

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Дюзбаева Елмира

«Көміртекті нанотүтікшелерді химиялық булы фазалық қондыру әдісімен
синтездеу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

_____ Р.Е. Бейсенов

« ____ » _____ 2020 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Көміртекті нанотүтікшелерді химиялық булы фазалық қондыру әдісімен синтездеу»

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Орындаған

Дюзбаева Е.У.

Пікір беруші:

Кіші ғылыми қызметкер, ф-м.ғ.к.

_____ Мереке А.Л.

Ғылыми жетекшісі:

PhD доктор

_____ Бейсенов Р.Е.

« ____ » мамыр 2020 ж.

« ____ » мамыр 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

**ҚОРҒАУҒА
ЖІБЕРІЛДІ**
«Инженерлік физика»
кафедра меңгерушісі
PhD доктор
_____ Р.Е. Бейсенов

« ____ » _____ 2020 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Дюзбаева Елмира

Тақырыбы: «Көміртекті нанотүтікшелерді химиялық булы фазалық қондыру әдісімен синтездеу»

Университет ректорының «27» қаңтар 2020 ж. №762-б бұйырығымен бекітілген Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 27 » мамыр 2020 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) КНТ туралы мәлімет , 2) КНТ алу жолдары , 3) PECVD әдісі

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

а) КНТ құрылымы , қасиеттері , қолдану аясы

б) КНТ алу әдістері

в) КНТ нанотүтікшелерді химиялық булы фазалық қондыру әдісімен синтездеу және талдау.

Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары: Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки //Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – №. 9. – С. 945-972., Popov V. N. Carbon nanotubes: properties and application //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – Т. 43. – №. 3. – pp. 61-102., 11. Xie S. et al. Mechanical and physical properties on carbon nanotube //Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2000. – Т. 61. – №. 7. – pp. 1153-1158.

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2020 - 28.01.2020	
Тәжірибелік бөлім	02.03.2020 – 07.03.2020	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	27.04.2020	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған **қолтаңбалары**
(жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Р.Е. Бейсенов , PhD докторы		
Тәжірибелік жұмыстар	Б.А.Рақыметов , Физика-техникалық институттың кіші ғылыми қызметкері		
Нормоконтролер	А.Б. Телешева , PhD докторы		

Ғылыми жетекші _____ Бейсенов Р.Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Дюзбаева Е.У.

Күні « » _____ 2020 ж

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс: 35-беттен, 1-кестеден, 21-суреттен, 28-пайдаланған әдебиет көзінен тұрады.

Түйінді сөздер: нанотүтікше, PECVD, катализатор, плазма, никель, кремний

Дипломдық жұмыс тақырыбы: «Көміртекті нанотүтікшелерді химиялық булы фазалық қондыру әдісімен синтездеу»

Зерттеу нысаны: Көміртекті нанотүтікшені синтездеудің PECVD әдісі.

Жұмыстың мақсаты: Көміртекті нанотүтікшені PECVD әдісімен синтездеудің тиімді параметрлерін анықтау.

Жұмыстың мақсатына жету үшін алынған міндеттер:

1. Нанотүтікшенің өсуіне катализатор болатын никель металын төсеніштің бетіне қондыру;

2. PECVD қондырғысында нанотүтікшелерді бірнеше параметрмен синтездеу

3. Өсірілген нанотүтікшелерді зерттеп талдау

Зерттеу әдістері: Атомдық-күштік микраскоптың көмегімен төсеніштің бетіне қондырылған никель қабатын зерттеу. Сканерлеуші электронды микраскоп көмегімен өсірілген нанотүтікшелерді зерттеу және ұзындығы мен диаметрін өлшеу.

АНДАТПА

Қазіргі уақытта көміртекті нанотүтікшелер ең перспективті материалдардың бірі болып табылады, себебі көміртекті нанотүтікшелердің механикалық және электрондық қасиеттерінің ерекше үйлесімі оларды көміртекті талшықтар диапазонында ең жақсы етеді. Тұтастай алғанда көміртекті нанотүтікшелер басқа талшықты материалдармен салыстырғанда қаттылықтың, беріктіктің және икемділіктің ерекше үйлесімін көрсетеді. Сондықтанда бұл тақырып қазіргі таңдағы өзекті мәселе болып саналады.

Дипломдық жұмыста көміртекті нанотүтікшелер, түрлері, құрылысы, қасиеттері, қолдану аясы және оның алу әдістері қарастырылады. Бұл жұмыста көміртекті нанотүтікше химиялық булы фазалық қондыру әдісімен әр түрлі параметрде синтезделеді. Өсірілген нанотүтікшелердің құрылымы СЭМ көмегімен зерттеу нәтижелері келтіріледі.

АННОТАЦИЯ

В настоящее время углеродные нанотрубки являются одним из наиболее перспективных материалов, поскольку уникальное сочетание механических и электронных свойств углеродных нанотрубок делает их лучшим в ряду углеродных волокон. В целом, углеродные нанотрубки демонстрируют уникальное сочетание жесткости, прочности и упругости по сравнению с другими волокнистыми материалами, которым обычно не хватает одного или нескольких из этих свойств. Поэтому эта тема сегодня актуальна.

В дипломной работе рассматриваются виды, структура, свойства, области применения и методы получения углеродных нанотрубок. В этой работе углеродные нанотрубки синтезируются в различных параметрах методом фазовых установок химического паров. Структура выращенных нанотрубок изучена с помощью СЭМ.

ANNOTATION

Currently, carbon nanotubes are one of the most promising materials, since the specific combination of mechanical and electronic properties of carbon nanotubes makes them better in the range of carbon fibers. In General, carbon nanotubes reflect a special combination of stiffness, strength and elasticity compared to other fibrous materials, so this topic is relevant today.

The thesis deals with carbon nanostructures, types, structure, properties, scope and methods of its production. In this work, carbon nanostructures are synthesized in various parameters by the method of phase installations of chemical vapors. A structure grown nanotube presents the results of research with SEM.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	10
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1	Көміртекті нанотүтікшенің түрлері	12
1.1.1	КНТ құрылысы	12
1.1.2	КНТ қасиеттері	13
1.1.3	КНТ қолдану аясы	14
1.2	Кнт алу әдістері	15
1.2.1	Доғалық разряд	15
1.2.2	Лазерлік тозаңдату	15
1.2.3	Электрлік тозаңдату	16
1.2.4	CVD әдісі	17
1.2.4.1	PECVD әдісі	17
1.3	Өсу механизмі	17
1.3.1	Төсеніш	18
1.3.2	Көміртек көзі	18
1.3.3	Катализатор	18
1.3.4	Өсу процесі	18
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	20
2.1	Үлгіні дайындау	20
2.2	Синтездеу процесі	22
2.3	Тәжірибенің орындалу барысы	24
3	АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ	26
3.1	Төсенішке талдау	26
3.2	КНТ-ге талдау	27
3.2.1	Нанотүтікшелердің марфологиясы	29
3.3	Раман спектрі	31
	ҚОРЫТЫНДЫ	32
	ТЕРМИНДЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР ТІЗІМІ	33
	ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	34

КІРІСПЕ

Көміртектің жер бетінде өмір сүретін ең әмбебап элемент екені белгілі. Оның көміртегі атомдарының орналасуына байланысты әртүрлі тәсілдермен қолдануға болатын көптеген қасиеттері бар. 6000 жылдан астам уақыттан бері металл оксидтерін азайту үшін көміртек қолданылады. Графит түріндегі көміртегі 1779 жылы, ал 10 жылдан кейін - гауһар түрінде ашылды. Содан кейін бұл екі форманың да химиялық элементтер тұқымдасына жататындығы анықталды. Шамамен 200 жыл өткеннен кейін, көміртектің келесі жетістіктері болды. 1985 жылы Крото, Смелли және Керл фуллерендерді ашты. 1996 фуллерендерді ашқаны үшін Нобель сыйлығының лауреаттары атанды. 1991 жылы Жапонияның Цукуб қаласында орналасқан NEC компаниясының Іргелі зерттеулер зертханасының қызметкері Сумио Ииджима алғаш болып доғалы разрядтағы катодтың көміртекті өзегінде күйе құрамынан көміртекті нанотүтікшелерді тапты. Ажыратқыш қабілеті жоғары электронды микроскоптың көмегімен алынған суреттерде көпқабатты көміртекті нанотүтікшілер табылды. Олардың шеттері дөңгеленген және фуллерендерге өте ұқсас екендіктері анықталды. Бірақ фуллерендермен салыстырғанда, көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер молекулярлы деңгейде кемшіліксіз құрылымға ие болған жоқ. 1993 жылы Сумио Ииджима және Тошинари Ичихаши Жапонияда, сонымен қатар Дональд С. Бетун Калифорния штатының (АҚШ) Сан-Хосе қаласындағы Альмаден ғылыми-зерттеу орталығының қызметкерлерімен бірлесіп шамамен бір уақытта бірқабатты көміртекті нанотүтікшелерді ашты. Ғалымдардың екі тобы да доғалы разрядтың анодындағы темірдің, никельдің және кобальттың әрекетін және камера қабырғаларындағы күйедегі C₆₀ фуллеренінің түзілуін сипаттады. жарықтандырғыш электронды микроскоптың (ЖЭМ) көмегімен, ғалымдар күйенің шамамен бірдей диаметрлі көптеген бірқабатты көміртекті нанотүтікшелерден тұратындығын анықтады. Сонымен қатар, күйеден көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер де табылды[3]. Мындаған ғалымдар мен инженерлер әлі күнге дейін фуллерендердің түзілу құпиясын ашуға тырысып, оны көп мөлшерде генерациялау тәсілдерін және аса таза түрде табуға ұмтылып, сонымен қоса, олардың қасиеттерін зерттеуде.

Нанотүтікшелер ұзындықтарына байланысты мыңнан миллионға дейінгі көміртегі атомдарынан тұрады. Өздерінің құрылымдарына байланысты олар мыс сияқты электр тоғын толықтай өткізетін және кремний сияқты жартылай өткізетін де бола алады. Олар жылуды алмас сияқты өте жақсы өткізеді. Алмас көміртегі атомдарынан тұратындықтың басқа заттардың атомдарының арасында байланыс жасай алады. Осы қабілетінің арқасында фуллерендер мен нанотүтікшелерді биологиялық жүйелерде және композиттерде жаңа наномасштабты материал есебінде пайдалануға мүмкіндік бар. Ғалымдар нанотүтікшелерден әлемдегі ең мықты болатпен салыстырғанда жүз есе берік және алты есе жеңіл талшықтар жасап шығаруға болатындығын есептеп

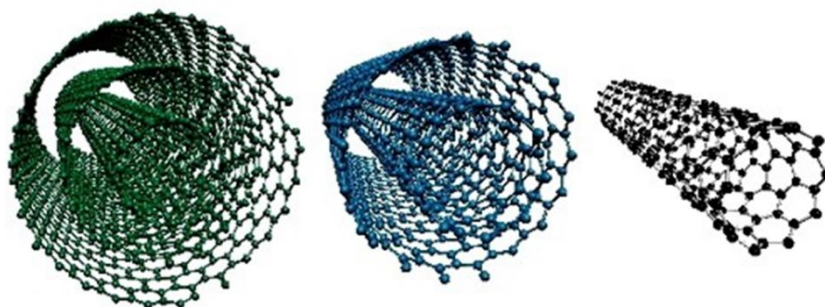
шығарды. Көміртекті нанотүтікшелер және фуллерендер соңғы бірнеше онжылдықтағы материалтану саласындағы жасалған ең таңғажайып жаңалықтар болып саналады. Инженерлер сонымен қатар, көміртекті нанотүтікшелерге қызығушылық танытуда, себебі бұл нанотүтікшелер Әлемдегі ең берік материалдар болып табылады. Периодтық жүйедегі ешбір элемент мұндай беріктілік көрсетпейді. мүмкін бұл шешімдерді ғалымдардың жаңа ашылуларымен алмастырылуы да мүмкін[1-2].

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Көміртекті нанотүтікшенің түрлері

КНТ – бұл көміртектің цилиндр тәрізді алатропты модификациясы. КНТ-нің негізгі екі түрі бар: бірқабатты және көпқабатты, бірақ сирек кездесетін түрлері де белгілі. Олар: фуллерит, тор және нанобақылау. Бір қабатты көміртекті нанотүтікшелер графиттің бір қабатын қатты цилиндрге илеу арқылы пайда болады. КНТ ұзындығының диаметріне қатынасы шамамен 1000 немесе одан да көп болады, сондықтан оларды бір өлшемді құрылым ретінде қарастыруға болады. Әртүрлі физикалық және химиялық қасиеттері бар екі бөлек аймақтан тұрады. Біріншісі - түтіктің бүйір қабырғасы, екіншісі - түтіктің соңғы қақпағы[6].

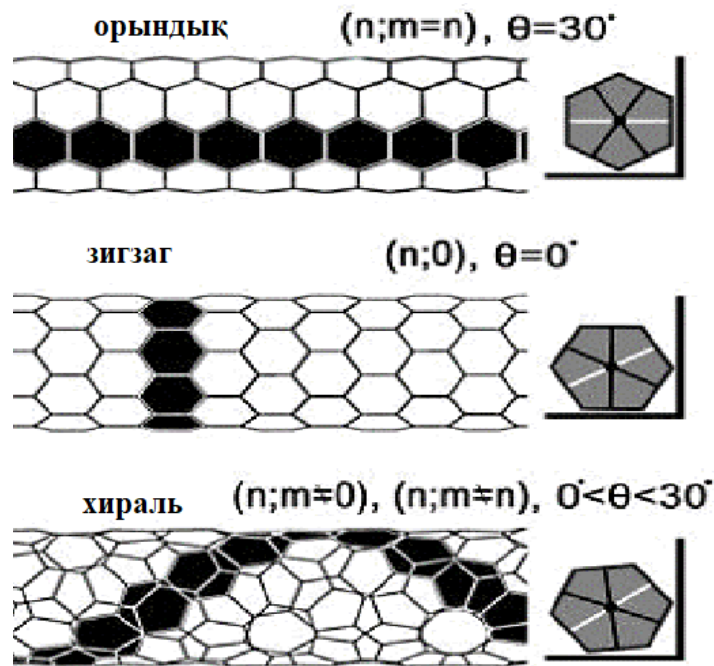
Көп қабатты көміртекті нанотүтікше екі немесе оданда көп қабаттардан тұрады (Сурет 1.1). Бұл құрылымдардың ұзындығы мен диаметрі БКНТ-ден айтарлықтай ерекшеленеді және олардың қасиеттері өзгеше[3-4].



1.1 Сурет - КНТ түрлері

1.1.1 КНТ құрылысы

Көміртекті нанотүтікшелердің атомдармен байланысы sp^2 , графиттегі секілді үш көрші атомына қосыла байланысқан. Осылайша, түтіктерді иленген парақтар деп санауға болады (графен бөлек графит қабаты). Графен парағын құбырға орауға болатын үш түрлі әдіс бар. Олардың «орындық» және «зигзаг» деп аталатын алғашқы екеуі жоғары симметрияға ие.(Сурет 1.1.1) «Орындық» және «зигзаг» терминдері алтыбұрыштарды шеңберге орналастыруды білдіреді. Іс жүзінде ең көп таралған үшінші құбырлар хираль деп аталады, яғни ол айнаға байланысты екі нысанда болуы мүмкін. КНТ құрылымындағы графен парағының қалай бүктелетінін вектор (n, m) арқылы анықтауға болады. Барлық зигзаг түтіктері үшін $m = 0$, ал барлық түтікшелер үшін $n = m$. Егер КНТ-де түтіктің осіне перпендикуляр көміртек байланысы болса, онда бұл «орындық» деп аталады; егер КНТ-де түтіктің осіне параллель байланыс болса, оны «зигзаг» деп атайды; егер КНТ-де байланыс болмаса, түтіктің осіне перпендикуляр да, перпендикуляр да болмаса, бұл «хиральды» түтік[5-7].



1.1.1 Сурет - КНТ құрылысы (орындық, зигзаг және хираль)

1.1.2 КНТ қасиеттері

- КНТ созылу күші болатқа қарағанда 8 есе көп ;
- КНТ өте жеңіл - олардың тығыздығы болаттың тығыздығының алтыдан біріне тең;
- КНТ жылу өткізгіштігі гауһарға қарағанда жақсы;
- КНТ аспектілері өте жоғары, яғни 1000-нан асады.
- КНТ жоғары электр өткізгіштікке ие
- КНТ CNTs өте серпімді ~ 18% ұзара алады қирауға дейін
- КНТ өте икемді - айтарлықтай зақым келтірместен КНТ майыстыруға болады
- КНТ жылу кеңеюінің төмен коэффициентіне ие
- КНТ жақсы өріс эмитенттері болып табылады

Көміртекті нанотүтікшелердің механикалық және электрондық қасиеттерінің ерекше үйлесімі оларды көміртекті талшықтар диапазонында ең жақсы етеді. Тұтастай алғанда, көміртекті нанотүтікшелер басқа талшықты материалдармен салыстырғанда қаттылықтың, беріктіктің және икемділіктің ерекше үйлесімін көрсетеді, олар әдетте бір немесе бірнеше қасиетке ие емес. Көміртекті нанотүтікшелердің жылу және электр өткізгіштігі де өте жоғары және басқа өткізгіш материалдармен салыстыруға болады[8-12].

1.1.3 КНТ қолдану аясы

КНТ коммерциялық өнімдер үшін таптырмайтын материал. Көміртекті нанотүтікшелер полимерлердегі өткізгіштігін бақылау немесе жақсарту үшін қазірдің өзінде қолданылады және антистатикалық қаптамаларға қосылады. Қазіргі уақытта КНТ ең танымал қолданысы арматура болып табылады. Олар жоғары беріктігі, жеңіл салмағы мен икемділігі арқасында арматура және бетон сияқты басқа материалдарға қосылады. КНТ өндірісі сусымалы композициялық материалдар мен жұқа қабықшаларда да қолданылады.

КНТ алдымен пластмассада электр өткізгіш толтырғыштар ретінде қолданылды. Бүгінгі күні олар талшық композиттерін жақсарту үшін қолданылады. Мысалдарға теңіздегі қауіпсіздік кемелеріне арналған жел турбиналарының қалақтары мен корпусы жатады. 2005 жылға қарай литий аккумуляторларының 50% -ында алынған сымдар көміртекті нанотүтікшелер болды. Көміртекті нанотүтікшелер тіпті спорттық заттарда, мысалы, теннис ракеткалары, бейсбол жарақтары мен велосипед жақтауларын жақсарту үшін қолданылады.

Көміртекті нанотүтікшелер жоғары электрөткізгіш болғандықтан, олар металл сымдарды үнемді түрде алмастыра алады. КНТ жартылай өткізгіштік қасиеттері оларды қолданыстағы компьютерлік чиптерді ауыстыруға мүмкіндік береді. Болашақта КНТ өнімділігі жоғары қосымшалар үшін, әсіресе Кевлар сияқты салмақты сезінетін қосымшалар үшін көміртек талшығымен бәсекелес болуы мүмкін. Сонымен қатар, КНТ пластмассадан экологиялық таза, жалынға төзімді қоспа екендігі анықталды.

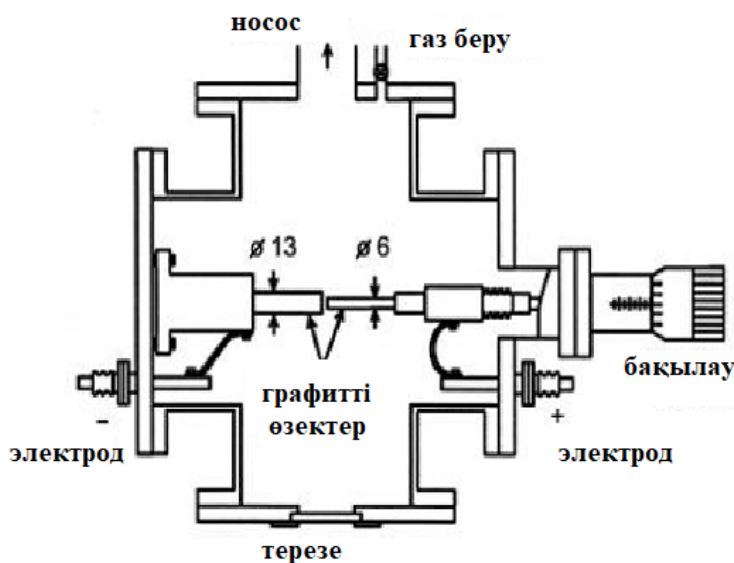
Солтүстік Каролина университетінің зерттеушілері КНТ негізіндегі бейнелеу жүйесі қазіргі рентгенге немесе компьютерлік томографияға қарағанда айқынырақ және жылдамырақ суретке түсе алатынын дәлелдеді. Басқа зерттеушілер азотпен байланған КНТ түйіндерінің платинаға қарағанда сутегі машиналарына тиімдірек және ықшам катализатор болатынын анықтады.

Көміртекті нанотүтікшелер медицина саласында да пайда болады. Испандық зерттеушілер ашытқы инфекциясын қазіргі әдіске қарағанда тезірек диагноз қоюға болатын биосенсор жасады. Кандида ашытқы жасушаларына шабуылдау үшін бағдарламаланған КНТ және антиденелер бар транзистор жасуша үлгісімен байланысқа түскенде, ашытқы мен антиденелер арасындағы өзара әрекеттесу жүреді. КНТ-нің тағы бір медициналық қолданылуы ісіктерге көмектесу болып табылады. Зерттеушілер КНТ-ні тышқандардағы бүйрек ісіктеріне енгізіп, ісіктерге инфроқызыл лазерді жіберді. Ол қоршаған ісік жасушаларын өлтіруге жеткілікті жылу шығарды[13-16].

1.2 КНТ алу әдістері

1.2.1 Доғалық разряд

КНТ-ні шығарудың ең кең таралған және қарапайым әдісі болып табылады. Дегенмен, бұл компоненттердің күрделі қоспасын шығаратын әдіс. КНТ-ні күйдіргіш және қалдық каталитикалық металдардан бөліп алу үшін қосымша тазартуды қажет етеді. Бұл әдіс корпустағы тығыз орналасқан екі көміртекті өзектердің доғалық булануы арқылы жасайды, ол әдетте төмен қысымда инертті газбен толтырылады. Ол көміртек электродтарының бірінің бетін буландырып, екінші электродта ұсақ өзек тәрізді тұнба түзеді. КНТ-ны жоғары өнімділікпен шығару плазма доғасының біркелкілігіне және көміртек электродындағы тұнба түзілу температурасына байланысты. Темір пентакарбонил нанотүтікшелердің өсуі кезінде тотығуының көміртегіге айналуы үшін нуклеация бетін қамтамасыз ететін темір нанобөлшектерін алу үшін қолданылады. Синтез жоғары сапалы материалдарды шығарады, бірақ тек миллиграмм ауқымында болады және коммерциялық тұрғыдан қол жетімді емес [17-18]. 1.2.1-Суретте – Доғалық разрядты қондырғының сұлбасы бейнеленген.

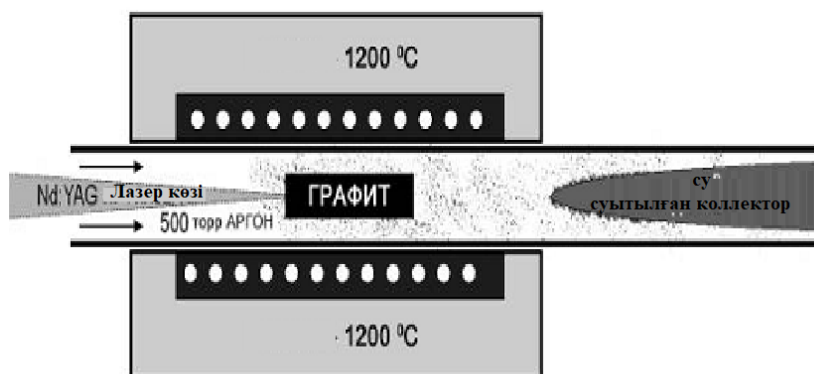


1.2.1 Сурет – Доғалық разрядты қондырғының сұлбасы

1.2.2 Лазерлік тозаңдату

1996 жылы КНТ екінші ретті импульсті лазердің көмегімен синтездеді және олардың тазалығы 70 % алынды. Үлгілер ағынды аргонда 1200 С температурада 50:50 кобальт пен никельдің 50:50 каталитикалық қоспасы бар графитті өзектерді лазерлік буландыру арқылы дайындады, содан кейін С60 және басқа да флюорендерді алу үшін вакуумда 1000С температурада

термиялық өңдеуден өткізді. Алғашқы лазерлік булану импульсі екінші нысанды біркелкі буландырды. Екі қатарлы лазерлік импульсті қолдану күйе түрінде жиналған көміртекті мөлшерін азайтады. Екінші лазер импульсі бірінші алып тастаған үлкен бөлшектерді бұзады және нанотүтікшелердің өсіп келе жатқан құрылымына сіңіреді. Осылайша алынған материал диаметрі 10-20 нм және ұзындығы 100 мкм немесе одан да көп, «арқандар» тәрізді. Әрбір арқан негізінен бір ось бойымен бір қабырғалы нанотүтіктерден тұрады. Сурет 1.2.2 – Лазерлік қондырғының сұлбасы бейнеленген.



1.2.2 Сурет – Лазерлік қондырғының сұлбасы

Лазерлі абляциямен алынған БКНТ-нің ерекшелігі - бұл басқа әдістермен салыстырғанда олардың жоғары жетілдіргіштігі мен тазалығы. Бірақ, бұл артықшылық сізге жоғары сапалы БКНТ қажет болған жағдайда ғана жарамды[19].

1.2.3 Электрлік тозаңдату

Жоғары тазалықта графитті электродтарда термиялық шашырату әдісі. Нанотүтікше түзілісі шамамен 500 торр қысыммен гелиймен толтырылған камерада жүзеге асырылады. Гелий плазмасының жануы кезінде анодтың қарқынды жылу булануы жүреді, ал катодтың көміртекті нанотүтікшелері орналасқан бетінде тұнба пайда болады. Анод - диаметрі 6 мм, графит катодының диаметрі 9 мм болатын графит өзегі. Себебі Электр доғасының булануы процесінде анод шашыратылады, содан кейін анод катодқа қарағанда ұзағырақ болады. Анод пен катод арасындағы доғалық разрядта 20-25 В кернеу сақталады, ал тұрақты доғалық ток әдетте 50 - 100 А диапазонында таңдалады, катод пен анодтың арасындағы қашықтықта 1 мм электр доғасы электроэлектродты аймақта гелий плазмасының пайда болуымен жанады. Гелий плазмасындағы температура 4000 К дейін жетеді, нәтижесінде анодты графит өзегі секундына бірнеше миллиметр жылдамдықпен шашырайды. Бүріккіш заттар катодта емес, камераның қабырғаларында және нанотүтікшелері бар фуллеренді күйе түрінде сақталады. Сканерлеуші

электронды микроскоптың көмегімен жүргізілген бақылаулар көрсеткендей, ұзындығы 40 мкм-ге дейінгі көп қабатты нанотүтікшелер катодқа оның тегіс бетіне перпендикуляр орналастырылып, диаметрі 50 мкм цилиндрлік байламдар мен жіптерге жиналады. Бұл сәулелер мен жіпшелер үнемі катодтың бетін жауып тұрады, олар бал тәрізді құрылымды құрайды, сәулелер арасындағы кеңістік құрамында нанотүтікшелер бар, бұзылған нанобөлшектердің қоспасы толтырылған. Оңтайлы жағдайларда, катодты күйеден нанотүтікшелердің шығымдылығы 60% жетеді[20].

1.2.4 CVD әдісі

CVD әдісі көмірсутектердің ыдырауын катализаторлардың қатысуымен қолдануға негізделген. Металл ұнтағы (Ni, Co, Fe) болып табылатын катализатор ұзындығы 60 см кварцтық түтікке салынған ішкі диаметрі 4 мм болатын керамикалық шөгінділерді толтырады. Кварцтық түтік пешке орналастырылған, онда температурасы 700-1000 С. Ацетилен C_2H_2 мен N_2 азотының қоспасы 1:10 қатынасында бірнеше сағат бойы түтік арқылы сорылады. Ацетиленнің каталитикалық ыдырауы нәтижесінде көміртекті құрылымдардың бірнеше типтері алынады: катализатор бетінде аморфты көміртек қабаты; аморфты көміртекті филаменттер; графит қабаттары мен нанотүтікшелермен қапталған металл бөлшектер. Нанотүтікшелердің шығымдылығы катализатордың түріне байланысты. Мысалы, Co қолданған кезде Fe қолданғанға қарағанда едәуір жоғары. Бұл синтез әдісінің ерекшелігі - түрлендірудің алуан түрлілігі және алынған нанотүтіктердің жоғары сапасы. Әр түрлі диаметрлі бір қабатты және көп қабатты түтіктерден басқа, 8-ден 10-ға дейінгі графит қабаты бар, көп қабатты нанотүтікшелер, ішкі диаметрі 3-10 нм, сыртқы диаметрі 15-25 нм және ұзындығы 30 мкм[21-22].

1.2.4.1. PECVD әдісі

Плазма-химиялық тұндыру технологиясы - реакциялық газды белсенді радикалдарға ыдырату үшін плазмалық разрядты пайдаланып, газ фазасынан жоғары сапалы жұқа қабатты қаптау әдісі. Плазма-химиялық тұндыру процесінде реактор камерасына берілген реакциялық газ разрядта диссоциацияланады және қалыптасқан радикалдар субстраттың бетімен әрекеттеседі және осылайша жұқа қабатты қабат түзеді. Бұл әдістің ерекшелігі - процестің жылдамдығы мен бірқатар басқа параметрлерге оң әсер ететін салыстырмалы түрде төмен T температура.

Бұл әдісте CVD әдісінің бір түрі. Айырмашылығы бұл жерде КНТ-нің өсуіне магнит өрісі әсерінен туындаған плазма көмектеседі. Плазма бұл процесте нанотүтікшелердің вертикалды бағыттталып өсуіне себепкер болады[23].

1.3 Өсу механизмі

Ал енді өсу механизміне келер болсақ, КНТ-нің өсуі механизмі жөніндегі тартыс оның ашылғанынан бері келе жатыр. Бірақ реакцияның өту жағдайы мен өсіп шыққан өнімді зертей келе бір қатар зертеушілер мүмкін болу механизмін ұсынды. Бұны әзірге көпшілік қабылдаған механизм ретінде қарастыруға болады.

1.3.1 Төсеніш

Алдымен өсу механизмін айтпастан бұрын катализатор отырғызылатын төсеніш материалын туралы сөз қозғаған жөн. Өйткені бірдей катализаторлардың өзі әртүрлі төсеніш бетінде әр қалай жұмыс жасайды. Әдетте төсеніш ретінде кремний, кварц, кремний карбиді. Сондықтан катализатор мен төсеніш арасындағы байланысқа мұқият зертелгені жөн. Төсеніштің бетінің морфологиясы, құрлымдық қасиеттері КНТ-нің өсуі мен оның сапасына қатты әсер етеді. Төсеніш материалы бетінің кристалдық бағыты нанотүтікшенің өсу бағытын анықтайды[24].

1.3.2 Көміртек көзі

Көміртек көзі ретінде жие қолданылатын материалдар: метан, ацителен, ксилол және көміртек тотығы.

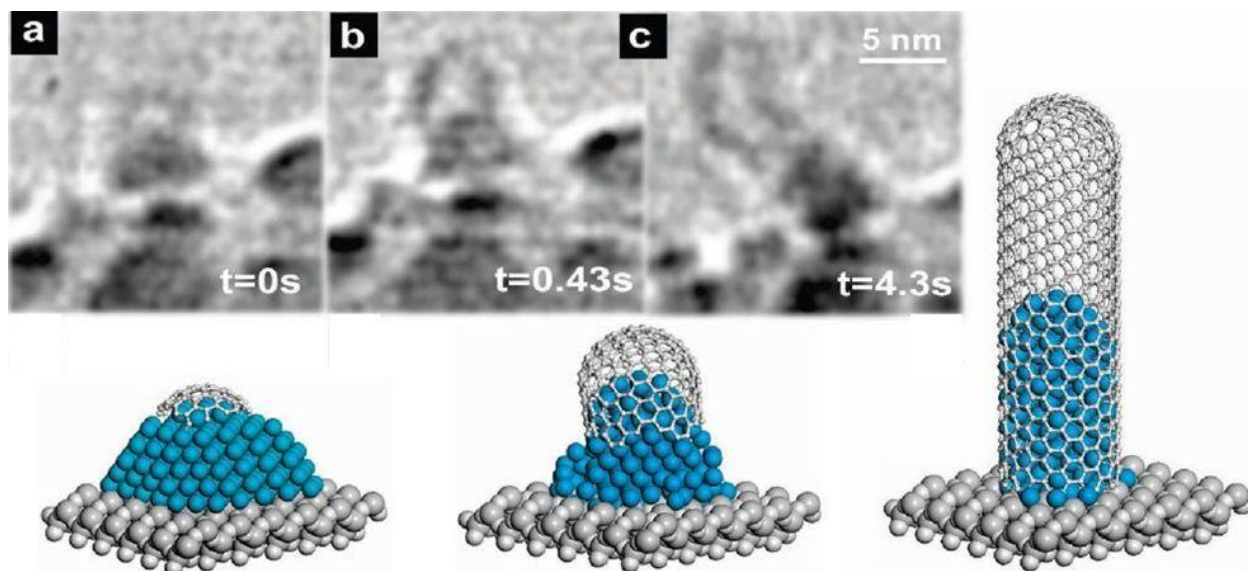
1.3.3 Катализатор

КНТ-ні синтездеу үшін ереже бойынша катализатор ретінде нанометрлі металдық бөлшектер қажет. Өйткені көмірсутектің өздігінен ыдырау температурасына қарағанда нано өлшемді металдық бөлшектердің ыдыратуы температурасы төмен. Әдетте кеңінен қолданылатын металдар Fe, Co, Ni. Бұның екі себебі бар: 1) жоғары температурада көміртектің еруі бұл металдарда жоғары.; 2) Көміртек дифузиясы бұл металдарда тезірек жүреді. Катализатор бетіндегі бөлшектердің өлшемі келешек өсетін нанотүтікшенің диаметрін анықтайды, ал олардың тығыздығы нанотүтікшенің тығыздығын анықтайды[25].

1.3.4 Өсу процесі

Көміртекті нанотүтікшенің өсуі механизмінің моделі 1.3.4-суретте көрсетілген. Қыздырылған катализатор бетінде көмірсутек ыдырап, бөлінген

көміртек атомдары метал бөлшектері бетіне (Көкпен көрсетілген) келіп металда ери бастайды. Кейін метал көміртекпен қаныққаннан соң бөлшек бетінен нанотүтікше өсе бастайды[26]. Осы кезде плазма нанотүтікшенің вертикал өсуін қамтамасыз етеді.



1.3.4 Сурет - Көміртекті нанотүтікшенің өсуі механизмінің моделі

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Үлгіні дайындау

Төсеніш ретінде кристалдық бағыты (100), Р-типті кремний пластинасы алынды. Алынған кремний пластинасы ацетонды қолдану арқылы ультрадыбысты ваннада 70 °С температурада 30 минут бойы тазаланды. Кремний пластинасының тазалану процесі 2.1.1-суретте көрсетілген.



2.1.1 Сурет - Пластинаның ультрадыбысты ваннада тазалануы

Тазаланған кремний пластинасы ARS 2000 ионды-сәулелі буландырғыш қондырғысына (қондырғы төмендегі 2.1.2– суретте көрсетілген) салынып бетіне магнетронды тозаңдату әдісімен никель (қалыңдығы 70 нм,) қабаты отырғызылды. (толығырақ талдау бөлімінде)

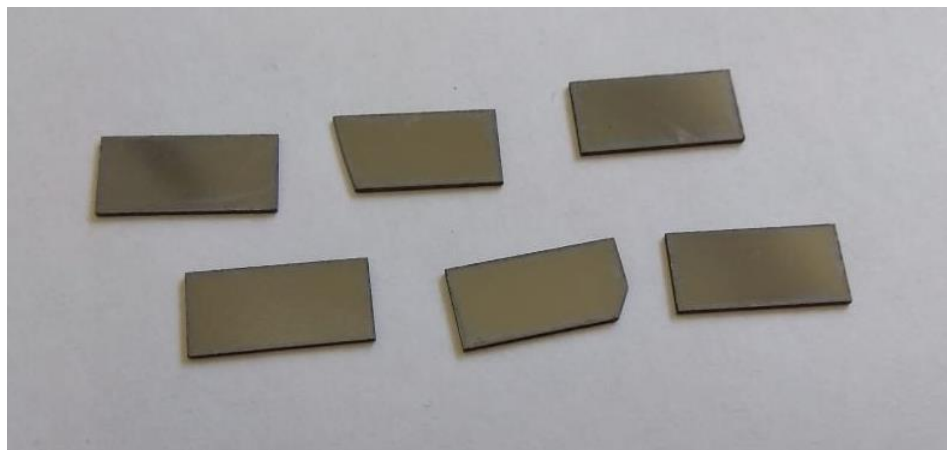
Магнетронды тозаңдату процесіне қысқаша тоқтала кетсек. Камерада сорғылардың көмегімен қажетті вакуум алынады. Камера ішінде магнетрон болып табылатын магнит орналасқан. Сол магниттің бетінде тозаңдатылатын материалмыз, яғни никель материалы орналасқан. Никелді тозаңдату үшін бізге иондалған бөлшектер қажет. Сол себепті камера ішіне аргон газы жіберіледі де плазма жағылады. Плазманы жағу және оны ұстап тұру үшін жоғары вольтті тұрақты қуат көзі пайданылады. Никель нысаны орналасқан катод пен қарама-қарсы бетте төсенішіміз кремний орналасқан анод арасында тоқ пайда болады. Сол тоқтың әсерінен электроттар арасындағы газ иондалады. Егер қарама-қарсы зарядтар тартылатынын ескерсек, онда иондар катодқа яғни никельге қарай ағылады. Ағылған иондар ұшып келіп никелдің бетін соққылайды. Сол жердегі тұрақты магнитіміз тудырған өріс ағылып келген иондарды бір жерге жинап ұстап тұрады. Никель бетіндегі концентрациясы артқан иондар, соққылауды да жиелетеді. Соққылар никель бетінен атомдарын ыршып шығарады. Ыршып шыққан атомдар кремний төсенішіміздің бетіне келіп отырады да қабат түзеді. Өсетін материалдың қалыңдығы тоқ көзі қуаты

мен процестің өту ұзақтығына байланысты[27].



2.1.2 Сурет – Магнетрон құрылғысы

Алынған пластина қажетті белгілі өлшемді бөлшектерге бөлінді. Бөлшектерге бөлінген пластинкалар 2.1.3-суретте көрсетілген.



2.1.3 Сурет - Никель жалатылған кремний пластинасының бөлшектері

2.2 Синтездеу процесі

Көміртекті нанотүтікшелерді синтездеу Жапониялық «Seiki Technotron Corp» фирмасының AX5200-ECR Газды фазадан плазма-химиялық тұндыру қондырғысында жүзеге асты. Плазманың максималды қуаты 1,5 кВт Шикізат көз ретінде метан мен силан газдарын пайдалануға болады. Микротолқынды генератор 2.54 Г 1.5 Кв. Үстелдің максималды температурасы 900 °С. Төсеніштің диаметрі 5 дюйм. Фондық вакуум 10^{-8} мм.сн.бағ құрайды. Бұл қондырғы 2.2.1-суретте көрсетілген.



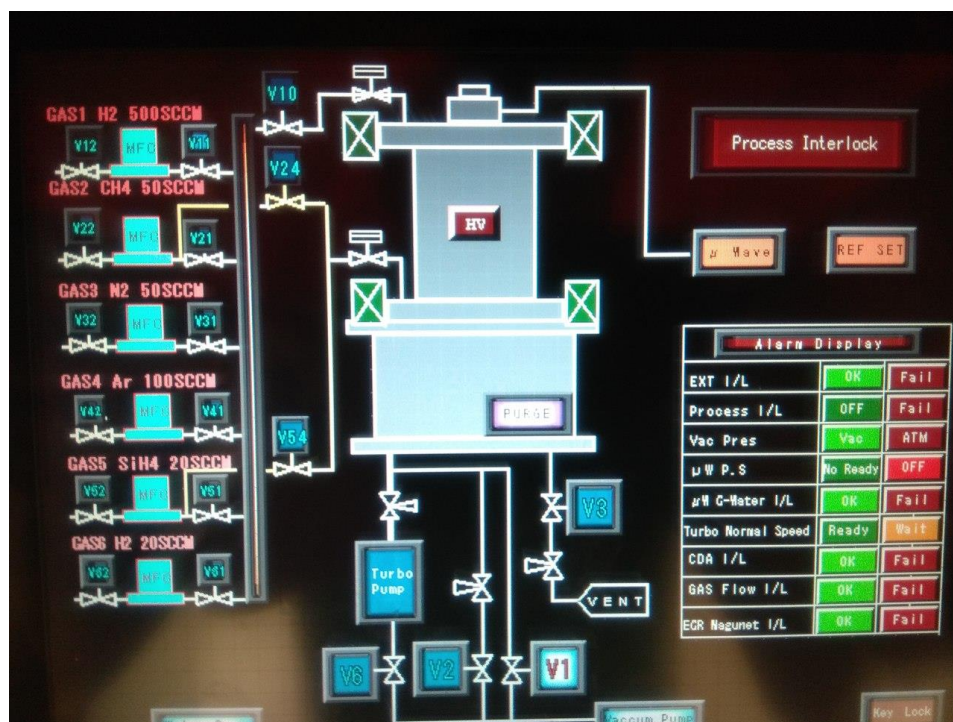
2.2.1 Сурет - Газды фазадан плазма-химиялық тұндыру қондырғысының жалпы көрінісі

Қондырғы негізгі екі бөліктен тұрады: реактордан және басқару блогынан (2.2.2-сурет). Қондырғы вакуумдық камерадан және оған жалғанған газ беру, сумен суыту, вакуумдық насостар жүйелері тартылған (2.2.3-сурет). Басқару блогынан келесі параметрлерді қадағалап басқаруға болады:

- Берілетін газдар мөлшерін
- Реактордағы газдар қысымын
- Сорғыштарды (насостарды)
- Үлгі температурасын
- Магнит өрістерін
- Плазманы



2.2.2 Сурет – Басқару блогының көрінісі



2.2.3 Сурет - Плазмо-химиялық бу фазадан тұндыру қондырғысының сұлбасы

2.3 Тәжірибенің орындалу барысы:

1 Үлгі камераны ішіндегі үстелшенің үстіне қойылып, камера жабылады. Бұл 2.3.1-суретте көрсетілген.

2 Кейін вакуумдық насостары іске қосылады: Алдымен форвакуум қосылады (Ол бізге қысымды 10^{-4} дәрежесіне дейін жеткізеді), артынан турбомолекулалы насос іске қосылады (Ол бізге камерадағы вакуумды 10^{-7} дәрежесіне дейін жеткізеді).

3 Үлгінің бетін тотықсыздандыру үшін, беті сутегімен өңделді. Ол үшін реактордағы үлгі орнатылған үстелше 500°C -қа қыздырылып кейін реакторға $80\text{ см}^3/\text{мин}$ ағымменен H_2 газы берілді.

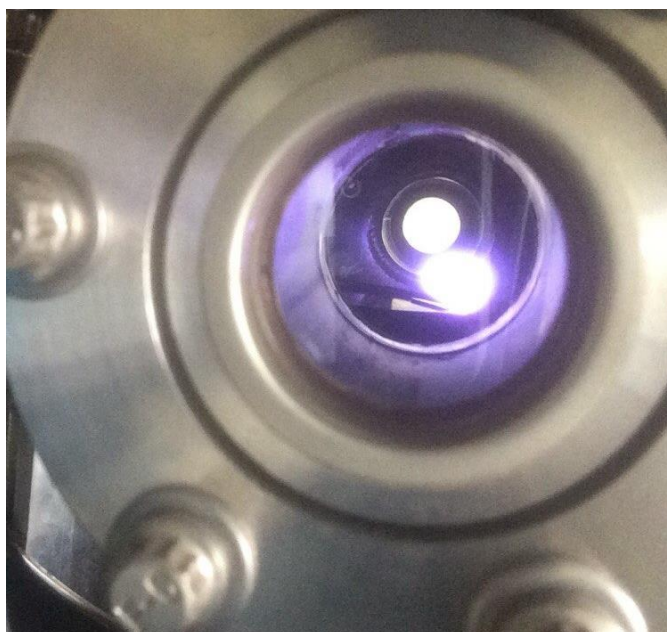
4 Қысым 18 торрға жеткенде плазманы жағу жүйесі (қуаты 500 Вт) іске қосылып, тотықсыздандыру процесі 5 минут жүргізілді.

5 Өңдеуден кейін плазма сөндіріліп температура 650°C -ге көтерілді. Кейін реакторға 20 см^3 ағыммен CH_4 (метан газы) жіберілді. Сосын плазма қайтадан қосылып синтез процесі 10 секунд жүрді. Осы кезде үлгілердің бетінде нанотүтікшелер өсе бастайды. Бұл көрініс 2.3.1-суретте көрсетілген.

6 Процес біткен соң газдар ағымы тыйылып, насостардың көмегімен реактордың іші қайта сорылып температура түсірілді.



2.3.1 Сурет – Реактор ішіндегі үлгі көрінісі

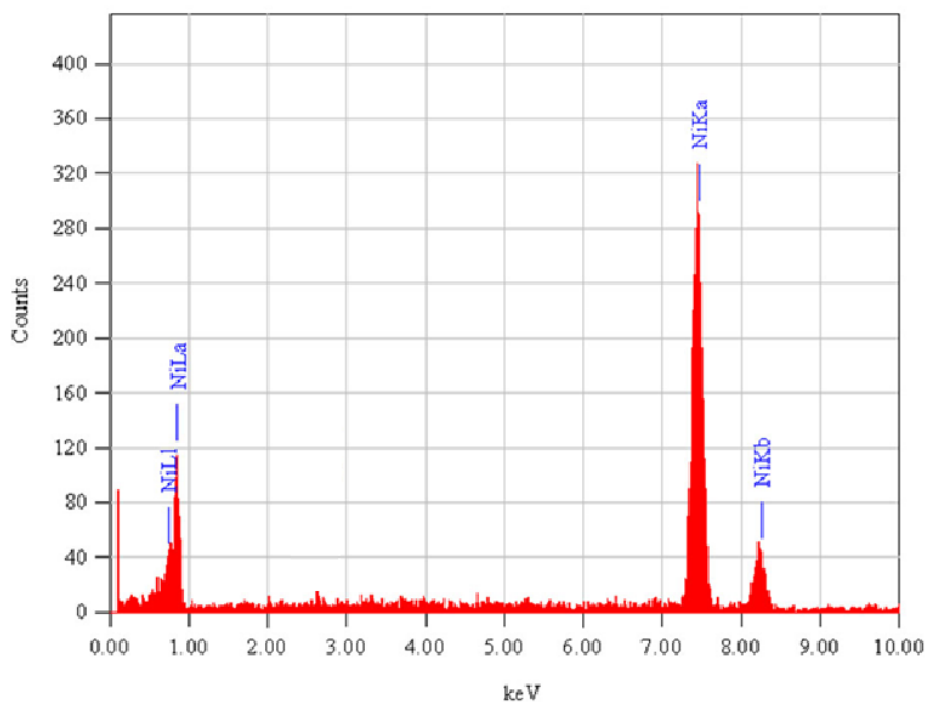


2.3.2 Сурет - Нанотүтікшенің өсу кезіндегі реактордағы плазманың көрінісі

3. АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

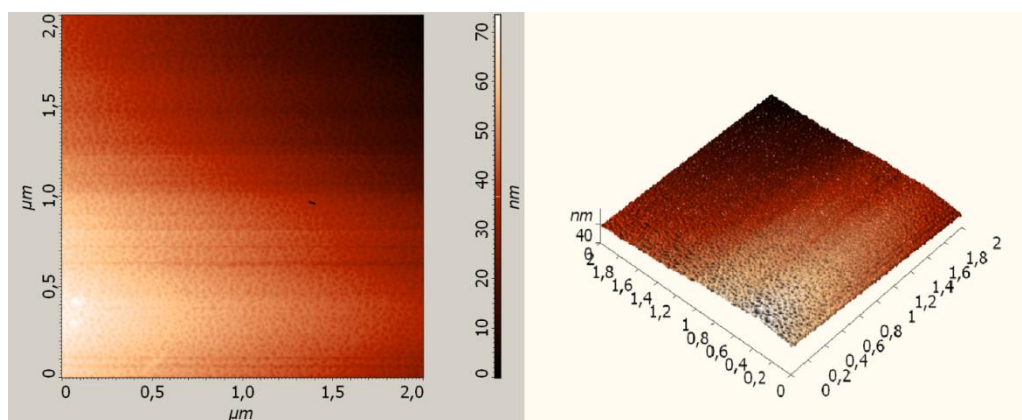
3.1 Төсенішке талдау

Ni қабаты отырғызылған кремний төсеніші синтез жүргізілместен бұрын алдымен ЭДС талдаудан өтті. ЭДС талдаудағы спектр кремний пластинасының бетінде никельдің қонғанын көрсетті (Сурет 3.1).



3.1 Сурет – ЭДС талдау

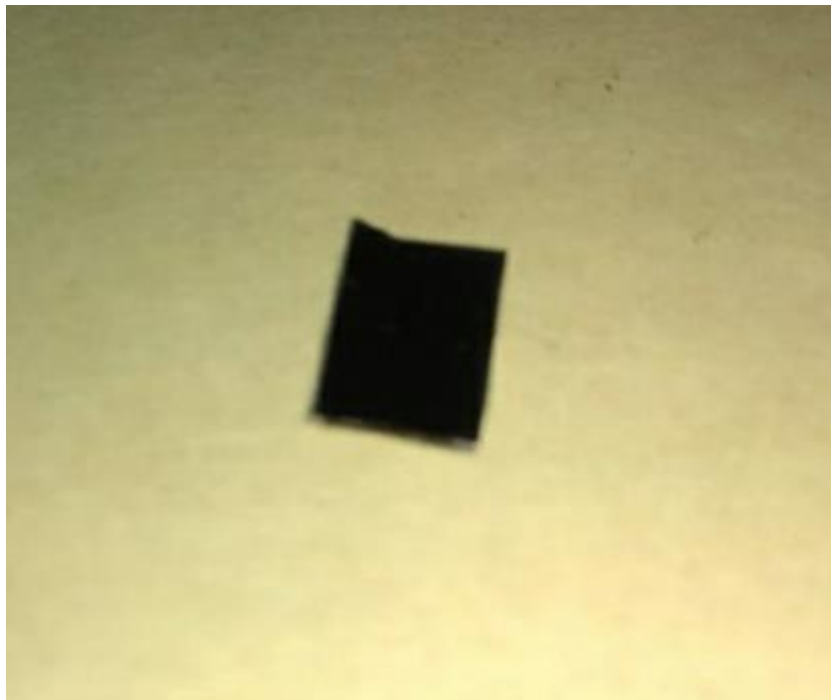
Кейін үлгі беті атомдық-күштік микроскоптың көмегімен зерттелінді. Нәтижесі отырғызылған никель қабатының бетінде нанотүтікшеміздің өсуіне себепкер болатын түйіршіктердің бар екенін көрсетті (Сурет 3.1.1).



3.1.1 Сурет - Атомдық-күштік микроскоптың көмегімен түсірілген үлгінің беттік морфология көрінісі

3.2 КНТ-ге талдау

Синтездеуден кейін алынған үлгіміздің беті біртекті қара түсті және күңгірт болып шықты (Сурет 3.2).



3.2 Сурет – Синтездеу процесінен кейінгі үлгі көрінісі

Осындай синтездеу процесі бірнеше параметрлерде жүргізілді. Атап айтқанда, температура, қысым, уақыт және газдардың қатынастарын өзгерту арқылы жүзеге асырылды. Нанотүтікшелерді синтезделуі 1 – кестеге сәйкес параметрлерде жүргізілді.

1 – кесте - Синтездеу параметрлері

Катализатор	Газдар ағымы (sccm)	Реактордағы газ қысымы (Торр)	Үлгі температурасы (°C)	Синтез жүру ұзақтығы (с)	Катализатор қалыңдығы (nm)
Ni	H ₂ -80 CH ₄ -20	18	500	10	70
		18	600	10	70
		18	650	10	70
	H ₂ -70 CH ₄ -30	18	500	10	70
		18	600	10	70
		18	650	10	70
	H ₂ -90 CH ₄ -10	18	500	10	70
		18	600	10	70
		18	650	10	70

9 тәжірибе жасалынып, ең тиімді газдар ағымы 80 де 20 қатынасында болды. Реактордағы қажетті газ қысымы - 18 Торр, үлгі температурасы - 650(°C), синтез жүру ұзақтығы 10 с құрады. Катализатор қалыңдығы 70 nm. Катализатор – никель.

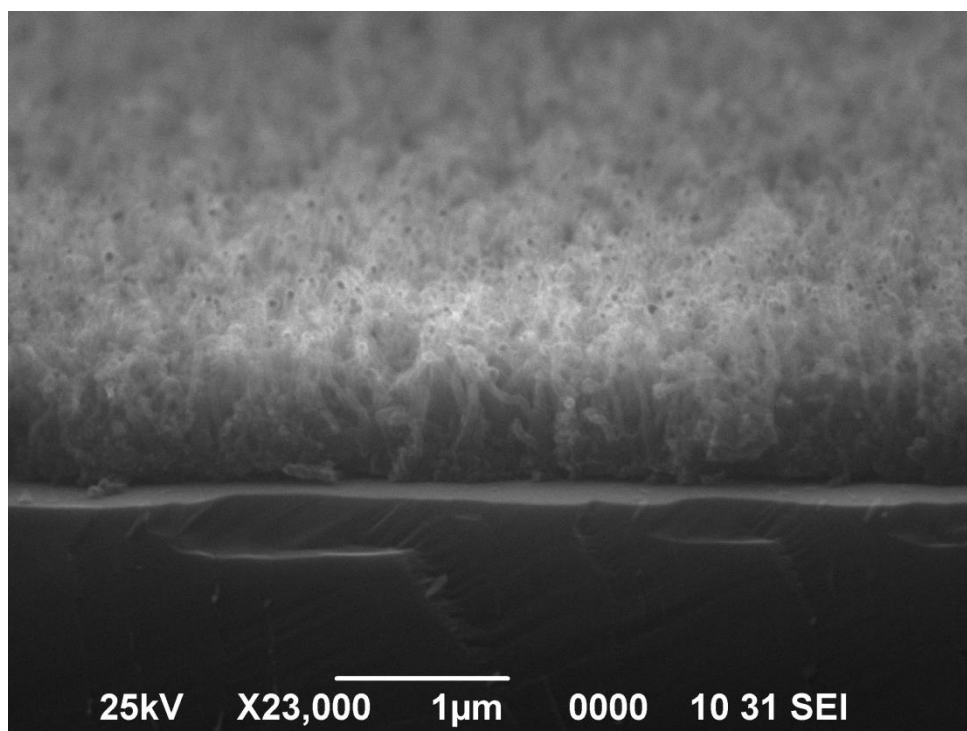
3.2.1 Нанотүтікшенің марфалогиясы

Өсірілген көміртекті нанотүтікшенің марфалогиясы (көру қабілеті 3 нм және максималды қуаты 30 кВт болатын) жапондық JEOL фирмасының JSM-6490LA сканерлеуші электронды микроскобында зерттелінді. Бұл қондырғыны 3.2.1 - суреттен көруге болады.

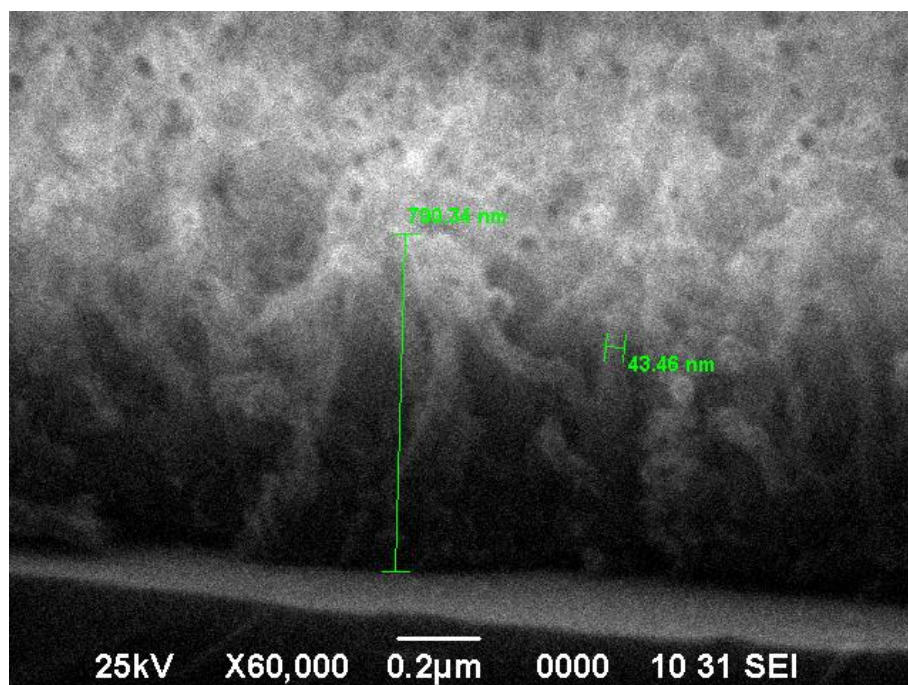


3.2.1 Сурет - JEOL JSM-6490LA сканерлеуші электронды микроскоп

Электронды сканерлеуші микроскоппен зерттеу нәтижесі әр түрлі параметрде синтезделген нанотүтікшелердің құрылымы әртүрлі екенін көрсетті. Никель катализаторында нанотүтікшелер ретсіз және тығыз болып өсетіні байқалады. Ал плазма әсерінен катализатордың бетінде өсетін нанотүтікшенің реттеліп тік өсетіндігі көрінеді. Зерттеу нәтижесінде нанотүтікшелердің қалыңдықтары немесе диаметрі 42-46 nm құрады. СЭМ көмегімен түсірілген нәтижелер төмендегі 3.2.2 және 3.2.3 суреттерде көрсетілген.



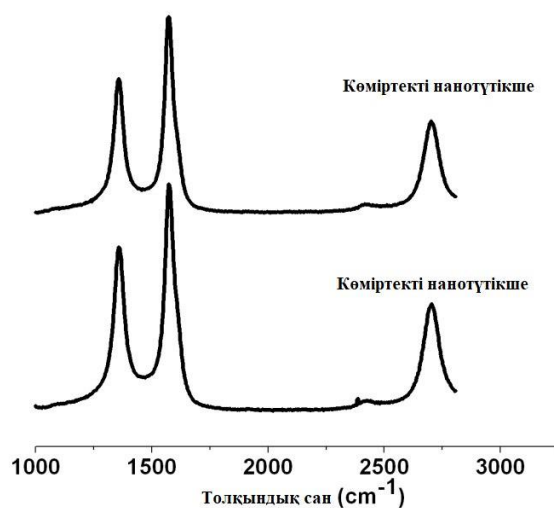
3.2.2 Сурет – Никель катализаторының үстіне өскен көміртекті нанотүтікшелер



3.2.3 Сурет - Никель катализаторының үстіне өскен көміртекті нанотүтікшелердің қалыңдығы мен биіктігі

3.3 Раман спектрі

Үлгіміз раман спекторскопиясына талдауға берілді. Алынған спектр біздің өсіп шыққан талшықтарымыз нанотүтікше екенін көрсетті (Сурет 3.3). Әдебиеттегі мәліметтерге сүйенсек біздің нанотүтікшеміз бірнеше қабатты екені анықталды[28].



3.3 Сурет - Көміртекті нанотүтікшенің рамандық спектрі

ҚОРЫТЫНДЫ

1 Никель отырғызылған үлгінің бетіне элементтік талдау жасалды. Талдау нәтижесі үлгінің бетінде никель қабаты бар екенін көрсетті

2 Никель отырғызылған үлгінің беттік морфологиясы атомдық-күштік микроскоптың көмегімен зерттелінді. Зерттеудің нәтижесінде үлгінің бетінде түйіршіктердің бар екендігін көрсетті. Түйіршіктердің болуы синтез кезінде нанотүтікшелердің өсуіне себеп болады.

3 Бірнеше синтез жүргізу барысында нанотүтікшенің өсуіне қолайлы ең тиімді газдар қатынасымен, температура анықалды

4 Электронды сканерлеуші микраскоппен зерттеу барысында никель катализаторында нанотүтікшелер ретті және тығыз болып өсетінін байқалды. Нанотүтікшелердің қалыңдықтары 42-46 nm құрады.

5 Никель катализаторларында нанотүтікшелердің әртүрлі болып өсуінің себебі - катализатор қабаттарының әртүрлі болуымен байланысты.

6 Роман спектрометрі синтезделген нанотүтікшелердің көп қабатты екенін көрсетеді.

ТЕРМИНДЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР ТІЗІМІ

КНТ – көміртекті нанотүтікше
БКНТ - бірқабатты көміртекті нанотүтікше
ККНТ – көпқабатты көміртекті нанотүтікше
АСМ – атомдық – күштік микроскоп
СЭМ – сканерлеуші электронды микроскоп
ЖЭМ – жарықтандырғыш электронды микроскоп
СVD – химиялық булы фазалық тұндыру
PECVD - Плазмо-химиялық бу фазадан тұндыру

Көміртекті нанотүтікшелер — бұл көміртектің цилиндр тәрізді алатропты модификациясы.

Плазма — оң және теріс зарядтарының тығыздықтары бір-бірімен шамалас, толық немесе ішінара иондалған газ.

Диффузия дегеніміз — деп бір заттағы молекулалардың екінші заттардың молекулаларымен араласуын айтады.

Катализатор – химиялық реакцияның жылдамдығын арттыратын зат.

Хиральдық - молекуланың кеңістікте өзінің айналық бейнесімен біріктірілмейтін қасиеті.

Лазер — атомдар мен молекулалардың еріксіз сәуле шығаруына негізделген электромагниттік сәуле.

Асқынөткізгіштік — кейбір өткізгіштерді белгілі бір алмағайып температураға (T_a) дейін суыту кезінде олардың электрлік кедергісінің секірмелі түрде кенет нөлге дейін төмендеу құбылысы.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 S. Iijima, Helical Microtubules of graphitic carbon. *Nature* V.345, P.56-58, 1991.
- 2 Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки //Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – №. 9. – С. 945-972.
- 3 Бескачко, В.П. Механические свойства однослойных углеродных нанотрубок / В.П. Бескачко, С. А. Созыкин, Е.Р. Соколова // Все материалы. Энциклопедический справочник. -2010. - № 7.- С. 19-23.
- 4 Bettinger H.F. Experimental and computational investigations of the properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes. *Physical Chemistry*. 2003. Vol. 4. P. 1283-1289.
- 5 Margulisa V.I.A., Muryumin E.E. Chemisorption of single fluorine atoms on the surface of zigzag single-walled carbon nanotubes: A model calculation. *Physica B*. 2007. Vol. 390. P.134-1429.
- 6 M.J. Bronikowski, P.W. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smolley Gas-phase production of carbon single-walled nanotube from carbon monoxide via the HiPCO process: A parametric study/*J. Vac. Sci. Technol. A* 19(4), Jul/Aug 2001. P.1800-1805.
- 7 Золотухин И. В. Углеродные нанотрубки //Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т. 3. – С. 111-115.
- 8 Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства //Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – №. 4. – С. 401-438.
- 9 Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение //Ульяновск: Стрежень. – 2011. – С. 484.
- 10 DeHeer W. A. et al. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties //Science. – 1995. – Т. 268. – №. 5212. – pp. 845-847.
- 11 Xie S. et al. Mechanical and physical properties on carbon nanotube //Journal of Physics and Chemistry of solids. – 2000. – Т. 61. – №. 7. – P.1153-1158.
- 12 Hone J. et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films //Applied physics letters. – 2000. – Т. 77. – №. 5. – P. 666-668.
- 13 Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение //Ульяновск: Стрежень. – 2011. – С. 484.
- 14 Томишко М. М. и др. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение //Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 5. – С. 39-42.
- 15 Popov V. N. Carbon nanotubes: properties and application //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – Т. 43. – №. 3. – P.61-102.
- 16 Andrews R. et al. Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application //Accounts of chemical research. – 2002. – Т. 35. – №. 12. – P. 1008-1017.
- 17 Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки //Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – №. 9. – С. 945-972.

- 18 Макунин А. В. и др. Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами //Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №. 6. – С. 38-41.
- 19 Лозовик Ю. Е., Попов А. М. Образование и рост углеродных наноструктур—фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов //Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – №. 7. – С. 751-774.
- 20 Безмельницын В. Н. и др. Получение однослойных нанотрубок с помощью катализатора на основе Ni/Cr //Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – №. 4. – С. 630-633.
- 21 Алексеев Н. И. О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели //Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – №. 8. – С. 1518-1526.
- 22 Li Y. et al. Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method //Nano Letters. – 2004. – Т. 4. – №. 2. – P. 317-321.
- 23 Hesamzadeh H. et al. PECVD-growth of carbon nanotubes using a modified tip-plate configuration //Carbon. – 2004. – Т. 42. – №. 5-6. – P. 1043-1047.
- 24 Бобринецкий И. И., Неволин В. К. Микромеханика углеродных нанотрубок на подложках //Нано-и микросистемная техника. – 2002. – №. 4. – С. 20-21.
- 25 Мележик А. В., Семенцов Ю. И., Янченко В. В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосажденных металлоксидных катализаторах //Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – №. 6. – С. 938-944.
- 26 Алексеев Н. И. О морфологии углеродных нанотрубок, растущих из каталитических частиц: формулировка модели //Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – №. 8. – С. 1518-1526.
- 27 Оскомов К. В., Соловьев А. А., Работкин С. В. Твердые углеродные покрытия, наносимые методом импульсного сильноточного магнетронного распыления //Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 12. – С. 73-76.
- 28 Murphy H., Parakonstantinou P., Okpalugo T. I. T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2006. – Т. 24. – №. 2. – С. 715-720.