарастыруға болады.

Механикалық активация деп механикалық үдерістерді айтады, олардың нәтижесінде қатты дененің химиялық реакцияға қатысу қабілеті жоғарылайды.

Механикалық активацияның әсері реагенттің кристалдық торының өзгеруімен анықталады және химиялық реакцияның ошақтары болып табылатын белсенді орталар пайда болады. Бұзылу мен үйкеліс, заттың бет қабатында, атомдардың қысқа уақытқа қозуын тудырады. Жеке зат қоспаларын механикалық өңдеу кезіндегі жүретін реакциялар, осы қысқа уақыттық күйге байланысты болып келеді. Механохимиялық әдістің төмендегі мысалдарын келтіруге болады.

Вибродирменде синтездеу арқылы карбидтер, карбонитридтер, силицидтер, сульфидтер наноұнтақтары алынған. Бастапқы компоненттер ретінде магний, титан, цирконий, ниобий, тантал, гафний, белсенді көмір, күйе, күкірт, кремний ұнтақтары қолданылды. Бастапқы бөлшектердің өлшемдері 100 мкм болатын.

Алғашқы компоненттерді бірге ұсатуымен MoSi_2 , ниобий, титан, нитридтері және күрделі қоспалары: $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$, $(\text{Nb}, \text{Al})\text{N}$, темір карбиді, қиын балқитын металдардың W , V , Zr , Hf , Ta карбидтері, сонымен қатар Ti және V карбидтері алынды. Алынған бөлшектердің өлшемі 40 нм.

Механобелсендіру әдісі арқылы синтездеу ғана емес, сонымен бірге карбонаттар мен нитраттарды ыдырату да мүмкін болады. Сонымен қатар тотықсыздану реакциялары да өтуі мүмкін, мысалы, кремниймен бірге ұсату кезінде тотықтардың тотықсыздануы.

Интенсивті пластикалық деформациялау әдісі

Көлемді материалдарда наноқұрылымдарды құрастыру үшін арнайы деформациялы механикалық кестелерді қолданады, олар біршама төмен температураларда үлгілердегі құрылымдардың көбірек бұзылуына әкеледі.

Интенсивті пластикалық деформацияға (ИПД) келесі әдістер жатады:

- жоғары қысымда бұрмалау;
- теңканалды бұрышты престеу (ТБП-РКУ-престеу);
- жан-жақты қақталатын әдіс;
- теңканалды бұрышты созу (РКУ-созу);
- «күм сағатты» әдісі;
- сырғу арқылы интенсивті үйкеліс әдісі.

Қазіргі кезде алғашқы екі әдіс көп қолданылады.

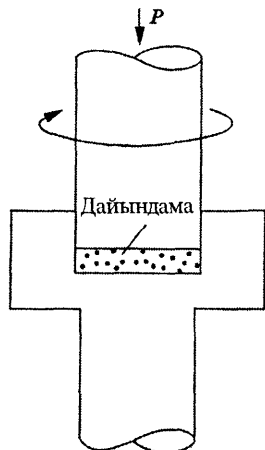
Көлемді материалдарда наноқұрылымдарды алу үшін интенсивті (ИПД) пластикалық деформация әдістеріне келесі талаптар қойылады:

- ИПД наноқұрылымдары, түйіршіктердің үлкенбұрышты шекараларымен қалыптасуы керек;
- ИПД әдісі, материалдың барлық көлемі бойынша, біркелкі наноқұрылымдарды қалыптастыру қажет;
- ИПД-дан кейін бұйымда механикалық жарақаттар немесе бұзылулар болмауы керек.

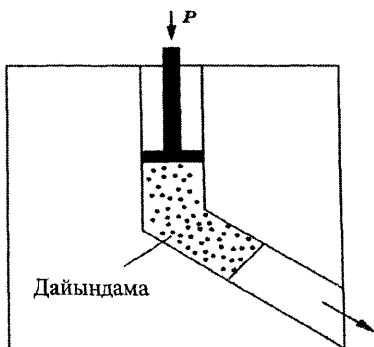
Үлкен қысым арқылы бұрмалау деформациясын өткізу кезінде, бастапқы бұйымдардың түрлері диск тәріздес болуы тиіс. Материалды пуансон арасына орналастырып, бірнеше ГПа қысыммен қысады (36-сурет). Тек үстіңгі пуансон айналып тұрады. Үйкеліс күштері негізгі материалдың көлемін деформацияға ұшыратады. Гидростатикалық қысылу мен қойылған қысым, үлкен деформацияларға қарамастан, үлгіні бұзуға әкеліп соқпайды. Үдеріс бөлме температурасында және $0,4T_{пл}$ температурасына дейін өткізілуі мүмкін.

ИПД-бұрмалау арқылы алынған үлгілердің пішіні диск тәріздес болып келеді, олардың өлшемі 10–20 мм, қалыңдығы 0,2–0,5 мм болады. Құрылыстың өзгеруі жартылай-айналу деформациясынан кейін байқала бастайды, бірақ біркелкі наноқұрылымдарды алу үшін бірнеше айналым деформациялары қажет. Осы әдіспен алынған үлгілерде түйіршіктердің өлшемдері прекурсордың табиғатына, деформацияға ұшырайтын материалдың күйіне, үдерісті өткізу температурасына байланысты болып келеді. Мысалы, X18H10T аустенитті болатта бөлме температурасында ИПД-бұрмалау өңдеуінен кейін түйіршіктердің өлшемі 70 нм құрайды. Молибден, ванадий және азотпен легірілген осы болат 40–50 нм-ге дейін ұсақталды. Бөлме температурасында өңделгеннен кейін төмен легірілген болатта (0,25% C) 100 нм құрайтын наноқұрылымды түйіршіктер пайда болады. Осы болатты 500°C температурада өңдеген кезде бірқалыпты құрылыс қалыптасып шыға бастайды, бірақ түйіршіктердің өлшемі біршама ұлғаяды.

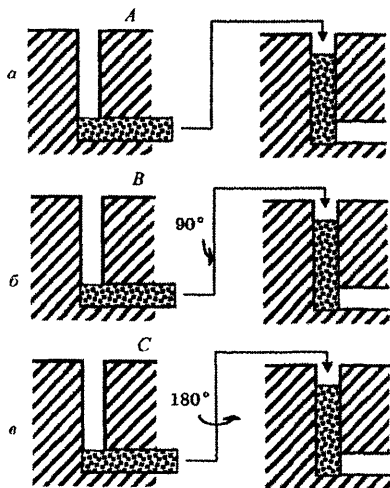
Шынықтырылған күйде Al-Cu-Mg және Al-Mg-Sc алюминий қорытпаларының бастапқы үлгілері осы әдіспен 50 нм-ге дейін ұсақталады.



36-сурет. Жоғары қысыммен өтетін бұрмалау деформация әдісі



37-сурет. ТБП-престеу әдісінің ұстанымы



38-сурет. ТБП-престеу кезіндегі дайындаманың бағытталу бағыты:

- a* – барлық өту кезінде дайындаманың бағыты тұрақты;
- б* – әр өткен кезде дайындаманың 90°-қа бұрылуы;
- в* – әр өткен кезде дайындаманың 180°-қа бұрылуы.

ТБП-престеу әдісінде бастапқы дайындама ретінде көлденең қимасы дөңгелек немесе төртбұрышты болып келетін диагоналі немесе диаметрі 20 мм құрайтын үлгілер болады. Осы әдіспен өңделген дайындамалардың максималді диаметрлері Ті-де 40 мм, А1-де 90 мм, Мо-де 150 мм болады, ал ұзындығы 70–100 мм құрайды.

Керекті деформация деңгейін алу үшін, үлгі, бірнеше рет бірдей қимасы бар екі канал арқылы арнайы жабдықтармен қысылады (37-сурет). Осы үдерістен өту реті материалдың табиғатына байланысты болады. Мысалы, мыс 16 рет өтеді, ал А1-Сu-Mg қорытпасы үш рет өткеннен кейін бұзыла бастайды. Престеу кезінде үлгінің жылжу жылдамдығы температураға байланысты болып келеді. Оның орташа шамасы 60 мм/мин құрайды, яғни бір рет өтуі 10 секунд ішінде болады.

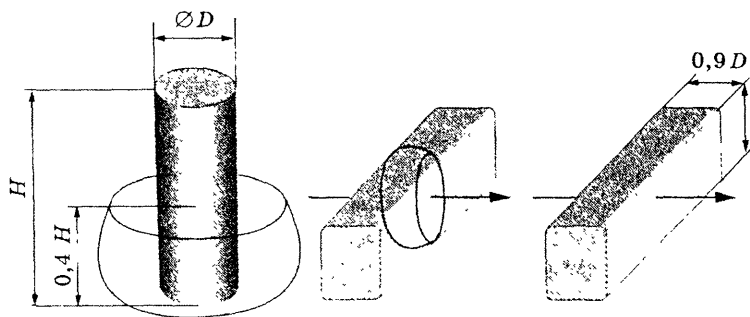
Fe, А1, Сu металдарында наноқұрылымдық құрылыс бөлме температурасында қалыптасады. Қиын деформацияланатын материалдар жағдайында үдеріс жоғары температураларда 0,41 өтеді.

Осы әдісте материал құрылысының қалыптасуы дайындаманың каналдардан өту санымен және бағытымен анықталады. Деформацияның келесі бағыттары бар (38-сурет): әр өткен сайын дайындаманың бейімделуі өзгермейді (А бағыты); әр өткен сайын дайындама өзінің қима осі бойынша 90°-қа айналады (В бағыты); әр өткен сайын дайындама өзінің қима осі бойынша 180°-қа айналады (С бағыты). Қайта

өту кезінде, жылжу бағыты, қима каналдарынан бағыт бойынша өзгереді, бұл дайындамалардың әртүрлі құрылыстарын туғызады.

ТБП-престеу әдісімен металдар мен қорытпалардың құрылысын майдалауға болады. Бірақ түйіршіктердің өлшемдері 100 нм-ге дейін ғана жетеді. Әдетте түйіршіктердің өлшемі, бұрмалау деформациясымен алынған түйіршіктерге қарағанда, 100–150 нанометрден асады. Мысалы, азкөміртекті болатты 500°C ТБП-престеу арқылы өңдеген кезде түйіршіктердің өлшемі 300 нм құрайды.

Салмақты үлгілерде нанокұрылымдарды құрастыру әдісінің тағы бір түрі бар, ол – *жан-жақтан қақтау (соғу)*. Бұл әдісте бірнеше рет (20-ға дейін) еркін қақтау амалдары, деформация жасайтын күштің осін ауыстыра отырып, шөгу-созуын өткізу қайталанады (39-сурет). Осы технологиялық кестеде деформацияның біркелкі болуы, ТБП-престеу немесе бұрмалауға қарағанда төмен. Бірақ өңдеуді жоғары температурада өткізуге байланысты, осы әдіспен аса морт-сынғыш материалдарда нанокұрылымды күйін алуға болатыны анық. Жан-жақтан қақтау үдерісі пластикалық деформацияны (0,3–0,6) $T_{пл}$ аралық температурада өткізеді. Деформацияның көбею пайызына қарай, температура төмендеуі мүмкін.



39-сурет Жан-жақтан қақтау кестесі

Жан-жақтан қақтау әдісімен титан, ВТ8, ВТ30, Ti-6%Al-32%Mo титан қорытпаларында, Mg-6%Zr, магний негізіндегі қорытпаларда, аса берік жоғары легіріленген никель және т.б. қорытпаларда түйіршіктерінің көлемі 100 нм-ге жететін нанокұрылымдар алынды.

ИПД әдістерінің төмендегідей артықшылықтары бар:

- салмақты материалдарды алу, сонымен қатар нанокұрылымды күрделі профильдерді бір сатыда алу;
- ТБП-престеу базасында үздіксіз үдерістерді жасау мүмкіншілігі.

ИПД-ның кемшіліктері:

- өнімнің өлшемі үлкен емес;
- соңғы материалдың микроқұрылысы біркелкі емес;
- технологиялық қондырғысы күрделі және қымбат.

Бірақ ИПД қолдануын шектейтін, осы әдіспен наноқұрылымды күйіне келтіру материалдардың санаулы болуы еңсерілмейтін кемшілік болуы мүмкін.

Наноматериалдарды әртүрлі орталар арқылы механикалық әсермен алу. Соңғы кезде осы әдістер өте жиі қолданыла бастады. Бұл әдістерге кавитациялық-гидродинамикалық, вибрациялық әдістер, екпінді толқын әдісі, ультрадыбыспен ұсақтау мен детонациялық синтез жатады.

Кавитациялық-гидродинамикалық әдістің мақсаты әртүрлі дисперсиялық орталарда наноұнтақтардың суспензиясын алу болып табылады.

Кавитация дегеніміз (латын сөзінен: «cavitas» – қуыс) – сұйықтарда қуыстардың пайда болуы (кавитациялық көпіршік), олар газбен, бумен немесе олардың қоспасымен толтырылады. Кавитациялар сұйықтықта локальдік қысымының төмендеуіне байланысты пайда болады, ол жағдай жылдамдық артқанда (гидродинамикалық кавитация) немесе жоғары интенсивті акустикалық толқын өткен кезде (акутикалық кавитация) болуы мүмкін. Жоғары қысымы бар ағынға жылжыған кезде кавитациялық көпіршік сарт етіп жабылады да, соққы толқыны тартады.

Қысымы 100–1000 МПа болғанда және газды сұйықтықта 10^{-3} – 10^{-5} С аралығында микрокөпіршіктердің пайда болып бұзылуы нәтижесінде, үдеріс кезіндегі кавитациялық эффектілердің пайда болуы, дисперсияға ұшырайтын материалдардың қызуына әкеліп соғады. Соққы әсер, вакуум, жоғары температура, осының бәрі – қатты заттың ұсақталуына әкеледі. Дисперсия нәтижесінде пайда болған бөлшектер коагуляцияға ұшырауы мүмкін. Бөлшектердің агрегациясын болдырмау мен біркелкі орналасуын қамту үшін сұйықтық көлемінде беттік белсенді заттарды қолданады (ПАВ-ББЗ).

Кавитациялық соққылардың бұзу әсерін материалдарды ультрадыбыспен ұсату әдісінде де қолданады.

Сұйықтықтың немесе газдың секундына 16000 ауытқу жиілігінен асып түскен жағдайда, қысу мен сейілтуін кезектестіру арқылы, ультрадыбыс толқындары пайда болады. Ультрадыбыс таралған жерде атмосфералық қысымнан артық акустикалық толқынның қысымы пайда болады. Дыбыс қысымы он шақты атмосфералық қысымға дейін жетуі мүмкін. Сұйық ортада дыбыс толқынымен пайда болатын кавитацияны туғызады, яғни созылғыш күштер арқылы үзілістер пайда болады. Сұйықтың созылуы кезінде газды

копіршік пайда болады, ол тез өсе бастайды, содан кейін дыбыс толқынының қысымдау фазасында лезде сарт етіп жабылады (жұмылады). Осындай сарт етіп жабылу кезінде соққы толқындар генерацияға ұшырайды, олар 1000 МПа қысымды туғызады да, жақын жатқан қатты беттердің механикалық бұзылуына әкеліп соғады

Қатты бөлшектердің бір-бірімен соқтығысуы мен сұйықтықпен үйкелісі нәтижесінде ұсақталуы жүреді, өйткені сұйықтықта жоғары жылдамдықпен қозғалуына байланысты, соққы толқынның әсері арқылы олардың үдеуі көбейеді.

Наноматериалдарды алудың *вибрациялық әдісі* эффектiлер мен құбылыстардың резонансті табиғатына негізделген. Бұл жағдай үдерістерді өткізу кезінде шығынды азайтады және көпфазалы орталардың гомогенизация деңгейін қамтиды. Бұл амалдың ұстанымы — ыдыс және дисперсияға ұшырайтын материалдық белгілі жиілікпен және амплитудасы бар вибрациялық әсерге түсуі болып табылады.

Наноортаны алу үшін *екпінді толқын* деп аталатын тағы бір механикалық әсер қолданылады. Екпінді толқын әдісімен, графит пен металдардың қоспаларын өңдеу кезінде, екпінді толқынның қысымы он шақты ГПа және әсер беретін ұзақтылығы 10–20 мкс болған жағдайда, орташа өлшемі 4 нм құрайтын наноалмастардың ұнтақтарын алуға болады.

Кеуекті құрылымдарды ұсату кезінде де екпінді толқынды қолдануға болады. ZrO_2 - Y_2O_3 жүйесінде жүргізілген зерттеулер бойынша, екпінді толқын кеңістік құрылымдардың толық бұзылуына әкеледі, нәтижесінде сынықтардың өлшемі 100 нм, сонымен қатар түйіршіктердің көлемі 10 нм болатыны анықталды.

Детонациялық синтез әдісімен де алмастың нанобөлшектерін алуға болады. Бұл әдісте жарылыс энергиясын қолданады, онда қысым жүзмындық атмосфераға дейін болады және температура бірнеше мың градусты құрайды. Осы жағдайлар алмастың термодинамикалық тұрақтылық аймағына сәйкес болып келеді. Алмас ұнтағын жеткілікті алу үшін, арақатынасы 50:50 немесе 60:40 құрайтын тринитротолуол және гексаген қоспаларын қолданады, олар детонациялық толқында 15 ГПа қысымды және 3000К температурасын көрсетеді. Детонациялық синтез бастапқы қоспаның бірнеше граммнан бастап, бірнеше килограмға дейінгі көлемі сыятындай арнайы камераларда жүргізіледі. Алмас бөлшектерін тотығудан сақтау және графитке айналып кетпеуі үшін камераларды инертті немесе көмірқышқыл газымен толтырады. Синтез 0,2–0,5 мкс аралығында өтеді. Күйе мен басқа қосындыларды жою үшін жарылыстан кейін конденсацияланған өнімдерді ыстық қышқылдарда өңдейді, содан кейін көп рет шайып кептіреді. Алмас ұнтағының

мөлшері жарылыс заттарының алғашқы массасының 8–9%-ын құрайды. Негізгі өнімнің өлшемі 4–5 нм болып келеді.

Наноалмастан басқа детонациялық синтезбен Al, Mg, Ti, Zr, Zn тотықтарының наноұнтақтары мен көміртектіі әр алуан түрлері алынады. Осы әдісте бастапқы заттар ретінде кеуекті материалдар, тұздар немесе металл гидрототық гелдері болуы мүмкін. Жарылыс кезінде бірінші сатыда қысылу және жоғарыкеуекті материалдың қыздырылуы болады немесе бастапқы қоспаның тотығына дейін ыдырауы өтеді, содан кейін материал жарылыс камерасында газдық атмосфераға ұшады.

Егер де бастапқы материал ретінде металдар қолданылса, онда қышқылдандыру атмосферасы қолданылады (мысалы, $O_2 + N_2$). Ұшу сатысында металдың жануы мен нанооксидтелуі өтеді. Тотықтардың өлшемі 50 нм болады. Осы әдіспен жіп тәріздес MgO кристалдарының алынуы мүмкін, олардың диаметрі 60 нм және ұзындық пен диаметрдің қатысы 100 бірлікті құрайды.

Егер де бастапқы материал ретінде химиялық қоспаларды қолданса, онда алынатын материалға қатысты нейтралды газ немесе сұйықтық қолданылады. Соған байланысты заттың тез сууы өтеді, жоғарытемпературалық және метатұрақты фазалар тұрақтанады.

Жарылыс затының ішіне көміртек кіреді, ол синтез үдерісіне белсенді қатысады. Сондықтан жарылыс өнімдерінің арасында көміртек әртүрлі күрделі морфологиялық құрылымды: нанотүтікше, қуыс сфералық бөлшектер, пластина, шұңғыма сияқты түрлерінде болып келеді. Сонымен бірге синтез өнімдері қалыңдығы 10–20 нм құрайтын көміртекпен жылытылады.

Механикалық әсерлердің әдістері бірқатар құндылықтарға ие:

- өнімділігі жоғары;
- қалдықтардың көдеге жаратылуы;
- дисперсия жасаған кезде қорғаныс қабықшалардың пайда болу мүмкіншілігі.

Бірақ әдістердің кемшіліктері де бар:

- өнімнің жұмыс орталарымен ластануы;
- арнайы күрделі жабдықтармен қамтылуы.

Бақылау сұрақтары

- 1 Наноматериалдарды алу әдістерінің қандай түрлері бар?
- 2 Наноматериалдарды алу әдістерін құрастыру үшін қандай шарттар талап етіледі?
- 3 Химиялық тәсілдермен алынатын наноматериалдардың әдістері қандай топтарға бөлінеді?

4. Химиялық реакцияларды өткізу үшін қандай қондырғылар қолданылады?
5. Химиялық және физикалық өзгерістер үйлестірілген әдістердің қандай түрлерін білесіз?
6. Физикалық тәсілдермен наноматериалдарды алу әдістерінің қандай түрлері бар?
7. Наноматериалдарды алудың физикалық әдістерінің қай түрлерін білесіз?
8. Қорытпалардан наноматериалдар алу үшін қандай әдістер қолданылады?
9. Булану-конденсациясы әдісінің ерекшелігі қандай?
10. Наноматериалдарды алудың механикалық әдістерінің қандай түрлері бар?
11. Наноматериалдарды алудың механикалық-химиялық әдістерінің қандай түрлері бар?
12. Интенсивті пластикалық деформациялау әдісі жайында не білесіз?

3. НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫ ЗЕРТТЕУДІҢ НЕГІЗГІ ӘДІСТЕРІ

Қазіргі кезде зерттеудің тәсіл-амалдарының сан алуан түрлері бар. Соның арасында әсіресе қатты денелер мен молекулярлық құрылымдардың физикалық, физика-химиялық параметрлерін зерттеу әдістері өте көп. Сонымен қатар нанокұрылымдар мен кішіөлшемді жүйелерді және жаңа нанокұрылымды материалдарға арналған жаңа зерттеу әдістерін құрастырып шығару мәселелері алдыңғы қатарда тұр. Нанозерттеулердің әдістері, мүмкіндігі бойынша, затты бұзбай зерттеуге тиіс. Әрбір әдіс көбінесе зерттейтін объект туралы жарым-жартылай ақпарат береді, сондықтан сан түрлі әдістерді кешенді қолдана отырып, толық ақпарат алуға мүмкіндік бар.

Электрондық техника элементтерінің топологиясының субмикронды өлшемінен нанометрлік өлшемдерге көшу есебінен физика мен нанокұрылымды қатты денелер технологиясының дамуына байланысты, жетілдірілген жаңа диагноз қоятын әдістер жасап шығарылды. Сонымен қатар наноматериалдар мен жасанды нанокұрылымдарда төменөлшемді жүйелердегі қасиеттер мен үдерістердің сараптауына арналған жаңа жабдықтар да жасалып шығарылуда. Осыған байланысты бірін-бірі толықтырып отыратын, жоғары деңгейде шешілген және нанокұрылымдарды сипаттайтын әдістерге көп көңіл бөлінеді, олар нанокұрылымдардың негізгі физикалық, физика-химиялық және геометриялық толық ақпараттарын көрсетіп береді және оларда өтетін үдерістерді сипаттайды.

Қазіргі кезде диагноз қоятын әдістердің көптеген түрлері бар, онан әрі физика және физика-химиялық параметрлері мен қатты денелер және молекулярлық құрылыстардың сипаттамаларын зерттеу әдістемелері өте кең таралған.

Сонымен қатар заманауи электроникада қолданылатын нанокұрылымдар мен төменөлшемді жүйелер және берілген қасиеттері бар нанокұрылымды материалдарды алудың жаңа диагностикалық мәселелері де ұсынылады. Нанокұрылымдардың диагностикалық заманауи мәселелерін шешу ол мәселелерге дәстүрлі әдістердің бейімделуі (жабдықтар), сонымен қатар жаңа әдістер мен дәстүрлі әдістердің жетілдірілуін қажет етеді.

Нанодиагноз жасау әдістері мүмкіндігінше бұзылмайтын болу керек және нанообъектілердің құрылымдық қасиеттері туралы мәліметін ғана беріп қоймай, сонымен қатар олардың атомдық

шешімі бойынша электрондық қасиеттері туралы мәліметтерін беру керек.

Нанотехнологияларды жасап шығару үшін, уақытша жоғары шешімі бар *in situ* атомдық және электрондық үдерістердің бақылануы басты мәселе болып табылады. Сонымен қатар «наноскопиялық» деңгейде нанообъектілердің электрондық, оптикалық, магниттік, механикалық және басқа да қасиеттерінің диагностикасын жасау қажет. Барлық осы талаптардың қанағаттандырылмауы себепті, нанообъектілердің диагностикалық әдістерін кешенді қолдану қажеттігі туады, олардың ішінде төмендегі негізгі әдістердің тобын көрсетуге болады:

- тарихи жағынан бірінші болып табылатын объектілердің құрылысын көзбен шолуды қамтамасыз ететін, атомдық жоғары деңгейде шешілген *электрондық микроскопия*. Осы әдіске әртүрлі электрондық микроскопияның модификациялары кіреді, олар нанообъектілердің химиялық сараптамасын, *in situ* зерттеулерін, беттік-сезімтал әдістерді, шағылдырғыштық электронды микроскопияны, баяу электрондардың микроскопиясын және т.б. алуы қамтамасыз етеді. Көбінесе жоғары деңгейде шешілген электрондық микроскопиясы, кванттық шұңқыр және кванттық нүктелердің ішкі құрылымы мен нанообъектілердің шекаралық құрылысы туралы мәлімет беретін бірден-бір ақпарат көзі болып табылады.

- атомдық деңгейге жақын болып келетін сканерлік электрондық микроскопия әдісі мәліметтерді алу кезінде зерттелетін объектілерге елеулі әсер етпей-ақ (бұзбай), нанообъектілердің химиялық құрамы бойынша әртүрлі мәліметтерді алып отырады және олардың электрлік қасиеті туралы (келтірілген ток әдісі), оптикалық (катодлюминисценциялық) және басқа да қасиеттер туралы мәліметтер береді. Нанообъектінің көлемі туралы мәліметін алу үшін жетілдірілген электрондық томография әдістері қолданылады;

- сканерлік тунельді микроскопия, қатты дененің атомдық құрылысын көзбен шолудың беттік-сезімтал әдісі болып табылады; жоғары және төмен температураларда өтетін *in situ* эксперименттеріндегі мүмкіндіктерді қатыстыра отырып, атомдық шешімі бар спектроскопиялық зерттеулерді өткізу әдісі; басқа да зондық микроскопиялық әдістерді қолдану және жекелеген атомдар деңгейінде амал-айла мүмкіншілігін қолдану, осының барлығы нанотехнология мен нанодиагностика үшін маңызды құрал болып табылады.

- рентгендифракциялық әдістер, әсіресе жарықтығы жоғары болатын синхротрондық коздерді қолдану арқылы нанообъектілерді бұзбай, атомдық құрылысы туралы ерекше-бірегей ақпарат береді;

- химиялық сараптамаға арналған электрондық спектроскопия әдістері, ожеэлектрондық спектроскопия, фотоэлектрондық спектроскопия әдісі, романовтық және ИК-спектроскопиясы, фотолюминесценция әдісі, осылардың барлығы, шешілу мүмкіншілігі бойынша жетілдірілуі нәтижесінде, нанообъектілердің зерттелуіне пайдалы болып келеді.

Алуан түрлі зерттеу әдістерінің дамып жетілдірілуі (көбінесе технологияға енгізілген зерттеулер) нанообъектілердің өзгешеліктері мен олардың ерекше өлшемдерін ескере отырып, жаңа дәуірдің наноқұрылымдарының қасиеттерін сараптайтын жоғары технологиялардың ажыратылмайтын бөлімі болып табылады. Сонымен, тәжірибелік диагностикалардың кешенді әдістерінің қалыптасуы негізінде, келесі дәуірдің электрондық, оптикалық құрылғылары (транзистерлер, лазерлер, және т.б.) пайда болатын наноқұрылымдарды алудың технологиялық мәселелерімен анықталады және сонымен бірге көбінесе заттың стандарттық қасиеті – көріністеріне сай келмейтін арнайы физикалық, физика-химиялық және топологиялық қасиеттерімен көрсетіледі.

Наноқұрылымдық және нанотехнология ғылымының дамуы арқасында жаңа сапалы қасиеті бар наноматериалдарды алу мүмкіншілігі туды. Наноэлектроника мен наномеханиканың дамуы жаңа ақпараттық технологиялардың, байланыс құрылғыларының пайда болуы мен өмірдің жаңа сапалы түріне өкелетін проблемалардың шешімі болып табылатыны анық. Осы бағыттар бойынша жетістіктердің даму жолдарының бірі мына екі проблеманы шешумен анықталады: атомдық жинақтау әдістерін ескере отырып, өзіндік ұйымдастыру эффектілерін қоса алғанда, сенімді әдіспен керекті қасиеті бар наноматериалдарды алу; атомдық шешімі бар нанодиагностика жасау әдістерін жетілдіру. Нанотехнология саласындағы заманауи прогрестің арқасында, келешекте көптеген проблемалар шешілетін болады.

Төменде кейбір зерттеу әдістері көрсетілген.

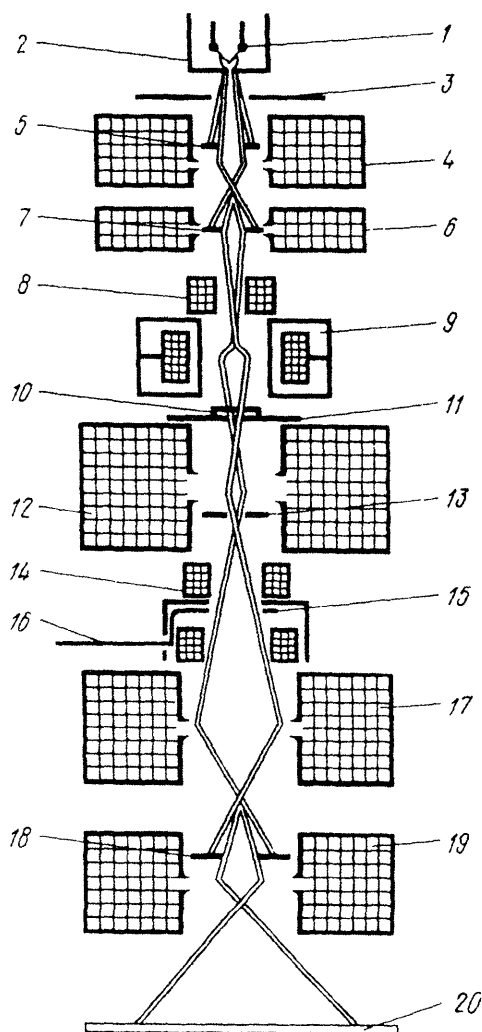
3.1. Электрондық микроскоп

Жарық микроскоптармен салыстырғанда, ұзындығы аз толқынды электрондық сәулені пайдалану сапалық мүмкіншілікті маңызды ұлғайтуға мүмкіндік береді.

Қазіргі уақытта электрондық микроскоптардың бірнеше құрылымдары қолданылады: жарықтандырушы, растрлық (сканерлеуші), эмиссиондық және шағылдырушы. Солардың іштерінде наноматериалдарды зерттеу барысында көп қолданысқа ие болғандары сәулелену және растрлық электрондық микроскоптар.

Жарықтандырушы электрондық микроскоптар бір экспериментте жоғары дәлдікті бейнені және микродифракциондық суреттерді бір және сол бөліктегі үлгіде алуға мүмкіндік береді. Заманауи жарықтандырушы микроскоптар 50 нм-ге дейінгі микродифракциондық сурет түсірілетін, 0,1 нм-ге дейінгі дәлдікті және бөлік өлшемін алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты кей кездері «жоғары дәлдікті жарықтандырушы электрондық микроскоп» [8] термині қолданыла бастады. Алынған көрініс бойынша — материалдың құрылысы, ал дифракциондық суреті бойынша, кристалдық торларының түрлері жөнінде айтуға болады. Жарықтандырушы электрондық микроскоптың қағидалық сұлбасы (40-суретте) көрсетілген. Ол электрондық пушкадан және вакуум ұстанатын 10^{-2} – 10^{-3} Па [128–130] тігінен орналасқан колоннаға қоршалған электромагниттік линзалар жүйесінен құралған. Микроскоптың жарықтандырушы жүйесі электрондық пушкадан және екілинзалы конденсатордан құралған. Электрондық пушка электрондарды эмитациялайтын, электродтарды фокустайтын (оларға үлкен кері потенциал беріледі) катодтан (W немесе LaB_6 -дан қыздырылған жіп) және тесігі бар пластинка түріндегі анодтан тұрады. Катод пен анод арасында үдемелі кернеулі (заманауи микроскоптарда 500–3500 кВ) қуатта электрлік өріс пайда болады. Жылдамдықтың артуына байланысты толқын ұзындығының азаюы ($\lambda = h/mv$, $\lambda = h(2meU)^{-1/2}$) және электрон массасының өзгерістері болады. Толқын ұзындығының кішіреюіне байланысты, жарықтандырушы электрондық микроскоптың оптикалық жүйесінің дәлдік қабілеті артады. Сондай-ақ үдеулі кернеудің өсуі электрондардың өту қабілетінің артуына әкеледі. Кернеуі 1000 және одан да жоғары кВ микроскоптарда қалыңдығы 5–10 мкм-ге дейінгі үлгілерді зерттеуге болады. Анодтың тесігі арқылы өтіп, электрондардың топтамасы конденсорға және юстировка корректорына түседі, ол жерде ақырғы рет зерттелетін үлгіге электрондық сәулені кезеуі жүреді. Объектінің өтуінен кейін электрондар таратылады. Олардың фокусталуы мен экрандағы алғашқы көрінісін алу линзалар (объективті, арық және т.б.) жүйесінің көмегімен жүзеге асырылады.

Аппаратуралық диафрагма үлгі арқылы откен барлық электрондардан, тек өте қатты таралған электрондарды немесе таралмаған, не болмаса әлсіз таралған электрондарды таңдауға мүмкіндік бар. Бірінші жағдайда, алынған көріністе неғұрлым ашық болып үлкен таралу қабілетіне ие (қараңғы түсті көрініс) үлгінің бөліктері көрсетіледі, ал екінші жағдайда — керісінше (жарық түсті көрініс) Бұған дейін шығарылған микроскоптардағы көріністер бекіту фо-



40-сурет Жарықтандырушы электрондық микроскоптың қағидалық сұлбасы [128, 129]

- 1 – катод, 2 – фокустаушы электрод, 3 – анод, 4 – бірінші конденсор, 5 – бірінші конденсордың диафрагмасы, 6 – екінші конденсор, 7 – екінші конденсордың диафрагмасы, 8 – екінші конденсордың стигматоры, 9 – юстировкалық корректоры, 10 – зерттеу объектісі, 11 – объектілерге арналған үстел, 12 – объективтің линзасы, 13 – аппараттық диафрагма, 14 – объективтік линзаның стигматоры, 15 – секторлық диафрагма, 16 – аралық линзаның стигматоры, 17 – аралық линза, 18 – көру аймағының диафрагмасы, 19 – проекциялық линза, 20 – бақылауға арналған экран

топленкасында немесе фотопластинкада жүзеге асырылды. Полюстік ұштардағы геометриялық формалардың бұзылуы және электромагниттік линзалар магнит өрісінің симметриясына ауытқуымен тудырылған астигматизм құбылысын кішірейту үшін, заманауи микроскоптарда сандық фото- және кинокамера қолданылады. Микродифракциялық зерттеулер үшін микроскоптың құрамына, аппаратуралық диафрагманың орнына, қозғалмалы селектрлік диафрагма қолданылады.

Жарықтандырушы электронды микроскопиялық әдістің 3 түрі болады: тікелей, жартылай және жанама.

Тікелей әдіс объектінің құрылысы туралы көбіне толық мәлімет береді, бұл жерде электронға арналған жартылай мөлдір немесе өте мөлдір жұқа металды (фольга) пленка қызмет етеді.

Әдетте фольгаларды массивті үлгілерді жұқарту жолымен алады. Көбінесе жұқарту үдерісінің ең соңғы кезеңінде электронды химиялық ажарлау технологиясын қолданады.

Кейбір жағдайларда фольгаларды суда еритін төсенділерде (NaCl , KCl) вакуумдағы физикалық тозаңдату әдісімен алады.

Осындай әдіспен зерттеу кезінде бөлек дислокация және олардың топтасуын ажыратуға болады. Кейде микроскоптарды арнайы приставка-қондырғылармен жабдықтайды. Мысалы, микроскоптың бағанасында осындай приставка-қондырғының көмегімен, фольганы созғанда болатын деформация кезінде дислокациялық құрылыстың эволюциясын бақылауға болады.

Осы әдісті зерттегенде микродифракциялық талдауды да өткізуге болады. Материалдың құрамына байланысты зерттелетін зонада нүкте түріндегі (түйіршіктері зерттеліп отырған аймақтан үлкен болатын монкристалдар немесе поликристалдар), тұтас немесе бөлек рефлекстерден тұратын (түйіршіктердегі өте ұсақ кристалдар) диаграммаларды алуға болады.

Бұл диаграммаларды есептеу әдісі рентгендік диаграммаларды есептеу әдісіне сәйкес келеді. Микродифракциялық талдау көмегімен кристалдардың бейімделуін және түйіршіктер мен субтүйіршіктердің бейімделмеуін анықтауға болады. Өте жіңішке сәулесі болатын жарықтандырғыш электрондық микроскоптар зерттеліп отырған объектіден өткен электрондардың қуаттық жойылу спектрлері көмегімен, материалдың локальдік химиялық сараптауын, сонымен қатар жеңіл элементтерге де (бор, көміртек, оттегі, азот) сараптама жасауға мүмкіндік береді.

Жанама әдіс материалдың өзін зерттемейді, ол үлгінің үстіңгі бетінен алынған жіңішке репликаны зерттеумен айналысады. Репликаны жасау оңай және әдістемелік түрінен қарағанда ол әлдеқайда жеңіл, себебі фольганы жасау қиын және ұзақ үдеріс болып табылады.

Оны үлгі бетінен оңай алынатын көміртек, кварц, титан немесе басқа заттардың пленкаларын вакуумде тозаңдату жолымен жасайды немесе жеңіл алынатын тотық пленкаларын қолданады. Сонымен қатар репликаларды полимерлік немесе лакты пленкаларды сұйық түрде шліфтің бетіне жағылған түрінде қолдану өте тиімді. Жанама әдістерге қымбат жоғарывольтты микроскоптар қажет емес. Бірақ та жанама әдіс тікелей рұқсаты бар әдістерге қарағанда әлдеқайда артта қалады. Репликаның дәлдік шешімі өзінің шамасымен шектеледі және бірнеше нанометр шамасына дейін жетуі мүмкін (көміртекті реприкалар). Бұдан басқа ол репликаның өзін дайындау кезінде әр алуан бұрмалаулар мен артефактар пайда болуы мүмкін. Сондықтан қазіргі кезде бұл әдіс өте сирек пайдаланылады. Оның көптеген мәселелері, сонымен қатар фрактографияда, көбінесе растрлік электрондық микроскопиясымен шешіледі.

Жартылай тікелей әдіс кейде гетерофазды қорытпаларды зерттегенде қолданылады. Бұл жағдайда негізгі фазаны (матрицаны) репликаның көмегімен зерттейді (жанама әдісі), ал матрицадан алынған бөлшектерді микродифракцияның көмегімен тікелей зерттейді. Осы әдісте реплика бөлінуге дейін ұсақ төртбұрыштарға кесіледі, содан кейін матрица материалының еруін қамтамасыз ететін және басқа фазаның бөлігін сақтайтын үлгіні режим бойынша уландырып-өңдеуін өткізеді.

Уландырып-өңдеуді реплика толығына дейін бөлінбегенше жүргізеді. Осы әдіс әсіресе матрицада ұсақдисперсті фазалардың үлесі аз болған жағдайды зерттеу кезінде ыңғайлы. Репликада өзінің құрылымы болмағандықтан, бөлшектердің дифракциялық бейнелерін зерттеуге мүмкіндік береді. Тікелей әдісте осындай бейнелерді тауып, оларды матрицаға арналған бейнеден бөліп алу өте қиын.

Растрлі электрондық микроскобы (РЭМ)

Растрлі электрондық микроскопта зерттеліп отырған үлгінің бейнесі нақты тоғыстырылған электрон сәулелерімен (5–10 нм) үлгінің бетін сканерлеу кезінде қалыптасады. Осындай сәулені көбінесе электрондық зонд деп атайды [128–130]. Зерттелетін материалдың беткі қабатының электрондармен өзара әрекеттесуі нәтижесінде бірқатар қиын үдерістер отып, әртүрлі сәулеленудің пайда болуына алып келеді (41-сурет). Бұл сәулеленуді әртүрлі аспаптар және құрылғыларды қолданып тиркеуге болады. Суреттің беткі қабатын қалыптастыру үшін шағылысқан электрондар мен екінші электрондарды қолданады. Олардан пайда болған дабыл-

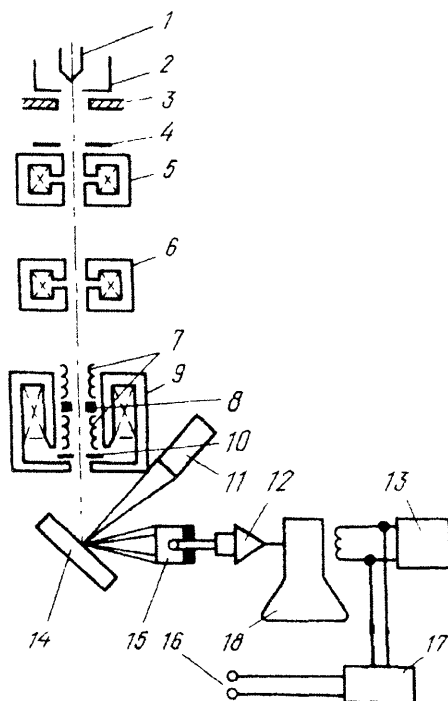
дарды (сигнал) аспаптармен тіркегеннен кейін күшейтеді, сосын бейненің жарығын модуляциялау үшін электронды сәулелік түтікшеде қолданады, оның жаймасы синхронды жылжыған электрондық зондпен бірге болып келеді. Сөйтіп, үлгінің беткі қабатының әр нүктесінің арасы электронды-сәулелі түтікшенің экранындағы нүктеге сәйкес қойылады. Нүктенің бейне жарығы зерттеліп отырған бет қабатынан сәйкес нүктесінен шыққан дабылдың интенсивтілігіне пропорционал болып келеді.

Шағылған электрондардан келген дабылды қолданған кезде, қалыңдығы 1–2 мкм және диаметрі түскен электрон сәуленің аймағынан үлкенірек болатын қабаттан ақпарат пайда болады. Бет қабаттың бейнесінің анықтылығы (рұқсаты) онша жоғары емес болып шығады, есесіне қара-ақ кереғарлығымен (контрастылығымен) ерекшеленеді. Мұндай режим металлографиялық шлифтардағы құрылымдарды зерттегенде пайдалы болуы мүмкін.

Екінші ретті дабылдарды қолданған кезде рұқсат дәрежесі ең үлкен шамаға жетеді, себебі, екінші ретті электрондар 1 нм қалыңдықтағы қабатта пайда болады, ал олардың пайда болу аймағы электрлі сәуленің түсу аймағынан айналасымен шектеулі. Бейненің кереғарлығы, шағылған электрондарды қолданған кезге қарағанда, сәл төмендеу болады, алайда ол өзінің стереометриялық сипатына ие.

Растрлы электронды микроскопияның маңызды жетістіктерінің бірі — жоғары рұқсаттық мүмкіндігі (10 нм-ге дейін, ал арнайы гексаборидті лантан катодтарын қолдану кезінде — 5 нм-ге дейін) және едәуір үлкен фокус тереңдігімен (10 нВ дәлдігі кезінде ол 1 мкм-ге дейін) байланысты болуы. Бұл кедір-бұдырлы бет үлгілерді жоғары сапамен зерттеуге мүмкіндік береді. Приборлардың кейбіреулерінде катодтың орнына автоэмиссиялы зеңбіректерді (пушканы) қолданады, ол өте жіңішке электрлі сәулелерді алуға және рұқсаттың дәлдігін 0,5 нм-ге дейін жеткізуге мүмкіндік береді. Кедір-бұдырлы үлгілердің шекті рұқсат дәлдік дәрежесі тегіс беттерге қарағанда едәуір аз болатынын атап өту керек. РЭМ әдісінің кемшілігі — ол тек өткізгіш материалдарды ғана зерттей алатындығында. Изоляторларды зерттеу үшін әдетте олардың бетіне электрооткізгіш заттың жұқа пленкасын, мысалы, көміртекті тозаңдатады. Мұндай заттарды зерттегенде РЭМ-нің басқа да құрылғылары мен әдістері бар.

Растрлық электрондық микроскоптың қағидалық сұлбасы 41-суретте көрсетілген. Катодпен эмигацияланатын электрондар үдейді және диафрагмалар, линзалар, стигматорлар т.б. жүйесінің көмегімен электрондық сәулеге (зонд) қалыптасады.



41-сурет. Растрлы электронды микроскоптың қағидалы сұлбасы [128, 129]:

1 – катод, 2 – Венельт цилиндрі, 3 – анод, 4, 10 – шектеуші диафрагмалар, 5, 6 – конденсорлық линзалар, 7 – ауытқулаушы катушкалар, 8 – стигматор, 9 – объективті линза, 11 – рентгендік сәулелену детекторы, 12 – күшейткіш, 13 – айналдыру генераторы, 14 – зерттелетін үлгі, 15 – екінші электрондар детекторы, 16 – ауытқулаушы катушкаларға сигналды беру, 17 – ұлғайтумен басқару, 18 – электронды-сәулелі трубка (түтік).

Генератормен байланысқан ауытқушы катушкалар, зерттелетін үлгінің беткі бөлігі бойынша, электрондық зондтың жаймасымен (сканерлеу), электронды-сәулелік түтікшемен синхронды қамтамасыз етіледі. Бейненің ашық-жарық қалыптасуы детекторлардың шағылған электрондар дабылдары бойынша және екінші электрондар мен рентгендік сәулелену арқылы жүреді. Ұлғаю (20-дан 10 000-ға дейін), экран бойынша сәуленің жаймасының амплитудасына қарай біршама өзгеру жолымен және үлгі бойынша электрондық зонд арқылы арнайы құрылғымен өткізіледі.

Материалдың электрондармен сәулеленуі кезінде рентгендік сәулелену пайда болуына байланысты, РЭМ-де рентгенспектралді микросараптау (РСМА) әдісі кеңінен қолданысқа ие болды. Сондықтан барлық электрондық растрлық микроскоптарға осы әдістердің үйлесімін қатар алу қарастырылған. Рентгендік сәулелену компоненттерінің толқын ұзындықтарының спектрін және рентгендік кванттар энергиясын тіркеуге мүмкіндігі бар. Осы мәселе зерттеліп отырған материалдың, сонымен қатар жеке таңдалып алынған нүктелерде де химиялық құрамның жоғары сезімтал сапалы және сандық сараптамасын өткізуді қамтамасыз етеді (ондықмыңдық пайыздар). РСМА-ның кеңістіктік рұқсаты 200-ден 500 нм-ға дейінгі құрайды және үлгінің бетін дайындау сапасына барынша тәуелді болады.

3.2. Зерттеудің спектрлік әдістері

Спектрлік әдістерге әдетте қатты денелердің бет қабаттарын зерттеу әдістері жатады, олар зерттеліп отырған материалды электрондар, иондар және фотондармен сәулелену кезінде пайда болатын шағылған сәулеленулердің энергетикалық спектрлерін сараптауға негізделген. Ондай әдістердің қазіргі кезде бірнеше ондаған түрі белгілі. Бірақ та осы әдістердің барлығы арнайы наноматериалдарды зерттеуге арналмаған. Мысалы, кең танымал рентгенспектральды микросараптау әдісі мен сандық сараптау кезінде үлгідегі сарапталынатын аймақтың диаметрі 1–2 мкм, ал рентгендік фотоэлектронды спектроскопиясында 2–10 мм құрайды. Сондықтан біз төменде әдістердің бірқатарын, бір жағынан, наноматериалдарды зерттеуге қызығушылық тудыратын, ал екінші жағынан иллюстрациялық және кең қолдануға болатын әдістерді қарастырамыз.

Электрондық Оже-спектроскопиясы (AES)

Бұл әдіс екінші Оже-электрондардың энергетикалық талдауына негізделген. Оже әсерін 1925 жылы француз физигі ашқан, сондықтан бұл эффект сол физиктің есімімен аталған. Түсетін электрон атомның ішкі қабықшасындағы электронды соғады. Нәтижесінде үлгінің бетіндегі атомдардың қозуы екінші электрондардың эмиссиясымен байқалады. Олардың аздаған мөлшері (порядка 10^{-5}) фотондардың бірдей шығусыз (рентгендік сәулелену кванттарсыз) орбитааралық отулері нәтижесінде үлгіден шығады. Осындай электрондар Оже-электрондар деп аталады. Оже-элек-

тронның кинетикалық энергиясы ішкі қабықшаның энергиясының айырмашылығымен анықталады, яғни жоғары жатқан энергетикалық деңгейдегі энергиясымен сол қабықшадан электрон қағып арылады да, пайда болған вакансияға шығарылған Оже-электроны өтеді.

Оже-электрондар энергиясы бойынша оларды шығарған атомдардың қасиеттері туралы айтуға болады. Осы тұрғыдан, Оже-электрондардың энергетикалық спектрлік талдауы зерттеліп отырған заттың бет қабатының химиялық құрамын жорамалдауға мүмкіндік тудырады, ал кейбір жағдайларда сондағы атомдардың химиялық байланыстары туралы мәлімет береді. Гелийден ауыр болатын барлық элементтерді анықтауға болады. Электронды Оже-спектроскопиясын қолданатын аспаптарда түсетін шоқ электрондардың энергиясы 0,1–3 кэВ құрайды [129, 130]. Сонымен бірге бет қабатының құрамы 0,5–3,0 нм тереңдікте зерттеледі. Дабылға негізгі үлесті атомдардың алғашқы екі-үш қабаты береді. Беттік қабаты бойынша рұқсат дәлдігі электрондардың бірінші шоқтарының диаметрімен анықталады және ол 50 нм құрайды.

Екінші иондардың масс-спектроскопиясы

Бұл әдісте зерттелетін материалдың беті екінші иондармен арылған ион шоқтарымен тозандатылады және олардың келесі тозаңдату өнімдері сараптауға түседі. Екінші иондар зонд аймағында 2–3 беттік атомдық қабаттардың химиялық құрамы жөнінде ақпаратты таратады және масса-спектрометр көмегімен зерттеледі. Әдістің сезімталдығы жоғары және сутегі мен гелийді қоса барлық химиялық элементтерді анықтауға мүмкіндік береді. Тереңдік бойынша рұқсат-дәлдігі 1–10 нм құрайды, ал беттік бойынша иондық шоқтың қалыптасуына тәуелді және 3 мм-ден 500 нм-ге дейін тұрады, ал арнайы иондар көзін қолданғанда 40 нм-ге дейін болады [129, 130].

Лазерлік микрозондтық талдау

Әдіс импульстік лазерлі сәулелену шоғын қолдануға негізделген, сол өрекеттің әсерінен материалдың бет қабатының таңдалған нүктесінде микроколемі буланады және оның ионизациялануы жүреді [130]. Құралған иондар масса-спектрімен талданады. Материалдың зерттелуі вакуумда өтеді. Импульстің сәулелену ұзақтығы жарықтық спектрдің ультракүлгін диапазонында 30 нс құрайды және одан да кіші болады. Дақтың диаметрі 100–500 нм-ге

дейін жетеді. Дақтағы энергияның аз тығыздығына (10^8 – 10^{11} Вт/см²) байланысты, буланған иондардың бастапқы жоғары емес энергиясына (60 эВ шамадағы) және осы энергияның аз шашырауына байланысты элементтердің аз болуы кезінде, талдаудың жоғары сезгіштігі қамтамасыз етіледі. Әдіс материалдардың барлық түрлерін зерттеуге және химиялық элементтердің, сондай-ақ оң, теріс иондарын талдауға мүмкіндік береді, сонымен қатар изотоптарды және органикалық радикалдарды идентификациялауға рұқсат етеді. Әдістің кемшілігі – элементтердің сандық мазмұнын анықтаудағы төмен дәлдігі болып табылады (негізгі элементтер үшін қателік 10%-ға дейін, ал аз көлемде қатысатын элементтер үшін 30%-ға дейін).

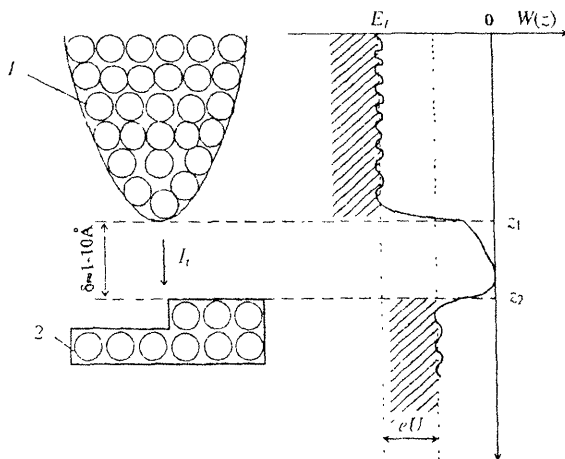
3.3. Зерттеудің сканерлеуші зондық әдістері

Осы әдістер – наноматериалдар мен нанотехнологиялар саласындағы кең қолданысқа ие болатын әдістер. Берілген әдістің топтамасының негізгі идеясы – зерттелетін материалдың бет жағынан ақпаратты оқи алатын құрылғының көмегімен зондты қолдану. Көп жағдайда зондтың жұмыс материалы ретінде алмас инесі қолданылады, оның ұшы 10 нм шамасында болады. Жоғары дәлдікті позициялаушы (сканерлеуші) механизм көмегімен зондты үлгінің үстіңгі бет жағында үш координат бойынша қозғалтады. Зондтың екі қозғалу диапазоны бар: жоғары жылдамдықпен, сәйкесінше төменгі дәлдікпен дәрежі қозғалыс арқылы, және 0,1–1 нм-ге дейінгі позициялаудың жоғары дәлдігі мен төменгі жылдамдықпен дәлмедәл қозғалу. Позициялаудың үлкен дәлдігі биіктік бойынша қамтамасыз етіледі. Зондтан берілген дабыл компьютердің көмегімен өңделеді және үш өлшемді бейнеге айналады. Түсірілетін дабылдарды өңдеу, олардың сүзгіден өтуі мен түзетулері үшін арнайы бағдарламалар пакеті қолданылады. Зондық микроскоптардың құны мен өлшемдері, электрондықтарға қарағанда анағұрлым төмен, ал мүмкіншіліктері шамалас. Әсіресе, зондтық микроскоптар үшін вакуумның болуы шарт емес, зерттеу материалдары алуан түрлі бола алады, мысалы: оқшаулар (изоляцияр), жартылай өткізгіштер, биологиялық объектілер. Сонымен бірге зерттейтін объектілерді бұзбай-ақ және бет қабатын қарапайым өңдеу түрін өткізу арқылы дайындауға болады (мысалы, жеке бөлігін жылтырату).

Сканерлеуші туннельдік микроскопия (STM)

Бұл әдісте зонд ретінде электроткізгіш ұштар (42-сурет) пайдаланылады. Зонд пен үлгінің арасында 0,1–10 В ретті электрлік кернеу, саңылауда 1–10 нА шамасында болатын туннельдік ток пай-

да болады, ол зерттелетін материалдың бет жағындағы атомдардың пішін үйлесіміне және қасиеттеріне тәуелді болып келеді. Бұл ток құралдармен (приборлармен) тіркеледі. Бұл әдістің туннельдік деп аталуы – туннельдік әсер негізінде ток пайда болады, яғни классикалық механикамен рұқсат етілмеген аймақтан электрондардың кванттық өту нәтижесі. Бұл аймақ – ине ұшы мен зерттелетін материалдың бет жағының жақын нүктесі арасындағы шамасы $2-10 \text{ \AA}$ болатын саңылау болып табылады. Туннельдеуші электрондардың энергиясы 1 эВ шамасын құрайды [4]. Заманауи аспаптарда, саңылаудың көлемін ауыстыратын аспаптың кері байланысы есебінен болатын туннельдік ток шамасы тұрақты ұсталып тұрады (Z өсі бойынша зондты көшіру). Неғұрлым жақсы жағдайда туннельдік микроскоптың сканерлеу әдісі жазықтық бойынша (x және y координаттары) $1 \text{ \AA}$ -ге дейінгі, ал биіктігі (z координаты) бойынша $0,01 \text{ \AA}$ -ге дейінгі дәлдікті қамтамасыз етеді [4]. Бұл әдісті толықтыру және модернизациялаудың көптеген нұсқалары бар. Сонымен, сканерлеуші туннельдік спектроскопиясы, бет қабаттың әртүрлі нүктелеріндегі вольтамперлік сипаттамасында немесе әртүрлі кернеулер кезінде бет жақтың бейнесін алуға негізделген. Бірінші жағдайда, туннельдік токтың екінші туындысының шамасы бойынша, ине тоқтаған кезде атомның түрін анықтауға болады, ал екінші жағдайда, жартылай өткізгіштер мен аса өткізгіштер үшін зондтық құрылымдардың параметрлері анықталады [4].



42-сурет Сканерлеуші туннельдік микроскоптың қағидалық сұлбасы:

1 – зонд, 2 – зерттелетін үлгі, I – d шамасындағы саңылаудағы туннельдік ток, E_f – Ферми деңгейі, U – зонд пен үлгі арасындағы түсірілген кернеу, W – энергия, e – электрон заряды, Z – биіктік бойынша координат өсі [4]

Сканерлеуші туннельдік микроскоп әдісінің шектеулері бойынша зерттелетін үлгі материалының міндетті түрде электр өткізгіш қасиеті болуын және жоғары дәлдікті алу үшін жоғары немесе өте жоғары вакуум мен төменгі температураларды (50–100 К-ға дейін) қажет етеді. Сондай-ақ, дәлдігі 1 нм шамасындағы диапазон үшін бұл талаптар міндетті емес.

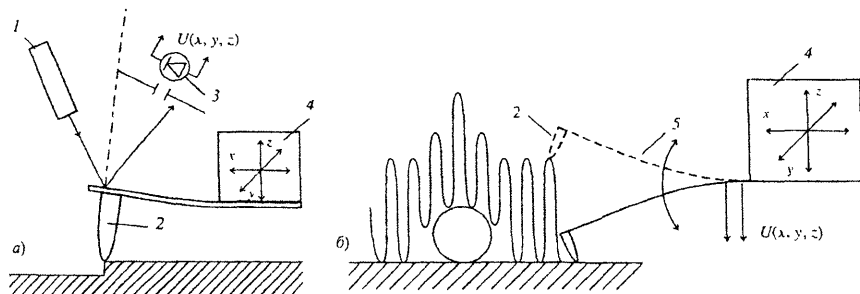
Атомды-күштік микроскопиясы (AFM)

Бұл әдісте зерттелетін бет қабат пен зонд ұшының (иненің) әсерлесу күшінің өзгеруін тіркейді. Ине, қаттылығы белгілі болатын консольдық арқалықтың соңында орналасады (43-сурет). Осы консольды арқалық үлгінің бет қабаты мен ине ұшының арасында пайда болатын үлкен емес күштер әсерінен иіліп, бүгіледі. Осы күштер кейбір жағдайларда Ван-дер-Ваальс (молекулярлы), электростатикалық немесе магниттік болуы мүмкін. Инесі бар арқалық кантилевер деп аталады.

Кантилевердің деформациясы оның сыртқы бетіне түсетін лазерлік сәуленің ауытқуы бойынша өлшенеді немесе кантилевердің материалында бүгілу кезінде болатын пьезорезистивтік эффект көмегімен өлшенеді [4].

Атомдық-күш микроскоп әдісі түрлерінің екі үлгісі бар. Контактілі үлгіде иненің ұшы (алмасты, фулеритті немесе кремнийді беріктендіретін жабындысы бар) жұмыс режимінде зерттелінетін бетпен үздіксіз байланыста болады. Осы үлгінің қарапайымдылығына қарамастан, оның кемшілігі де бар, ол — зерттелетін материалдың немесе иненің бүліну мүмкіндігі. «Квазиконтактілі» немесе «контактілі емес» режимінде кантилевердің өздік тербеліс параметрлерінің өлшенуі жүргізіледі (резонанстық жиіліктер, тербелістің өшуі, әсер етуші күш пен орын ауысу арасындағы фазалық жылжу). Кантилевер инесі бұл жағдайда үлгі бетінен белгілі бір қашықтықта болады (10–500 Å) және онымен біршама Ван-дер-Ваальстің алыс әсер етуші күші көмегімен әрекеттеседі [4].

Заманауи аспаптар қатарында ине үйкелісінің күшін өлшеу мүмкіндігі болатын аспаптар бар. зерттелетін материалдың бөліктерінің серпінділік картасын түсіру, электрлік импедансты түсіруге, нанокаттылықты сынауды тырнау әдісімен жүргізуге, ал жартылай өткізгішті алмас инелерді қолдау кезінде — үлгі бетінің сыйымдылығын, бетқабаттың өткізгіштігін, сыйымдылықтың өзгеруі бойынша қоспаның концентрациясын анықтауға болатын мүмкіншілік етері бар аспаптар болады. Жазықтық бойынша дәлдік рұқсаты (x және y координаттары) 1 нм шамасында, ал биіктігі



43-сурет. Атомдық-күштік микроскоп әдісінің екі мод сұлбасы:

а) байланысу моды, б) квазиконтакттік моды [4]:

1 – лазер, 2 – ине, 3 – майысуды өлшеу не болмаса кантилевер тербелісін өлшеу жүйесі, 4 – инеге әсер етуші күштерді тіркеу жүйесі.

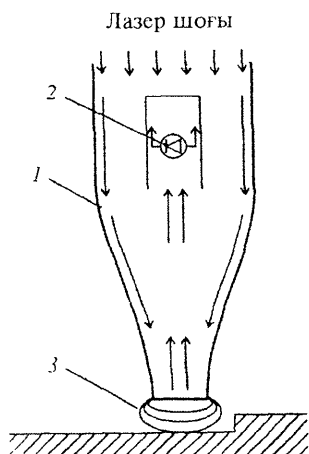
бойынша (z координаты) – 0,1 нм-ге дейінгі шаманы құрайды. Әдістің қажетті бір шарты ине материалының беріктігі болып табылады. Бірақ та, зерттелінетін материалдардың көбісі үшін иненің алмасты немесе фуллеритті болуы жеткілікті.

Магниттікүшті зондық микроскоп (MFM)

Берілген әдіс алдыңғы әдістің дербес түрі болып табылады. Айырмашылығы – кантилевер инесінің ұшы магниттік материалдан немесе ине ферромагниттік жабындыдан тұратындығында. Бұл жерде кантилевер үлгінің магниттік құрылымына сезімтал келеді. Бұл әдістің дәлдігі әзірше 10–50 нм [4] шамасын құрайды. Магниттікүшті зондық микроскопты қолдану әсіресе ферромагнетиктердің жұқа пленкаларын, мысалы, электроника мақсаты үшін зерттеу кезінде тиімді.

Жақын оптикалық аймақтың сканерлеуші микроскопы (SNOM)

Бұл әдісті кей кездері жақын аймақты оптикалық микроскоп деп атайды. Осы әдісте, зонд ретінде, зерттелетін үлгіге қаратылған, жіңішке жарықтың толқын арнасы (жарықты талшық) қолданылады (44-сурет). Бұл жерде жарық талшықтың ұшының ең кіші диаметрі жарықтың сәулелену толқынының ұзындығынан аз болуы қажет. Бұл жағдайда жарықтың толқын арнасы үлкен қашықтыққа шықпайды, тек аздап қана оның ұшынан



44-сурет Жакын оптикалық аймақтық сканерлеуші микроскоп

өдісінің қағидалық сұлбасы:

1 – толқындаушы, 2 – фотоқабылдаушы, 3 – толқындаушының ашық бастың жарықтың аймағы (жарықтық сәулелену толқынының ұзындығының аз диаметрімен) [4].

«көрінеді» [4]. Толқын арнасының екінші ұшында лазер және жарық толқындануының бос жиегінен шағылған сезгіш фотоқабылдаушы орналасады. Зерттелетін бет пен зонд ұшының дабылы арасындағы аз ара қашықтықты есепке алғанда, беттің үш өлшемді көрінісін құру үшін амплитуда мен шағылған жарықтық толқынның фазасы қолданылады. Әдіс 10 нм-ге дейінгі рұқсат дәлдігіне жетуге мүмкіндік береді.

Нанотехнологияларды қолданатын кейбір соңғы шыққан аспаптарда лазер мен фотоқабылдаушылар атомдық-күш микроскоп инесінің ұшында орналастырылады, бұл екі әдісті де біріктіруге мүмкіндік береді [4].

3.4. Сканерлеуші электрондық микроскопты қолдану аймағы және туннельдік режим

Микросхеманың қолданылатын элементтерінің сызықтық өлшемдерін кішірейту микроэлектрониканың ең негізгі мәселелерінің бірі болып табылады. Өлшемдері бірнеше немесе ондаған нанометр болып келетін схемалардың элементтерін құрастыру электрониканы сапалы түрде өзгертеді және оны наноэлектроника деп аталатын жаңа ғылым саласы зерттейді. Сонымен қатар элементтер жұмысының физикасы да өзгертін болады. Олар негізінен кванттық механика ұстанымдарында жұмыс істейтін болады [1, 2]. Интегралды наноэлектронды кванттық схемаларды құрастыру нанотехнологияның түпкі мақсаты болып табылады. Нанотехнологияны зерттелетін үлгі бетінде наноөлшемдерге ие болатын, сонымен қатар жекелеген атомдар мен молекулалардан тұратын функционалды элементтерді құрастыру әдістері мен амалдарының қосындысы ретінде анықтауға болады. Жартылай өткізгіш пластинаның бетіне маска жасауды қосатын және кейіннен микролитографияны, соның ішінде рентгендік, электрондық және ион-

дық литографияны қолданатын дәстүрлі әдістерді қолдану болашақта наноөлшемді көлденең өлшемдері бар қатарларды қалыптастыруға мүмкіндік береді [3]. Алайда жеке молекулалар мен атомдар негізіндегі элементтерді дәстүрлі жолдармен құрастыру мүмкін емес. 1980 жылы IBM фирмасының Швейцариядағы бөлімшесінің қызметкерлерімен бірге Г. Биннинг және Г. Рорермен құрастырған сканерлеуші туннельдік микроскоп (СТМ) өлшемдері 0,01 нм болатын металдық және жартылай өткізгіш төсеніштер зақымданбай бақылауға және талдама жасауға мүмкіндік берді [4]. СТМ көмегімен атомдық ажырату қабілеті арқылы өткізгіш Туннельдік-зондтық нанотехнологияның физикалық негіздері болып келетін әртүрлі монокристалдық және поликристалдық материалдардың бет бедерінің бейнелері алынған болатын, қатты денелердің бет бедерлерін зерттеудің жаңа әдістері ойлап табылды [5–11]. СТМ-ның жұмыс істеу ұстанымы қарапайым: сканерлеуші туннельдік зонд үш координаталы пьезоқұрал ішіне орнатылған және зерттелетін үлгі бетіне перпендикуляр орнатылатын металдық ине тәріздес электрод ретінде болып келеді. Пьезоқұрал арқылы зонд туннельдік ток пайда болғанға дейін үлгінің бетіне қарай жылжитын болады. Бұл туннельдік ток зонд пен үлгі бетінің арасындағы саңылау және электродтар арасындағы кернеумен анықталатын болады. Егер де туннельдік ток және кернеу тұрақты болса, онда зонд арқылы сканерлеген кезде зерттеліп отырған үлгінің бет бедері туралы әртүрлі ақпарат алуға болады. СТМ зерттелетін материалдардың бет бедерінің физикасын атомдық деңгейде зерттеудегі таптырмайтын құрал болып табылады. Туннельдік микроскопия әртүрлі үдерістерді, соның ішінде химиялық немесе иондық өңдеу үдерістері кезіндегі материалдар бет бедерлері құрылымының өзгеруін, сонымен қатар пленкаларды алудағы әртүрлі үдерістерді зерттеуге мүмкіндік берді [12]. Туннельдік микроскопты ойлап тапқан ғалымдар туннельдік зондтан материалдың булануы арқылы өткізгіш төсенішін алуға болатыны туралы жария еткен [13]. Кейінгі зерттеу жұмыстары СТМ негізінде зондтық нанотехнология сияқты жаңа технологияны дамытуға болатынын көрсетті. Бұл технологияның негізінде, туннельдік зондты, әртүрлі үлгілер бетіне кейбір объектілерді өрнектеу, сонымен қатар ол объектілерді нанометрлік аймақтарда қалыптастыру үшін қолдануға болады [14–16]. Зонд әртүрлі материалдардың бет бедерлерін зерттеу үшін айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізуге мүмкіндік берді. Зонд едәуір сезімтал арқалыққа (зонды бар арқалық және оның ұстағышы каптивелевер деп аталады) бекітілетін, сканерлеуші атомдық-күштік микроскоптар (АКМ) [17] құрастырылған болатын. Атомдық-күштік микроскоптар диэлектрлік үлгілердің бет бедерін атомдық ажырату қабілетімен зерттеуге мүмкіндік береді [18].

Туннельдік-зондтық нанотехнология (ТЗН) екі негізгі бағыт бойынша дами бастады: ультражоғары вакуумды нанотехнология және атмосфералық қысымдағы газдар мен сұйықтардағы нанотехнология, себебі жоғары вакуумда да, атмосфералық жағдайларда да жұмыс істейтін СТМ құрастырылды. Жоғары вакуумды ТЗН-ның негізгі артықшылықтары ретінде жекелеген молекулалар мен атомдардың орын ауыстыруына байланысты әрекеттер жасауға мүмкіндік беретін таза көлемдегі таза үлгілермен жұмыс істеу мүмкіндігін айтып кетуге болады. Алайда ине тәріздес электрод пен үлгі арасындағы массалық тасымал, молекулалар мен атомдардың үлгі бетінде жинақталуы, олардың электродтар аралық саңылаудан алыстауы және қоспалардың вакуумдық көлемнен келіп түсуі үлгінің бет бедері мен көлем ішіндегі жағдайларға әсер етуі мүмкін. Газдар мен сұйықтардағы ТЗН тұжырымдамасы бойынша белгілі бір талаптарға сай етіп таңдалып алынған ультражоғары жиілікті технологиялық тасымалдағыштар арқылы терең вакууммен байланысқан нанотехнологиядан кейбір параметрлер бойынша кем түспейді. Бұл жағдайдағы әсер ету объектілері жекелеген атомдар мен молекулалар емес, өлшемдері 10–30 нм болатын объектілер, мысалы, кластерлер [19] болып келеді. Жоғары вакууммен салыстырғанда газдар мен сұйықтардағы ТЗН өнеркәсіп пен технологияда айтарлықтай ерекшеліктерге ие болады. Маскалар мен шаблондарды қолданатын жоғары деңгейлі ажырату қабілеті бар дәстүрлі литография микротехнологиядан субмикротехнологияға әкеледі, ал болашақта нанотехнологияға әкелуі мүмкін (1-сурет). Зондтық микроскоптар, олардың негізінде туннельдік-зондтық нанотехнологияны жүзеге асыру үшін қажетті құралдар жасауға жағдай туғызады. Нанотехнологияға өтудің осындай жолы ТЗН үдерісін бір уақытта бақылауға және жүзеге асыруға мүмкіндік беретінін атап айту керек. Вакуумдық және атмосфералық нанотехнологиялар жекелеген функционалды элементтер түрінде келетін наноэлектрониканың [20] дискретті құралдарын, сонымен қатар ақпараттарды жоғары тығыздықпен жазатын жады құралдарын қалыптастыруға, кейіннен элементтері нанометрлік өлшемде болатын интегралды кванттық схемалар жасауға қол жеткізеді. Мұндай жағдайларда молекулалық электроника туралы идея жүзеге асырылуы мүмкін [21]. Элементті база ретінде жекелеген молекулаларды қолдану және модификациялау ойластырылуда. Электрониканың ең қарапайым әрі «дөрекі» элементі база ретінде органикалық және бейорганикалық қосылыстардың лигандаларымен жалатылған металдық және жартылай өткізгіш кластерлер болуы мүмкін [22]. Сипаттамалы өлшемдері 30 нм-ге жететін бұл элементтер ерекше қасиеттерге ие. Лигандалық жабындылар оларды тұрақты күйге ауыстырады. Өз кезегінде лигандалық кластерлер, мысалы, негіздері арасында ме-

талдық байланыстары бар металдық тізбектер құрайды. Лигандылық кластерлер негізіндегі элементті база дискретті бір электронды туннельдеу эффектісі [23] негізінде жұмыс істейтін интегралды схемаларды, сонымен қатар кристалда үлкен өнімділікке және сыйымдылыққа ие болатын ОЕҚ-ны жасауға мүмкіндік береді.

Сканерлеуші зондық микроскоп құрылғысы және жұмыс істеу ұстанымы

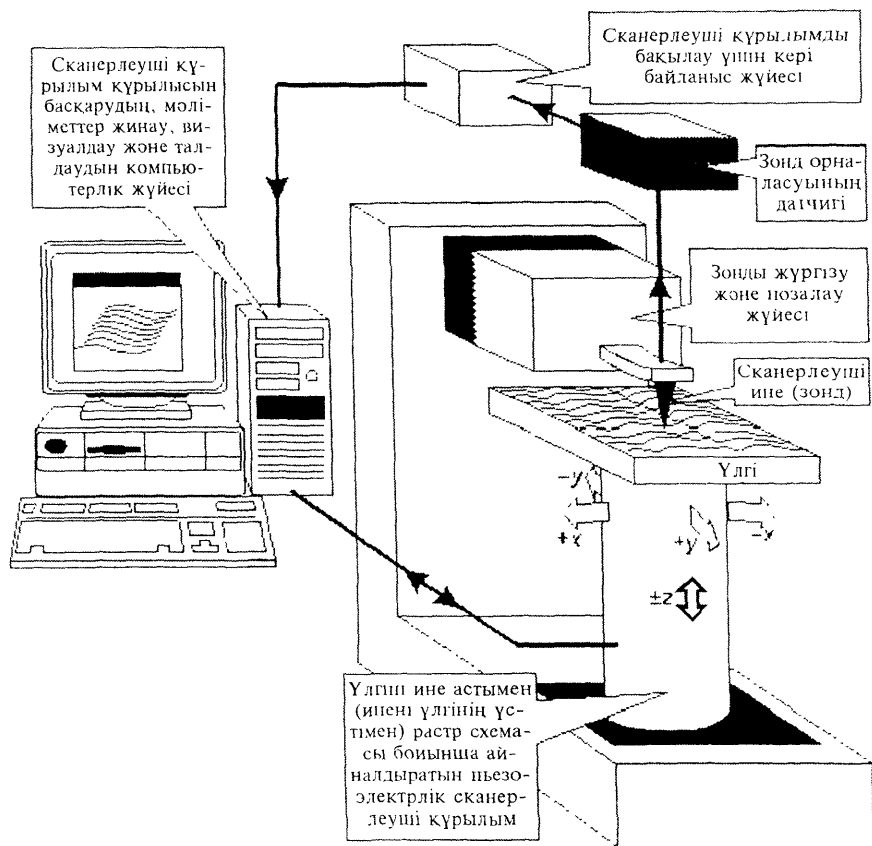
Қазіргі кезде сканерлеуші микроскоптардың көптеген және әр алуан түрлері қолданыс үстінде, бірақ та олардың сыртқы бейнесі әртүрлі болғанымен, жұмыс істеу ережесінде және құрылымында аз ғана өзгеріс бар. Қатты денелердің беткі қабатын немесе нано-құрылымды беткейлердің қасиетін зерттеуде және морфологиялық талдауда сканерлеуші зондық микроскоп ең тиімді әдіс болып табылады. Локальді қасиеттерді және морфологиялық талдау кезінде сканерлеуші зондық микроскопта зонд қолданылады, оның жұмыс істеу аумағы ондаған нанометрді құрайды. Үлгіні зерттеу кезіндегі зонд пен үлгі бетінің арасындағы ара қашықтық 0,1–10 нм-ге дейін болады.

Сканерлеуші зондық микроскоптың жалпы сұлбасы 1-суретте келтірілген, оның жұмыс істеу тәртібі келесідей: зерттелетін деп отырған бетке зондты позициялық жолмен түсіреді. Зонд пен үлгінің бір-біріне жақындауы кезінде зерттеліп отырған беткі құрылым мен зондтың арасында өзара әрекеттесу басталады. Үлгінің бетін зерттеуде зонд сканерлеуші құрылғының көмегімен іске асырылады, ол инерлік зондтың көмегімен сканерлеу жүргізеді. Бұл құрылғы пьезокерамикалық түтік ретінде қолданылып, оған бөлек-бөлек үш жұп электрод орналасқан.

Зондтың зерттеу аймағымен әрекеттестігі ғана СМЗ-ның қолданылу аймағы мен мүмкіндігін анықтайды. *Атомдық-күштік микроскоптық режимі.* Атомдық-күштік микроскоптың жұмыс істеу тәртібі үшкір иненің үлгісінде зондталған жазықтықтың бойымен сканерлейтін үлгіге негізделген. Иненің ұшы кантилевердің соңында иілгіш пластина ретінде орналасқан, оның екінші ұшы сканерге бекітілген. Иненің ұшының бетпен әрекеттесу күші кантилевердің қалпын өзгертеді, мысалы, оны алшақтауға мәжбүрлейді. 45-суретте атомаралық күштің үлгі мен ине ұшының ара қашықтығына қисық тәуелділігі көрсетілген. Инені бетке жақындатқан сайын иненің атомы үлгінің атомына қаттырақ тартыла бастайды. Тартылу күші олардың электрондық бұлттары электростатикалық түрде тебіле бастағанша күшейе береді. Атомаралық ара қашықтықты одан әрі азайтқан кезде электростатикалық тебілу экспоненталық түрде

тартылу күшін әлсіретеді. Ол күштер атом арасындағы ара қашықтық $2\text{А} \cdot 0$ болған кезде тепе-теңдікте болады.

45-суретте атомаралық күштердің иненің ұшы мен үлгінің ара қашықтығына тәуелділігі көрсетілген.



45-сурет Сканерлеуші зондық микроскоптың құрылымдық сызбасы

Әрекеттесудің түрі мен дәрежесіне байланысты, АҚМ жұмыс режимдерін келесі түрлерге бөлуге болады: контактілі, контактісіз және кезеңдік. Зондтың бетпен әрекеттесу күштерін ұзақ мерзімді және қысқа мерзімді деп бөледі. Қысқа мерзімді күштер $1-10\text{А}^*$ ара қашықтықта, электронды қаптаманың, ине ұшының атомы жабық кезде пайда болады және ара қашықтығын өсіре отырып, тез құлайды

Қысқа мерзімді атоммен әрекеттесу кезінде бетке ине ұшының тек бірнеше атомы кіреді. Беттің суретін осы түрмен алған кезде АҚМ контактілі режимде жұмыс жасайды. Ұзақ мерзімді күштердің пайда болуы вандервальстік, электростатикалық немесе магниттік әрекеттесумен түсіндіріледі. Ондай күштер арақашақтыққа тәуелділіктен неғұрлым әлсіздеу және көру саңылауының үлкеюі кезінде пайда болады, үлгі бірден бірнеше мың ангстремге дейін болады. Ұзақ мерзімді өзара әрекеттесуде әрі қарай салыстырмалы түрде әлсіз арақашықтықты үлкейте отырып құлауы иненің ұшын құрушы атомдардың санына әсерін тигізеді. Ұзақ мерзімді күштерді қолдана отырып, бетті зерттеу контактісіз режимде іске асады. Контактілі және контактісіз режимдер арасындағы кезеңдік жағдайы ине мен беттің қысқа әрекеттесу кезіндегі сканерлік үдерісте орын алады. Ол режимде консуль өз резонанстық жиілігінде жоғары амплитудамен (50–100 нм) тербеледі. «Обстукивания» режимі контактілі режиммен салыстырғанда, көлденең бет бойынша неғұрлым жоғары мәнмен сипатталады. Зондтың бетпен шынайы әрекеттесуі біршама күрделі сипатқа ие. Ең бастысы АҚМ алыс тұрған жағдайда үлгіге тартылып, жақын болғанда тебіледі. АҚМ-нің беттің рельефті суретін беруі аздаған қатпарлардың майысқақ кантилеверде тіркелуіне байланысты болады.

АҚМ топографиялық суреттерді алуға, кедір-бұдырлықтарды олшеуге, атомаралық құрылымы бар түрлі органикалық және биологиялық объектілерді зерттеуге арналған метрологиялық аспап.

Бақылау сұрақтары

1. Наноматериалдарды зерттеу кезінде қандай әдістер қолданылады?
2. Электрондық микроскоптың жұмыс істеу ұстанымы.
3. Электрондық микроскоптардың қандай түрлері бар?
4. Жарықтандырушы электронды микроскопиялық әдістің қандай түрі болады?
5. Зерттеудің спектрлік әдістері туралы не білесіз?
6. Сканерлеуші зондық микроскоптың жұмыс істеу тәртібі неден тұрады?
7. Сканерлеуші зондық микроскоптың атомдық күштік микроскоптың режиміндегі физикалық негізі қандай?
8. Кантилеверлік түрдегі зондтың қызметі неге негізделген?
9. АҚМ-нің қандай негізгі жұмыс істеу режимдері бар?
10. АҚМ режимдерін не үшін қолданады?
11. Бейннен өңдеу кезінде қолданылатын сканерлеуші зондық микроскоптың көмегімен алынған медиандық сүзгілеудің тәртібін түсіндіріңіз
12. АҚМ-нің көмегімен алынған суреттерге соңғы өлшемдер мен ине ұшының көлемдері қалай әсер береді?

ГЛОССАРИЙ

Нано — 10^9 м (грек тілінен nanos — ерегежейлі), көлемін белгілейтін өлшем бірлікті білдіретін қосымшасы.

Нано өлшем — 1-ден 100 нм-ге дейінгі аралықтағы өлшем. Салыстыру үшін макро өлшем 10 мкм-ден үлкен болатын өлшемдер; мезообъект 100 нм-ден үлкен болатын барлық өлшемдер.

Наноқабат қалыңдығы — 100 нм-ден аспайтын жұқа қабатша

Наножүйе — өлшемдері 1-ден 100 нм-ге дейінгі аралықты қамтитын жүйе.

Нано құрылым — бұл құрылымының өлшемі 1-ден 100 нм-ге дейінгі аралықтағы өлшемдер жиыны

Нано түтікше диаметрі бірнеше нанометр, ал ұзындығы он шақты микрон болатын миллиондаған көміртегі атомдарынан тұратын молекула.

Нано бөлшектер — 1-ден 100 нм-ге өлшемдегі бөлшектерді нано бөлшектер деп атайды.

Сканерлеуші микроскопия (СП) - сканерлеуші микроскопта электрондар объектінің бетімен шағылысады да, кері бағытта қозғалу кезінде суретті береді. СП-ның шешуші қабілеті трансмиссионды электронды микроскопқа қарағанда төмен. СП көмегімен қабығы қатты кейбір ағзаларды тірі күйінде зерттеп, кейбір тіршілік иелерінің жабынының ұсақ детальдарын көрсететін тамаша фотосуреттер алуға болады.

Нанотехнология — сапалы және жаңа қасиеттері бар материалдарды алуға арналған, атом мен молекула деңгейіндегі әдістер мен тәсілдердің амалдау жиынтығы.

Наноматериалдар — құрылымдық элементтердің өлшемдері ең боламаса бір бағытта 100 нм-ден кем бола тұра, сапалы жаңа қасиеттерге ие болатын функционалды және эксплуатациялық сипаттамалары бар материалдар

Наноғылым — нанометрлік өлшемдері болатын материалдық объектілердің қасиеттерін бейнелеп, болжап түсіндіретін ғылым жүйесі.

Нанокластер — өлшемдері 0,1 нм шағын атомдардан тұратын құрам.

Нанобөлшектер — кішкене молекулярлық кластерлер мен макроскопиялық қатты денелер арасындағы атомдардан (молекулалардан) құралған аралық құрылымдар. Нанобөлшектер бір немесе бірнеше элементтер атомдарынан тұрады және өлшемдері <100 нм болады.

Нанокристалл — кристаллографиялық құрылымы болатын нанобөлшектің аналогі

Нанокристалдық материалдар — нанокристалдардан тұратын шағын және дисперсті материалдар.

Нанообъектілер — жекке оңашаланған бөлшектерден тұратын копбөлшекті жүйелер

Наножүйе — нанометрлік өлшемі болатын элементтердің өзара реттелін байланысқан түріндегі объект. Наномасштабтық факторларын айқындай отырып, осы элементтердің кооперациясы нәтижесінде объектінің жаңа сапалы қасиеттері пайда болып, қамтамасыз етіледі

Наноқұрылым — белгілі бір өлшемі мен құрамы болатын функционалды бағаланысы бар нанобөлшектердің жиынтығы

Нанокөмпозиттер — қандай болса да матрицаға нанобөлшектерді енгізу арқылы алынған объектілер. Олардың оңашаланған бөлшектердің қасиеттерін жасыра отырып, бөлшек аралық әрекеттесулері мықты болып келеді

Наножүйелі техника — толық немесе жартылай наноматериал мен нанотехнология негізінде пайда болған функционалды аяқталған жүйелер мен құрылыстар. Олардың сипаттамалары дәстүрлі технологиямен алынған ұқсас жүйелер мен құрылыстардан түбегейлі түрде ажыратылады

Наноиндустрия — нанотехнология, наноматериал мен наножүйелі техниканың негізіндегі онімді шығаратын қызметтің түрі.

Нанодиагностика — наноматериалдардың құрылымдық, физика-химиялық, механикалық және басқа да сипаттамаларын зерттеу әдістерінің жиынтығы және нанозаттардың метрикалық параметрлері мен құрамының сараптамасын жасау.

Наноэлектроника — жасанды құрылғылармен амалдар жүргізетін жартылай-өткізгіштер физикасының аймағы. Олардың өлшемдері немесе асақұрылымдық мерзімі 100 нм-ге тең немесе кіші болып келеді.

Кванттық сым — екі бағыттағы заряд тасымалдаушылардың молшерлі квантталатын жүрісі бар болатын объект.

Кванттық нүкте — нанообъект, ол жерде зарядтың тасымалдау жүрісі барлық үш бағытта квантталған болып келеді (олшемі 2–10 нм болатын сфералық немесе куб пішіндес жасанды атом).

Фуллерен — көміртектің көпатомды молекуласы, жалпы формуласы C_n (n — жұпты), пішіні тұйықталған, іші қуыс көпқырлы дене және көміртектің түрі төртінші аллотропиялық пішініне сай болып келеді (қалған үшеуі — алмас, графит, карбин).

Фуллерит — фуллерен молекуласы негізінде пайда болған қаттыфазалық кристалдық құрылым. Фуллериттің кристалы C_6 — КТТ торы болатын кубтық торға ие.

Фуллеридтер — фуллерен молекуласы негізіндегі химиялық қоспа. Металдың атомы фуллереннің ішінде, сыртында немесе көміртекті қанақсына енген болуы мүмкін.

Көміртекті нанотүтікше — көміртектілердің жаңа топтамасы: іші қуыс цилиндр түріндегі созылымды құрылымдар, олар түтікшеге бір немесе бірнеше рет оралған көміртек атомдары гексагоналді орналасқан графиттік қабаттардан тұрады.

Кантилевер — зонды бар арқалық және оның ұстағышы кантилевер деп аталады.

Кавитация (латын сөзінен: «cavitas» — қуыс) — сұйықтарда қуыстардың пайда болуы (кавитациялық көпіршік), олар газбен, бумен немесе олардың қоспасымен толтырылады.

Дисперсиялық — олшенген бөлшектердің олшемін сипаттайтын және бөлшек сандарының бір метрде қандай тығыздықпен орналасуын көрсететін физикалық шама. Бөлшектердің көлемі кіші болған сайын, дисперсиялығы арта түседі.

Қақтау (күйдіру) немесе **соққылау** — соққылау температурасына дейін қызған әртүрлі металдарды жоғары температурада ондеу. Әр металл үшін физикалық (балку температурасы, кристалдану) және химиялық (легірлеуші элементіне байланысты) қасиеттеріне байланысты өзінің босандату температурасы болады. Мысалы, темір үшін 1250–800°C аралықта, мыс үшін 1000–650°C аралықта, титан үшін 1600–900°C аралықта, алюминийге 480–400°C аралықта болып келеді.

Золь-гель үрдісі (ағылшынның *sol-gel process*) — зольді алып оны ары қарай гельге айналдырудан тұратын материалдар мен наноматериалдардың технологиясы. Яғни кеңістік тордағы дисперсті фазаның бөлшектерімен пайда болған сұйық дисперсті ортадан тұратын коллоидтік жүйе.

Екпінді толқын — ортаның ішінде отетін беттік үзіліс (жарылыс), сонымен бірге қысым, тығыздық, температура және жылдамдық кенет өзгереді. Көбінесе соққыдан болған толқынмен шатастырады, бұл бірдей емес, екіншісінде параметрлер кенет өзгермей, олардың туындылары өзгереді.

Деформация — дене бөлшектерінің бір-біріне қарапайымдымен байланысты өзара орыналасу ретінің өзгеруі. Деформация деген — атомаралық байланыстардың өзгеру нәтижесінде атом блоктарының қайта топталуы. Деформация әдетте атомаралық күштердің өзгеруімен жүреді және серпінді механикалық кернеу шамасымен олшенеді.

1. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Российский химический журнал, 2002, Т. XLVI, №5. С 4-6.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
3. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5–11.
4. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию – М. Изд-во «Машиностроение-1», 2003 – 112 с.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater, 2000 V.48 P.1-29.
6. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов – М.: МИФИ, 2004 – 32 с.
7. Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов Наноматериалы Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Москва, 2007.
8. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2005 – 52 с
9. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова – М.: МИСИС, 2002 – 736 с
10. Gleiter H. In: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N. Hansen, T. Leffers, H. Lithold) Roskilde, RISO Nat. Lab., 1981, p. 15–21.
11. Birringer R, Gleiter H., Klein H -P., Marquard P. Phys. Lett. B, 1984, v. 102, p 365–369; Z. Metallkunde, 1984, Bd. 75, S. 263–267.
12. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, С 50-56
13. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Суриц Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии. // Нано- и микросистемная техника. 2003. №8. С 3-13.
14. Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П. и др. Развитие в России работ в области нанотехнологий. // Нано- и микросистемная техника. 2004. №8 С 2-8
15. Гусев А. Наноматериалы и нанотехнологии.// Газета “Наука Урала”, 2002 №24(822)
16. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития // Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. С. 292
17. Roco M. C. J. Nanoparticle Res., 2001, v. 3, №5–6, 2001, p. 353–360
18. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan, Washington, D.C., 2000
19. Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology. Eds M. C. Roco, W. S. Bainbridge. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001.
20. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan, Washington, D.C., 2002.
21. Основы политики Российской Федерации в области науки и технологий на период до 2010 года и дальнейшую перспективу // Поиск. 2002. № 16 (19 апреля)
22. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физ. мет. металловед., 1999, т. 88, №1. С 50–73
23. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы.// Российский химический журнал, 2002, Том XLVI, №5 С 57-63.
24. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Trans. Jap. Inst. Met. Suppl., 1986, v. 27, p. 43–52

25. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // *Успехи физич. наук*, 1981, Т.133, №4, С. 653-692.
26. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов — М. Наука, 2003. — 248 с
27. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов — М: Наука, 1983. — 260 с.
28. Kramer I.R. Surface layer effects on the mechanical behavior of metals // *Advances Mech. and Phys. Surface*. 1986. V. 3. P.109-260.
29. Колмаков А.Г. Анализ связи структурных изменений и механических свойств металлических материалов при модификации поверхности с использованием мультифрактальных представлений // Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук.- Москва: ИМЕТ им.А.А.Байкова РАН, 2005.- 376 с.
30. Колмаков А.Г. Использование положений системного подхода при изучении структуры, особенностей пластической деформации и разрушения металлов // *Металлы*. 2004. №4. С. 98-107.
31. Palumbo G., Thorpe S J , Aust K.T On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. // *Scripta metallurgica* 1990. V.24. P 1347-1350.
32. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения // *Металлы*, 2003. №3. С.3-16
33. Gleiter H. Nanostructured materials — State-of-the-art and perspectives. // *Z/ Metallkunde* , 1995 V 86. P.78-83.
34. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
35. Колмаков А.Г., Шмидт Н.М., Титков А.Н. и др. Изучение взаимосвязи подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях GaN с мультифрактальными характеристиками поверхности этих слоев // *Известия вузов. Материалы электронной техники*, 2001. №2. С.21-25.
36. Старостин Е.Е., Колмаков А.Г. Мультифрактальное описание топографической структуры покрытий, полученных термическим напылением в вакууме // *Физика и химия обработки материалов*, 1998. №5. С.38-47.
37. Нашекин А.В., Колмаков А.Г., Когновицкий С.О. и др. Информационный анализ наноструктурных особенностей композитных фуллереноосновных пленок C_{60} -CdTe // *Перспективные материалы*, 2003. №1 С 36-45
38. *Физическая энциклопедия* / Гл. ред. А.М. Прохоров — М.: Сов. энциклопедия. Т1. 1988. 704 с
39. Vinogradov A.Yu., Agnew S.R. Nanocrystalline Materials. Fatigue / in *Encyclopedia of Nanotechnology* — N.Y.: Marcel Dekker, 2004. P.2269-2288
40. Виноградов А.Ю., Хасимото С. Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием // *Металлы*, 2004. №1. С 51-62
41. Mughrabi H., Huppel H.W., Kautz M. Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation // *Scripta Materialia*, 2004 V 51 P.807-812
42. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheverko A.N., Moore J.J. // *J. Materials Synthesis and Processing*, 1999 V 7 №3 P 187-193
43. Charitidis C., Logothetidis S. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon based films // *Thin Solid Films*, 2005 V 482 P 120-125.
44. Fang T.-H., Jian S.-R., Chuu D.-S. Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation // *Applied Surface Science*. 2004 V 228 Is 1-4 P 365-372

45. Колмаков А.Г., Михайлов Б.П., Казин П.Е., Апалькина И.В., Оптимизация микроколичеств карбида ниобия в сверхпроводящей керамике $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ с использованием подхода мультифрактального формализма. // Неорганические материалы, 2003, т.39, №4, С. 495-504.

46. Колмаков А.Г., Михайлов Б.П., Казин П.Е., Лоскутов А.В., Глебова Н.В., Влияние микродобавки TaC на структуру и свойства сверхпроводящей керамики $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$. // Неорганические материалы, 2004, т.40, №7, С. 873-883.

47. Qina D.-H., Zhang H.-L., C.-L. Xua et al. Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays // Applied Surface Science, 2005. V.239. P.279-284.

48. Макарова Т.П. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников, 2001. Т.35. Вып.3. С.257-293.

49. Нащекин А.В., Колмаков А.Г., Сошников И.П. и др. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена C_{60} , легированных CdTe. // Письма в ЖТФ, 2003. Т.29. Вып.14. С.8-14.

50. Вальднер В.О., Заболотный В.Т., Свитов В.И., Старостин Е.Е. Топография покрытий, полученных методом ионно-атомного осаждения. Физика и химия обработки материалов, 1996, №5, с.51-54.

51. Kolmakov A.G., Emtsev V.V., Lundin W.V. et al. A new approach to analysis of mosaic structure peculiarities of gallium nitride epilayers // Physica B: Physics of Condensed Matter, 2001. V.308-310. P.1141-1144.

52. Shmidt N.M., Emtsev V.V., Kolmakov A.G. et al. Correlation of mosaic structure peculiarities with electric characteristics and surface multifractal parameters for GaN epitaxial layers // Nanotechnology, 2001. V.12. №4. P.471-474.

53. Hsieh C.-T., Chen J.-M., Kuo R.-R. et al. Influence roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles // Applied Surface Science, 2005. V.240. P.318-326.

54. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / Отв. ред. И.М. Федорченко — Киев: Наукова думка, 1985 — 624 с.

55. Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М. // Физика горения и взрыва, 1993. Т.29. №6. С.111-116.

56. Благовещенский Ю.В., Панфилов С.А, Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электрометаллургия, 1999. №3. С.33-41.

57. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии М.: Металлургия, 1988. 448 с.

58. Карлдов Н.В, Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С. // Успехи химии, 1993 Т.62. №3. С.223.

59. Леонтьева О.Н., Трегубова И.В., Алымов М.И. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия Физика и химия обработки материалов, 1993. №5. С.156-159.

60. Шевченко В.Я., Баринов С.М, Техническая керамика. — М.: Наука, 1993 — 165 с.

61. Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осаднений металлопокрытий, М.: Машиностроение — 1975.

62. Павлохина Л.А., Одегова Г.В., Зайкова Т.О. // Журнал прикладной химии, 1994. Т.67. Вып 7. С.1139.

63. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П, Основы криохимической технологии — М.: Высшая школа, 1987.

64. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // Успехи физических наук, 1981. Т.133. №4. С.653-692.

65. Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауффа — М.: Машиностроение, 1990. — 448 с.

66. Симон Г., Тома М. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. — Челябинск: Metallurgia, 1991. 368 с.
67. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. М.: Metallurgia, 1992.
68. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. М.: Metallurgia, 1992.
69. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. — М.: Мир, 1981. 638 с.
70. Технология тонких пленок. / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. — М.: Сов. радио, 1970. Т.1.— 664 с., Т.2.—768 с.
71. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. — М.: Атомиздат, 1979.
72. Hirvonen J.K. Ion implantation. — N.Y.: Academic Press, 1980. — 345 p.
73. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 240 с.
74. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. — М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. 418 с.
75. В.Т. Заболотный. Ионное перемешивание в твердых телах. — М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. 62 с.
76. Штанский Д.В., Левашов Е.А. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 2001. №3. С.52-62.
77. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. — 360 с.
78. Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. Фуллерены. // В мире науки, 1991. №12. С.14-24.
79. Otah G.A., Bucsi L. Chemical reactivity and functional of C₆₀ and C₇₀ fullerenes // Carbon, 1992. V.30. P.1203-1211.
80. Геллер Ю.А., Рахштадта А.Г. Материаловедение. Учеб. пособие. — М.: Металлургия, 1989. — 456 с.
81. Металловедение и термическая обработка стали. / Под ред. Бернштейна М.Л. и Рахштадта А.Г. — М.: Металлургия, 1991. Т.1. — 304 с.
82. Ковалев А.И., Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1989. — 192 с.
83. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 117 с.
84. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы — состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5-11.
85. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. — М.: Изд-во «Машиностроение —1», 2003 — 112 с.
86. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater., 2000. V.48. P.1-29.
87. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова — М.: МИСИС, 2002 — 736 с.
88. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 50-56.
89. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сулис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии. // Нано- и микросистемная техника. 2003. №8. С.3-13.
90. Гусев А. Наноматериалы и нанотехнологии.// Газета “Наука Урала”, 2002. №24(822).
91. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Физ. мет. металловед., 1999, т. 88, №1, С. 50-73.
92. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы.// Российский химический журнал, 2002, Том XLVI, №5. С 57-63.

93. Колмаков А.Г. Использование положений системного подхода при изучении структуры, особенностей пластической деформации и разрушения металлов // Металлы. 2004. №4. С. 98-107.
94. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения // Металлы, 2003. №3. С.3-16.
95. Gleiter H. Nanostructured materials – State-of-the-art and perspectives. // Z/ Metallkunde., 1995. V.86. P.78-83.
96. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
97. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия. Т.1. 1988. 704 с.
98. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения / Отв. ред. И.М. Федорченко – Киев: Наукова думка, 1985 – 624 с.
99. Благовещенский Ю.В., Панфилов С.А., Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электрометаллургия, 1999. №3. С.33-41.
100. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии М.: Металлургия, 1988. 448 с.
101. Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауфа. – М.: Машиностроение, 1990. – 448 с.
102. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. М.: Металлургия, 1992.
103. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. М.: Металлургия, 1992.
104. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
105. Керл Р.Ф., Смоли Р.Э. Фуллерены. // В мире науки, 1991. №12. С.14-24.
106. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. – М.: «Сайнс-Пресс», 2005. – 208 с.
107. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. Учеб пособие. – М.: Металлургия, 1989. – 456 с.
108. Ковалев А.И., Щербединский Г.В. Современные методы исследования поверхности металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 192 с.
109. Н.А. Азаренков, А.А.Веровкин, Г.П.Ковтун «Основы нанотехнологии и наноматериалов» (окуляр). – Хакрьков, 2009.
110. Исследование поверхности твердых тел методом сканирующей туннельной микроскопии (stm) зертханалык жұмыс құрастырушылар Д.О.Филатов, А.В. Круглов. – Н. Новгород: нц сзм Нижегородского Государственного Университета, 2001-22 с
111. И.В.Сухно, В.Ю.Бузько Көміртекті нанотүтікше Краснодар 2008.
112. Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури Наноматериалы учебное пособие 3-е издание (электронное) 2794633475-16 Москва Бином. 2012, Москва
113. Введение в нанотехнологию А.В. Рухов, Е.Ю. Филатоватамбов : изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 16 с
114. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы производство, свойства, применение ООО “Издательство Машиностроение”, 107076, Москва, Стромынский пер., 4.

Кіріспе	3
1. Наноматериалдар туралы негізгі мәліметтер	5
1.1. Наноқұрылымдық материалдардың топтамасы	5
1.2. Көміртекті нанотүтікше	9
1.3. Дисперсиялық жүйенің жіктелуі	16
1.4. Наноматериалдардың физика-механикалық қасиеттері	24
1.5. Наноматериалдар мен нанотехнологияның пайдаланылу аймағы	29
<i>Бақылау сұрақтары</i>	<i>35</i>
2. Наноматериалдарды алу технологиялары	36
2.1. Химиялық әдістермен алынатын наноматериалдар	37
2.2. Физикалық әдістермен наноматериалдарды алу	48
2.3. Наноматериалдарды алудың механикалық әдістері	58
<i>Бақылау сұрақтары</i>	<i>69</i>
3. Наноматериалдарды зерттеудің негізгі әдістері	71
3.1. Электрондық микроскоп	73
3.2. Зерттеудің спектрлік әдістері	80
3.3. Зерттеудің сканерлеуші зондық әдістері	82
3.4. Сканерлеуші электрондық микроскопты қолдану аймағы және туннельдік режим	86
<i>Бақылау сұрақтары</i>	<i>91</i>
Глоссарий	92
Әдебиет	94

**Шамельханова Неля Аманжоловна
Айдарова Сауле Байларовна
Ускенбаева Алма Муратбековна**

НАНОТЕХНОЛОГИЯ НЕГІЗДЕРІ

Оқу құралы

*Редакторы Г. Жандыбаев
Техникалық редакторы О. Пегова
Дизайн, компьютерде беттеген Р. Баязитова
Корректоры С. Ыбраева*

Басуға 21.11.14 қол қойылды Қалпы 60×84 1/16, Қағазы офс Қаріп түрі «Таймс»
Баспа табағы 6,25 Тапсырыс № 163

«Раритет» баспа компаниясында басылды

050022, Алматы қаласы, Масанчи көшесі, 98, тел. 260-67-08, тел./факс 292-87-18, 292-88-36
E-mail: rarity_pc@mail.ru, www.rarity.kz