

Пән: ФУНКЦИОНАЛДЫ МАТЕРИАЛДАР МЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ
АЛУ ӘДІСТЕРІ

Дәріс -1

**Функционалды материалдар мен нанокұрылымдарға кіріспе. Құрылымдық
деңгейлер, жіктелуі және қолдану салалары.**

7M07103 - МАТЕРИАЛТАНУ ЖӘНЕ ЖАҢА МАТЕРИАЛДАР ТЕХНОЛОГИЯСЫ
5 (1/0/2/2) КРЕДИТ
СЕМЕСТР: 1, КҮЗ, 2025- 2026 ОҚУ ЖЫЛЫ

ДӘРІСКЕР: ҚАУЫМДАСТЫРЫЛҒАН ПРОФЕССОР, Х.Ғ.К.,
КЕРИМКУЛОВА АЛМАГУЛЬ РЫСКУЛОВНА

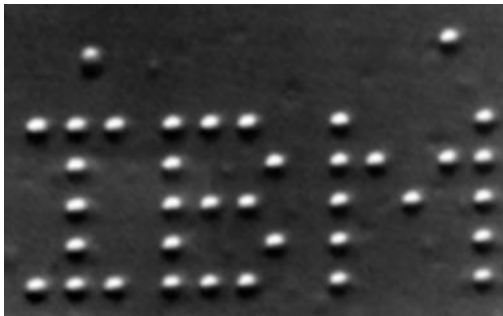
1-Дәріс

1959 жылдың 29 желтоқсанында физика ғылымы бойынша 1965 жылы «Элементарлы бөлшектер физикасында терең салдары болған кванттық электродинамикадағы фундаментальды жұмыстары» үшін Нобель сыйлығының лауреаты, профессор Ричард Фейнман (Richard Feynman) Калифорния технологиялық институтында (АҚШ) Американдық физиктер қауымының түстенуінде There's Plenty of Room at the Bottom («Төменде өте көп орын бар») атты тақырыпта дәріс оқиды.

Фейнман әрбір әріпті 6-7 бит мәлімет деп қабылдауды, ал мәліметті тек қана беткі қабатта емес сонымен бірге көлемде сақтауды ұсынды. Егер әрбір битті жазуға 100 атом қолданылатын болса, онда бүкіл әлем кітаптарындағы барлық мәліметтерді қабырғасы 0,1 мм –ден аз ғана үлкен кубқа сыйдыруға болады. Сондықтан, субатомды әлемде шынымен-ақ көп орын бар деген қорытынды жасап, ғалым қызметтестерінің жаңа микроскоп жасап шығаруға деген қызығушылығын арттырады.

1981 жылы Цюрихтегі (Швейцария) IBM компаниясының ғылыми-зерттеу зертханасында жұмыс істейтін Герд Биннинг (Geard Binnig) мен Хайнрих Рорер (Heinrich Rohrer) сканирлеуші туннельді микроскоп жасап шығарады және соның нәтижесінде алғаш рет ғалымдарға жеке атомдарды көруге және оларды басқаруға мүмкіндік туады.

1989 жылы Калифорния штатының Сан-Хосе қаласындағы IBM компаниясының Альмаден ғылыми-зерттеу зертханасында Дон Эйглер (Don Eigler) «IBM» сөзін 35 ксенон атомдарынан құрастырып, суретке түсіріп алған.



1 - сурет. «IBM» сөзін құрастыру үшін жеке атомдардың орналасу сызбанұсқасы

[https://en.wikipedia.org/wiki/IBM_\(atoms\)](https://en.wikipedia.org/wiki/IBM_(atoms))

Кіріспе. Нанотехнология: Болашаққа бағытталған ҒЫЛЫМ

Қазіргі заманғы ғылым мен технологияның негізгі бағыттарының бірі – наноөлшемді құрылымды заттар мен функционалды материалдарды зерттеу. Бұл саланың қарқынды дамуы нанохимия, нанофизика және наноинженерия сияқты жаңа ғылым салаларының пайда болуына алып келді. "Нано" сөзі гректің "νανός" сөзінен шыққан, мағынасы «қортық», яғни миллиардтан бір бөлік дегенді білдіреді ($1 \text{ м} = 10^9 \text{ нм}$) ($1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ Å}$).

Нанодеңгейдің ерекшеліктері

Наноматериалдардың басты ерекшелігі – олардың өлшеміне байланысты қасиеттерінің өзгеруі. Заттар нанодеңгейге өткен кезде, олар бұрынғы күйінде жоқ жаңа қасиеттерге ие болады.

Наноматериалдарды анықтаудың негізгі шарттары:

Өлшем: Бір өлшемі кем дегенде 100 нм-ден кіші болуы керек.

Беткі ауданның үлесі: Заттың негізгі бөлігі бөлшектердің беткі қабатында орналасады, бұл олардың химиялық белсенділігін арттырады.

Өлшемге тәуелділік: Заттың кем дегенде бір қасиеті (мысалы, түсі, электр өткізгіштігі, механикалық беріктігі) бөлшектердің өлшеміне тікелей тәуелді болады.

Суретте CdSe–CdS нанобөлшектерінің өлшеміне байланысты олардың түсінің қалай өзгередіні көрсетілген. Кішкентай бөлшектер (1.7 нм) көк түспен жарық шығарады (жоғары энергия). Үлкенірек бөлшектер (6 нм) қызыл түспен жарық шығарады (төмен энергия).

Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 583–592 DOI:10.1039/b502142c



Сонымен, қазіргі кезде нанотехнология деп нені айтады.

Нанотехнология – нанообъектілер алу әдістерінің жиынтығы. Оған белгілі бір қасиетке ие ультрадисперсті ұнтақтар (УДҰ), наноөлшемді (НӨ) және наноқұрылымды заттар, нанокөмізгіштер сияқты жаңа материалдар алудың теориялық моделі мен әдістемесін жасау жатады.

Нанотехнология биотехнологиямен қатар ХХІ ғасырдың ғылыми-техникалық төңкерісі болып табылады.

Қазіргі таңда нанотехнологияның негізгі бағыттарына келесі салаларды жатқызуға болады:

Наноматериалтану – наноматериалдардың алынуы, өңделуі, қасиеттері мен сипаттамасын зерттеу;

Наноэлектроника – электронды және оптоэлектронды құрылғы, ондағы активті элементтердің рөлін атқаратын нанометрлі масштаб компоненттеріндегі түйіндер;

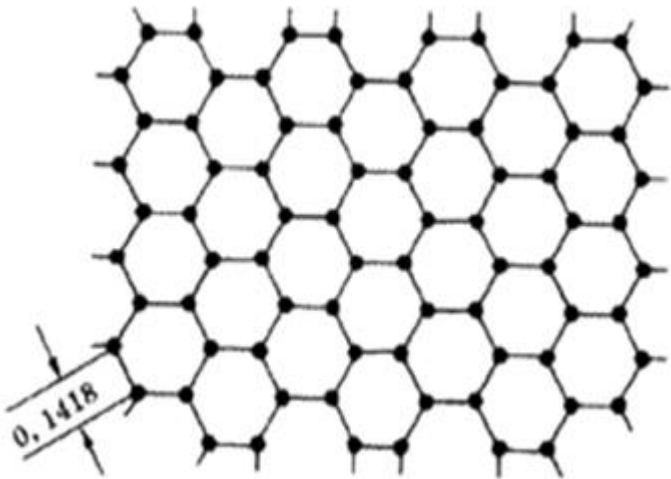
Нанобиотехнология – берілген қасиеті бар (гендік инженерия) тірі материяның жаңа түрлерін және молекулалардың жеке түрлерін анықтайтын микроскопиялық датчиктер негізіндегі диагностикалық инструменттер жасау;

Нанофотоника – нанооптика технологиясын қолдану арқылы оптикалық коммуникацияның жоғары интегралданған компонентін жасау;

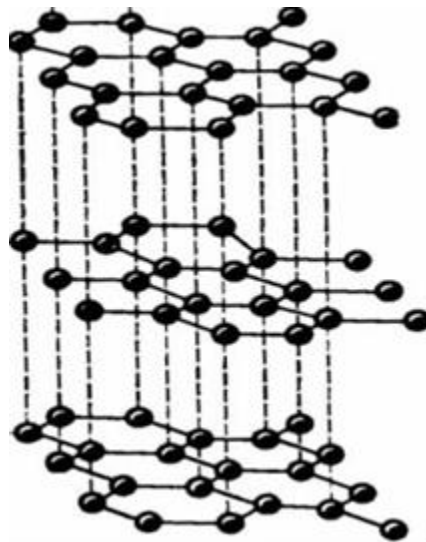
Нанотехнологиялар – табиғи заттарды нанодоңғейде зерттеу наноминерал, наношикізат және оның жеке компоненттерін алу технологиясын жасау, пайдалы қазбалардың жаңа наноқұрылысты түрлерін табу және өндіру.

Нанотехнологиядағы негізгі ұғымдар мен анықтамалар

Графендер – ара қашықтығы 0,1418 нм болатын, гексагональді байланысқан көміртегі атомдарының жазық торлары (1.2– сурет). Графендердегі әрбір көміртегі атомдары көршілес үш атоммен байланысқан. Графендер графит кристалдарындағы қабаттарды (3– сурет) және одан басқа күрделі құрылымдарды түзеді. Кеңінен таралған гексагональді құрылымды графиттегі қабатаралық қашықтық 0,3354 нм құрайды.



1.2 – сурет. Графен жазықтығы



1.3 – сурет. Графит құрылымындағы графен жазықтықтарының орналасуы

Нанотехнологиядағы негізгі ұғымдар мен анықтамалар

Фуллерендер – деп көміртегі атомдарынан тұратын, 12 бесбұрыш сақинасы мен екі немесе одан да көп алтыбұрыш сақинасынан тұратын дөңгеленген бөлшектерді айтады. Фуллерендерде әрбір көміртек атомы көршілес үш атоммен жалғасқан және жалпы көміртек саны әрқашан жұп сан болады. Фуллерендер құрамында $2(10+n)$ көміртек атомы болады, мұндағы n – алтыбұрыш саны.

Қазіргі кезде көміртегінің сфералық формаларының барлығын фуллерендерге жатқызуға болады. Мысалы, фуллерендердің C60, C70, C72, C76 ... C240,...,C540,..., C960,..., C1500 және т.б. қатарлары анықталған.

Фуллеридтер – фуллерендердің металдармен байланысқан қосылысы.

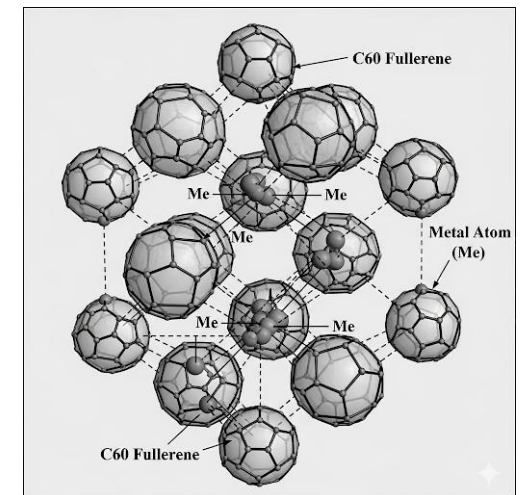
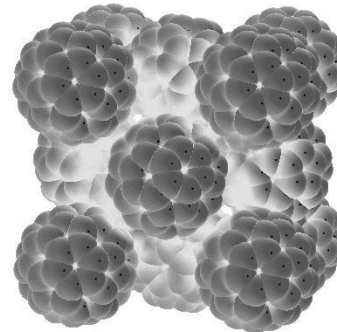
Фуллериттер – фуллерендердің полимерленуі арқылы түзілген көміртекті молекулалар.



Фуллерен C60



Футбольный мяч



Нанотехнологиядағы негізгі ұғымдар мен анықтамалар

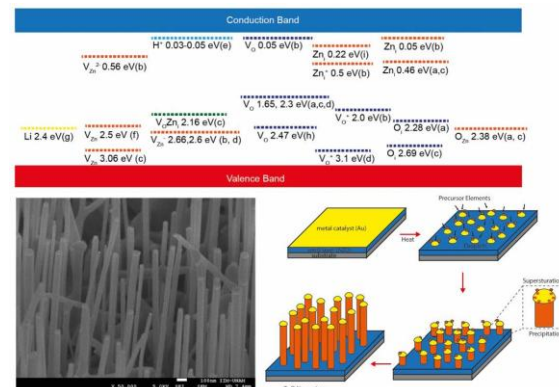
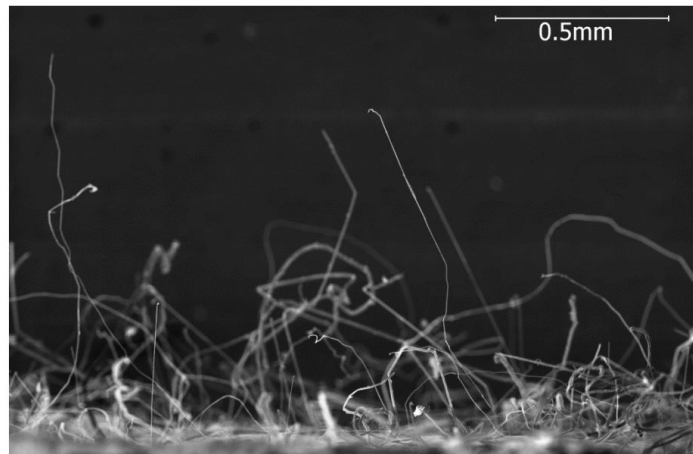
Нанотүтікше – айналдыра графен қабатымен оралған, қуыс жіпше тәрізді құрылым. Нанотүтікшелер жабық (тубулендер) және ашық түйінді, бір немесе көпқабатты болып келеді. Сонымен қатар, ұзындығы мен диаметрі бойынша ерекшеленеді.

Тубулен – бұл бөлшектер цилиндрлерден тұрады, ұштарында жартылай фуллеренді «қалпақшалар» және ширатылған графитті қабаттар түзіледі. Олар бір және көпқабатты, сонымен қатар, ұзындығы мен диаметріне байланысты ерекшеленеді.

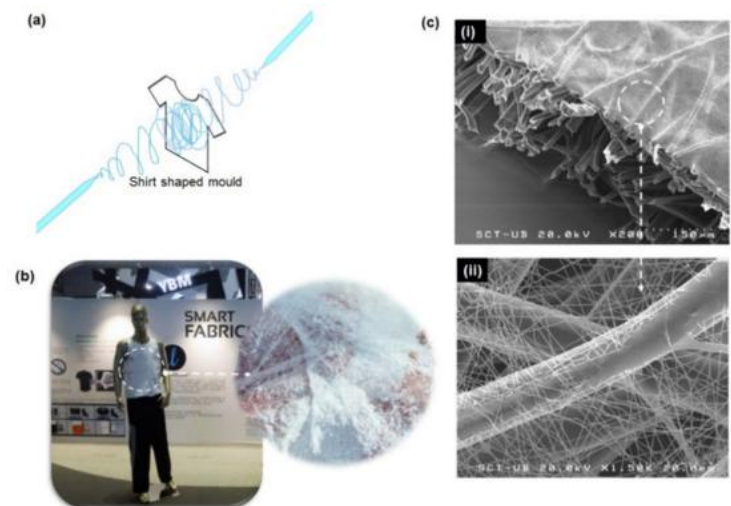
Нанотехнологиядағы негізгі ұғымдар мен анықтамалар

Талшықты құрылымдар – бұл ұзын талшық тәрізді, ішкі қуысы жоқ бөлшектер, олардың ұзындығы еніне қарағанда 50 еседей үлкен болады. Сонымен қатар, олар салыстырмалы біртекті морфокұрылымды болады. «Түтікше» термині ұзартылған бөлшектің ішінде өстік қуыс бар деген мағынаны береді, ал талшықты ұзартылған бөлшектер (4- сурет) сызбанұсқадағыдай өстік каналы болмайды. Дәл осы қаптамалар «жіпшелі және талшықты құрылым» немесе «вискер немесе сымға» сәйкес келеді. Талшықтар класына сонымен қатар әртүрлі лента тәрізді құрылымдар да жатқызылады.

Very High Density of Zinc Whiskers



Nanomaterials 2020, 10(5), 857;
<https://doi.org/10.3390/nano10050857>



(a) Illustration of the molding technique for direct electrospinning. (b) The fabric from the Electroloom. (c) SEM micrographs of spunbonded polyamide (PA) 6 electrospun-viscose nonwoven membranes. Figures from Polymers 2021, 13(13), 2087; <https://doi.org/10.3390/polym13132087>

Наноматериалдар және нанобөлшектер

Наноматериалдар – құрамында нанобөлшектер бар материалдар. Олардың басты ерекшелігі – қарапайым материалдардан тек өлшемімен ғана емес, бірегей қасиеттерімен де айрықшалануында.

Нанобөлшектер – бұл ең аз дегенде бір өлшемі 1-100 нанометр (нм) аралығында болатын бөлшектер. Олардың құрамында бірнеше ондағаннан миллионға дейін атомдар болуы мүмкін. Бұл бөлшектерді "көлемдік материалдардың бөлігі" деп қарастыруға болады, себебі олар көлемдік материалдардың құрылымдық элементтері болып табылады.

Нанобөлшектердің өлшемдері бойынша жіктелуі

Нанобөлшектер өлшемдік белгілеріне қарай үш негізгі типке бөлінеді:

Квазинөлөлшемді (0D) нанообъектілер: Бұл объектілердің үш өлшемі де (ұзындығы, ені, биіктігі) нанометрлік ауқымда болады. Оларға кластерлер, коллоидты ерітінділер, нанокристалдар және фуллерендер жатады. Олар атомдардың жинағынан тұратын топтар сияқты.

Квазибірөлшемді (1D) нанообъектілер: Бұл объектілердің бір өлшемі (ұзындығы) бірнеше микронға жетеді, ал қалған екі өлшемі (ені мен қалыңдығы) нанометрлік ауқымда болады. Мысал ретінде көміртекті нанотүтікшелер, наножіпшелер, наностерженьдер және наносымдарды атауға болады. Мұндай объектілердің ұзындығы енінен кем дегенде екі есе үлкен.

Екіөлшемді (2D) нанообъектілер: Бұл объектілердің тек бір ғана өлшемі (қалыңдығы) нанометрлік ауқымда болады, ал қалған екі өлшемі (ұзындығы мен ені) макроскопиялық, яғни көзге көрінетіндей үлкен болады. Бұған жұқа қабықшалар мен пленкалар жатады, олар блок материалдарының бетіне жабын ретінде жағылады.

Үш өлшемді (3D) материалдар. Бұл материалдардың барлық үш өлшемі (ұзындығы, ені, биіктігі) макроскопиялық болып көрінгенімен, олардың ішкі құрылымында наноөлшемді элементтер (мысалы, тесіктер немесе кристалдар) болады. Сондықтан олардың қасиеттері қарапайым материалдардан өзгеше болады. (кеуекті және нанокристалды материалдар)

Наноқұрылымды заттар – құрылымында нанообъектілер (өлшемі 1-100 нм) бар кез келген материал. Бұл заттардың қасиеттері дәстүрлі материалдардан ерекшеленеді, себебі олардың құрамындағы бөлшектер өте кішкентай. Осы саладағы маңызды терминдер:

Наноиндивид – бұл өте кішкентай, жеке тұрған нанообъект. Ол бірнеше элементарлы ұяшықтардан тұрады, және оның фазалық шекаралары анық көрінеді, бірақ кристалдық сызықтары нақты байқалмайды. Бұл оның ерекше құрылымын көрсетеді.

Нанокристалды материалдар – бұл материалының құрамындағы жеке кристалды фазалардың өлшемі 100 нм-ден аспайтын заттар. Бұл материалдардың қасиеттері, мысалы, механикалық беріктігі немесе магниттік сипаттамалары, осы кішкентай өлшемдерге тікелей байланысты. Физикалық құбылыстардағы (мысалы, домен өлшемі немесе электрондардың қозғалысы) осы өлшемдердің маңыздылығын көрсетеді.

Нанокомпозит – бұл бір материалдың (матрицаның) ішіне нанокристалды материалдардың енгізілуінен түзілген жаңа материал. Яғни, ол екі немесе одан да көп компоненттің бірігуінен пайда болады. Кластер – бұл атомдардың немесе молекулалардың бір-біріне жиналып, топтасқан жиынтығы. Олар көбіне тұрақты емес (мета-тұрақты) болып келеді.

Квантарон немесе «жабық фаза» – бұл ерекше күйдегі кластер. Ол атомдар арасында химиялық байланыс жоқ кезде түзіледі және әдеттегі агрегаттық күйлер (қатты, сұйық, газ) арасында энергиясыз пайда болуы мүмкін. Бұл заттардың ауыспалы күйі деп сипатталады.

Нанобөлшектердің Морфологиясы (Пішіні)

Нанобөлшектердің құрылымы мен формасы өте әртүрлі болуы мүмкін, олардың негізгі түрлері:

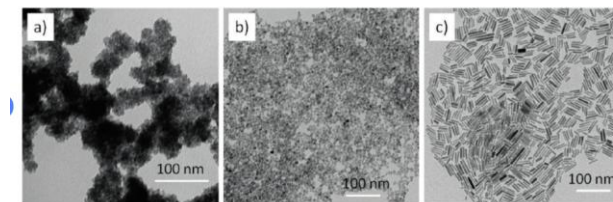
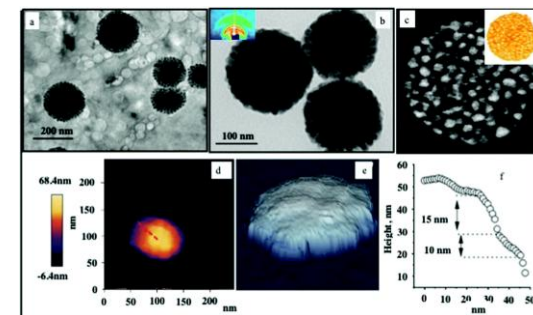
Сфералы нанокристалдар: Бұл — шар тәрізді (сфералық) пішінді қарапайым нанокристалдар. Олардың барлық жағы бірдей болып, дөңгелек формада болады.

Пленкалы бөлшектер: Бұл — мыжылған қағазға ұқсайтын, тұрақсыз пішінді бөлшектер. Олар бір ғана қабаттан тұрады, ішінде саңылаулары болады. Кейде ішінде тығыз қоспалар да кездесуі мүмкін.

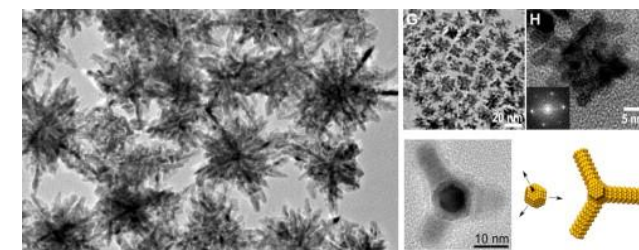
Бұлтшалы бөлшектер: Бұл — тұрақсыз, бұлыңғыр шекаралары бар және қалыңдығы әртүрлі болатын бөлшектер. Олардың құрылымы өте жұқа, вуальге ұқсайды. Бұл бөлшектер де тығыз қоспалар мен саңылауларға толы болады.

Октопус (сегізаяқ): Бұл — бір орталық нүктеден (металл бөлшегінен) өсіп шыққан ұзын бөлшектердің тобы. Сыртқы көрінісі сегізаяқтың аяқтарына ұқсас болғандықтан осылай аталған. Дұрыс кристаллографиялық формалы тығыз кристалдар: Бұл — пішіні дұрыс геометриялық фигураларға (үшбұрыш, квадрат, тіктөртбұрыш, ромб, алтыбұрыш, сфероид) ұқсайтын кристалдар. Олардың өлшемі 0.5-тен бірнеше микронға дейін жетуі мүмкін.

<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.03.001>



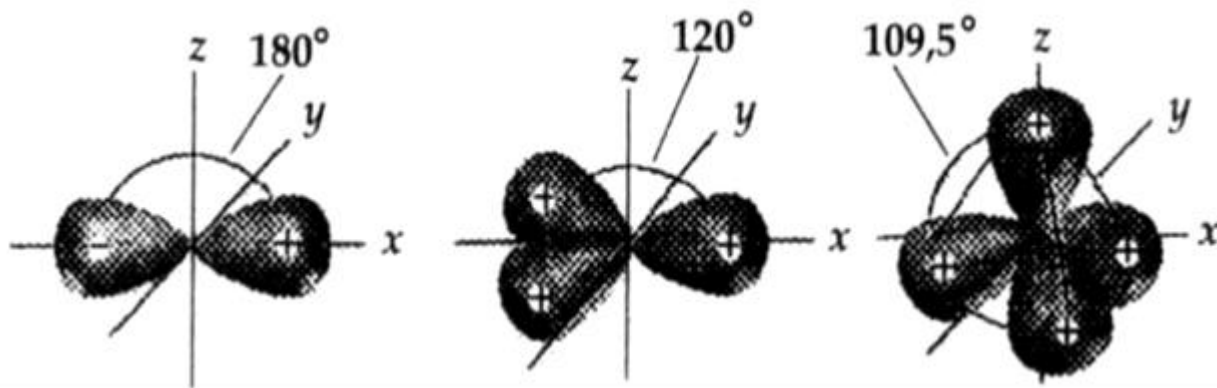
TEM images of various ZnO structures: cloud-like nanoparticles (a), isotropic nanoparticles (b) and nanorods (c)



Көміртекті материалдардың жалпы жіктелуі

Көміртек атомына үш негізгі байланыс түрлері тән: sp , sp^2 , sp^3 (5- сурет).

Графит sp^2 гибридтелген δ - және π - байланысқан жазық көміртек құрылымнан тұрады. Идеалды графиттің құрылысы көміртегі атомдарымен бір-бірімен гексагональді байланысып, параллельді қатпарланып орналасқан қабаттарынан тұрады. Бұл қабаттар бір-бірімен белгілі бір ретпен, дәлдік бойынша реттеліп орналасады. Графитте, бензол сақинасындағы сияқты, δ - байланыстар локальданған, ал π - электрондар делокальданған жүйе түзеді. Графиттегі әр байланыстың $1/3$ бөлігі қосарланған, ал $2/3$ бөлігі жалқы сипатта болады. Фуллерендер мен КНТ -де sp^2 мен sp^3 гибридтену күйлері арасындағы гибридті орбитальдар болады. Әр фуллерендегі sp^3 гибридтелген байланыс саны қатаң бір үлеске сәйкес келеді, ал КНТ бұл сипатта графитке ұқсас болып келеді.



5 - сурет. Көміртектің негізгі химиялық байланысу түрлері: карбин (а), графит (б), алмаз (в)

Неміс ғалымы Р.Б. Хайманның идеясы көміртекті материалдарды жіктеуде жемісті болып шықты. Ол көміртектің әртүрлі формаларын, sp , sp^2 , sp^3 үшеуінің бір гибридтену күйіне сәйкес келуіне байланысты, үшбұрышты диаграмма түрінде көрсеткен (1.7-сурет).

Бұл кезде үшбұрыштың бүйір қабырғаларында екі гибридтелген күй араласқан формалар, ал үшбұрышты еденде үш гибридтелген күй араласқан формалар орналасады. Қатаң үлестегі «графитті» және «алмазды» байланыстары бар фуллерендер sp^2 - sp^3 күйлер арасынан орын алады. Нанотүтікшелер де сол аралықта, бірақ графитке жақын аймақта орналасады.

