

ӘСЕМБАЕВА ӘЛИЯ РЫСХАЛЫҚҚЫЗЫНЫҢ
6D074000– «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығы
бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға арналған
«ПАЛЛАДИЙ НАНОБӨЛШЕКТЕРІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН
АЛМАЗТЕКТЕС КӨМІРТЕКТІ ҚАБЫРШАҚТАР НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА
КОМПОЗИТТІ МАТЕРИАЛДАРДЫ ЖАСАУ»
тақырыбындағы диссертациясына
АҢДАТПА

Диссертациялық жұмыстың мақсаты. Көпмақсатта қолданысқа ие болатын жаңа материалдарды жасау және жаңа қасиеттерді анықтау мақсатында, палладийдің оқшауланған нанобөлшектерімен модификацияланған композитті аморфты алмазтектес көміртекті қабыршақтарды синтездеудің технологиялық және ғылыми негіздерін жасау.

Көрсетілген мақсатты жүзеге асыру үшін келесідей тапсырмалар мен міндеттер алға қойылды:

1. көміртекті байланыстардың әртүрлі гибридтелу дәрежесіне ие алмазтектес көміртекті қабыршақтарды синтездеу технологиясын жасау және меңгеру, қабыршақтарда магнетронды ионды-плазмалық әдіс арқылы құрылымдық – қоспалы модификация жүргізуінің тиімді параметрлерін анықтау.

2. тұрақты тоқта және ионды-плазмалық разряд қуатының әртүрлі мәндерінде синтезделген жұқа наноқұрылымдалған алмазтектес а-C<Pd> көміртекті қабыршақтарының құрылымдық ерекшеліктерінің палладий концентрациясына тәуелділігін зерттеу.

3. ионды-плазмалық разряд қуатының әртүрлі мәндерінде синтезделген нанокөпозитті алмазтектес а-C<Pd> қабыршақтарының оптикалық қасиеттерін зерттеу, палладий концентрациясының а-C<Pd> қабыршақтарының оптикалық константаларының және тыйым салынған зонасының енінінің өзгеруіне әсерін анықтау.

4. наноқұрылымдалған алмазтектес а-C<Pd> қабыршақтарының электрлік қасиеттерінің палладий концентрациясы мен ионды-плазмалық разряд қуатына тәуелділігін зерттеу.

5. ығысу кернеуінің жұқа алмазтектес а-C<Pd> қабыршақтарының құрылымының түзілуі мен қасиеттеріне әсерін анықтау.

Зерттеу әдістері:

- синтезделген үлгілердің элементтік талдауы және қабыршақ құрамындағы палладий концентрациясы EDS әдісі арқылы EDAX (AMETEC Materials Analysis Division, АҚШ) құрылғысында анықталды.

- үлгілердің микроқұрылымын зерттеу, нанобөлшектердің өлшемдерін бағалау және аморфты матрицада бөлшектердің өлшемдері бойынша таралуы жарықтандырушы электрондық микроскопия әдісімен JEOL JEM-2100F (Жапония) құрылғысында жүргізілді.

- синтезделген қабыршақтардың беттік құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі көмегімен Quanta 3D 200i (FEI Company, АҚШ) қондырғысында жүзеге асырылды.

- атомдық – күштік микроскопия әдісі көмегімен синтезделген алмазтекес үлгілердің морфологиялық құрылымын зерттеу және фазалық контрасттық талдауы NTegra Thermo және Solver Spectrum (NT-MDT, Russia). қондырғыларында жүзеге асырылды.

- а-C<Pd> қабыршақтарының локальдық құрылымының өзгерістері зерттеу раман спектроскопиясы (РС) көмегімен NTegra Spectra (NT-MDT, Ресей) қондырғысында, 473 нм және 633 нм толқын ұзындығындағы лазерлердің көмегімен жүргізілді.

- синтезделген үлгілердің оптикалық спектрлерінің өлшеулері қоссәулелі Lambda 35 (Perkin-Elmer, АҚШ) оптикалық спектрофотометрінде жүргізілді.

- синтезделген а-C<Pd> қабыршақтарының электрлік қасиеттері Keithley 2000 сандық мультиметрі көмегімен зерттелді

Қорғауға шығарылатын тұжырымдар (дәлелденген ғылыми гипотезалар жаңа білім болып табылатын басқа да тұжырымдар)

1. Жұқа алмазтекес а-C<Pd> қабыршақтары sp^2/sp^3 гибридтелген байланыстарға ие матрицадан және оқшауланған палладий нанобөлшектерінен тұратын жаңа композитті материал болып табылады. Палладий нанобөлшектері көміртегі байланыстарының қалыптасуына әсерін тигізіп, sp^2 түйіндерінің мөлшерін арттырады және Pd концентрациясының 1 ат.% - дан жоғары мәндерінде қабыршақ құрылымы графиттекес құрылымға өзгереді.

2. Қабыршақтарда палладий концентрациясын 0-ден 2.34 ат.%-ға дейін арттыру жарықты өткізу коэффициентін 1000 нм толқын ұзындығында 87%-дан 48%-ға дейін төмендетеді. Бұл валенттік зонасының жоғарғы аумағын қалыптастыратын sp^2 түйіндерінің π электрондарының тығыздығы артқандығын көрсетеді. Синтезделген а-C<Pd> қабыршақтарының оптикалық тыйым салынған зонасының ені синтездеу шарттары мен палладий концентрациясына байланысты 1.8 эВ – тан 0.1 эВ – қа дейін өзгереді.

3. Алмазтекес көміртекті қабыршақтардың электрлік қасиеттерін палладий концентрациясын және синтездеу шарттарын өзгерту арқылы басқаруға болады. Үлгілердегі заряд тасымалдаушылардың қозғалысы өткізгіштіктің перколяциялық механизмімен сипатталады, және разряд қуаты (P) шамасына байланысты болатын, палладийдің 0.12 және 0.39 ат.% концентрацияларында орын алатын перколяция шегімен анықталады. P=14 Вт синтездеу режимінде палладий концентрациясын 1.9 ат.% шамаға арттыру өткізгіштіктің 10^8 есе жоғарылауына алып келеді.

Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы:

Алғашқы рет карбид түзбейтін элемент палладийдің оқшауланған нанобөлшектері бар аморфты DLC қабыршақтары алынды. Магнетронды

ионды-плазмалық тозаңдандыру әдісінің синтездеу режимдерінің және палладий нанобөлшектерінің концентрациясының DLC көміртекті қабыршақтарының құрылымы мен қасиеттеріне әсері зерттелді.

Біріктірілген нысанадан магнетронды ионды-плазмалық тозаңдандыру әдісі арқылы алу кезінде палладий көміртегімен химиялық байланыс түзбейтіндігі және матрицада нанокластерлерге біріккен жеке элемент ретінде қалыптасатындығы анықталды. АҚМ нәтижелері бойынша DLC а-C<Pd> қабыршақтарының құрылымы глобулалардан тұратындығы анықталды. АҚМ суреттеріне математикалық өңдеулерді қолдану арқылы синтезделген қабыршақтардың құрылымын түзетін глобулалардың өлшемдері 15-55 нм–ді құрайтындығын анықталды.

РС әдісі арқылы палладий нанобөлшектерінің DLC қабыршақтарының локальді құрылымына әсері анықталды. Палладий нанобөлшектері көміртекті байланыстарының түзілуі кезінде катализатор ретінде қатысып, sp^2 байланысқан түйіндердің мөлшерін арттырады және Pd–дің 1 ат.% - дан жоғары концентрацияларында қабыршақ құрылымы графиттекес фазаға ауысады. Сонымен қоса, төсеніштердің алмазтекес а-C<Pd> қабыршақтарының құрылымының қалыптасуына әсер ететіндігі анықталды.

Синтезделген алмазтекес а-C<Pd> қабыршақтарының тыйым салынған зонасының ені палладий концентрациясының арттырғанда төмендейтіндігі анықталды. Бұл π электрондарының артуына себеп болатын sp^2 түйіндерінің концентрациясының артуымен сипатталады.

DLC а-C<Pd> қабыршақтарының өткізгіштігін зерттеу нәтижелері палладий нанобөлшектерінің арттыру кезінде өткізгіштікке ие аумақтардың арасындағы қашықтықтың азайтып, sp^2 байланысқа түйіндер мөлшері артып нанобөлшектер арасында зарядтардың ағуына кедергі болатын потенциалдық тосқауылдың төмендеп, қабыршақ өткізгіштігі едәуір арттыратындығын көрсетті.

Зерттеудің ғылыми жаңалығының және алынған нәтижелердің маңыздылығының негіздеу:

Алғашқы рет аморфты DLC матрицасында оқшауланған нанобөлшектер түрінде орналасқан палладий бөлшектері бар наноөлшемді композитті қабыршақтар алынды.

Синтездеудің шарттары мен режимдерін басқару және қоспалы модификация жүргізу арқылы көміртегі байланыстарының әртүрлі гибридтелу дәрежесіне ие аморфты DLC қабыршақтарын синтездеуге болатындығы көрсетілді.

Палладий нанобөлшектерімен алмазтекес DLC қабыршақтарының модификациясын жүргізу оптикалық тыйым салынған зона енін айтарлықтай дәрежеде өзгертуге мүмкіндік беретіндігі көрсетілді. Алғаш рет алмазтекес а-C<Pd> қабыршақтарында модификациялаушы элемент–палладийдің аз концентрацияларында орын алатын перколяциялық өткізгіштік механизмі анықталды.

Берілген бағыт бойынша зерттеу жұмыстарын жүргізу жаңа материалдар нанотехнологиясы мен наноэлектроника саласы үшін өте маңызды болып саналады. Магнетронды ионды-плазмалық тозаңдандыру әдісінің зерттеу барысында тиімді деп анықталған режимдері мен параметрлері алмазтекес көміртекті қабыршақтарының құрылымдық сипаттамаларын және электрондық қасиеттерін кең ауқымда өзгертуге және басқаруға мүмкіндік береді.

Модификацияланған DLC a-C<Pd> қабыршақтары фотондық және плазмондық құрылымдардың мөлдір матрицалары ретінде қолдануға болатын жаңа материалдар санатына жатады. Нанокөміртекті DLC a-C<Pd> қабыршақтарының оптикалық қасиеттерінің кең ауқымда өзгеруі аталған материалдарды жаңа сенсорлық құрылғыларда, оптикалық сигналдарды қабылдау және өңдеуде қолданылатын көпфункционалды материалдар ретінде қолдануға мүмкіндіктер ашады.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі

Алмазтекес қабыршақтардың әртүрлі салаларда кең ауқымда қолданылуы sp^2/sp^3 гибридтелген байланыстардың қатынасы арқылы анықталатын құрылымдық ерекшеліктерінің нәтижесінде туындайтын жоғары механикалық беріктік, жоғары қаттылық, үйкеліс коэффициентінің төмен болуы, жоғары меншікті кедергіге ие болуы сияқты қасиеттерінің бар болуымен түсіндіріледі.

DLC қабыршақтарын карбид түзбейтін элементтер атомдарымен қоспалы модификациялау көміртекті матрицада жаңа қасиеттердің пайда болуына себеп бола алады. Көміртегімен химиялық байланыс түзбейтін метал атомдарымен модификацияланған нанокөміртекті қабыршақтардың құрылымы мен электрондық қасиеттері, қоспа қосылмаған таза DLC қабыршақтарының қасиеттерімен салыстырғанда көптеген айырмашылықтар мен ерекшеліктерге ие бола алады. Палладий нанобөлшектерімен модификация жүргізу DLC қабыршақтарындағы оқшауланған нанобөлшектерге тән эффектілермен байланысты болатын жаңа физика-химиялық қасиеттер мен құбылыстардың туындауын себеп болып, олардың қолданыс аясын кеңейтуге мүмкіндік береді.

Берілген бағыттағы зерттеулер опто- және наноэлектроникада қолданылатын жаңа нанокөміртекті материалдарды жасауда маңызды болып саналады.

Диссертациялық жұмыс ғылымның дамуының «Геология, минералды және көмірсутек шикізатын өндіру және қайта өңдеу, жаңа материалдар, технология, қауіпсіз бұйымдар мен конструкциялар» басым бағыты және «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандандырылған ғылыми бағыттар саласында орындалды. Сонымен қоса жүргізілген жұмыстар АР05131495 «Платина тобы металдарының нанобөлшектері бар көміртекті орталардың негізіндегі жаңа көміртекті материалдарды жасау», 2018 – 2021 жж., АР08855745 «Құрамын кремний қосылған аморфты алмазтекес

көміртекті қабықшалар негізіндегі композитті нанокұрылымдалған материалдарды жасау» 2020-2022 жж. мемлекеттік Гранттық қаржыландыру жобалары аясында жүргізілді.

Автордың жеке үлесі.

Диссертациялық жұмыс мақсаты мен міндеттері ғылыми жетекші ф.м.-ғ.к. Рягузов Александр Павловичпен бірлесе отырып құрылды. Нанокөміртекті қабыршақтарды алу бойынша жасалған барлық тәжірибелік жұмыстарды автор жеке өзі орындады. Синтезделген үлгілердің беттік морфологиясы мен раман спектрлері әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің АТҰНЗ-ның зерттеу тобымен бірлесе отырып алынды. Диссертациялық жұмыста келтірілген нәтижелердің талдауы ғылыми жетекшімен бірге талқыланып отырды. Автор ғылыми жетекшімен бірлесе отырып ғылыми мақалаларды жазуға және жұмыс нәтижелерін конференцияларға қатысу арқылы жұмыстың апробациядан өтілуіне тікелей қатысты.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 16 баспалық жұмыс жарияланды. Соның ішінде Clarivate Analytics компаниясының Journal Citation Reports деректемесінде және Scopus базасында CiteScore көрсеткіштік процентильтеге ие Q1, Q2 және Q3 квартильдеріне кіретін халықаралық рецензияланатын журналдарда 4 мақала және халықаралық ғылыми – практикалық конференциялардың жинақтарында 12 ғылыми жұмыс жарияланды.

Диссертант жүргізілген жұмыстардың нәтижелері бойынша жазылған барлық негізгі ғылыми мақалалардың корреспондент – авторы (corresponding author) болып табылады.

1) Ryaguzov A.P., Assembayeva A., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Myrzabekova M.M. Study of the influence of palladium nanoparticles on the structure of DLC films synthesized on silicon (100) substrates. *Diamond & Related Materials*, Volume 126, June 2022, 109125, ISBN ISSN //0925-9635

2) Ryaguzov A.P., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Assembayeva A.R., Zaitsev S.I. Percolation conductivity in amorphous carbon films modified with palladium nanoparticles // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 532 (2020) 119876(1-6).

3) Assembayeva A., Ryaguzov A.P., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Myrzabekova M.M. Research of the structure of a-C<Pd> films by the Raman spectroscopy method// *Materials Today: Proceedings* 25 (2020) 58–63.

4) Ryaguzov A.P., Nemkayeva R.R., Yukhnovets O.I., Guseinov N.R., Mikhailova S.L., Bekmurat F., Assembayeva A.R., The Effect of Nonequilibrium Synthesis Conditions on the Structure and Optical Properties of Amorphous Carbon Films // *Optics and Spectroscopy* 127 №2 (2019) 251–259.