МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет (институт) информационных технологий и электроники (наименование)

Кафедра «Нано- и микроэлектроника» (наименование)

Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и наноэлектроника» (код и наименование)

Магистерская программа Нано- и микроэлектроника (наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах

Студент 22ПДм1 (номер группы) 04.06.24 (подпись, дата) Лыков Евгений Александрович (ФИО полностью)

Научный руководитель к.ф.-м.н., доцент, ПГУ (должность, наименование организации) 04.06.24 (подпись, дата) Карманов А.А. (инициалы, фамилия)

Рецензент Директор-гл. конструктор ООО НПК «Крона» (должность, наименование организации) 04.06.24 (подпись, дата) Ханбеков В.Г. (инициалы, фамилия)

Нормоконтролер ст. преподаватель (должность) 04.06.24 (подпись, дата) Рыжова Т.Н. (инициалы, фамилия)

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 10.06.24 № 10)

Заведующий кафедрой НиМЭ

(должность, наименование организации) 10.06.24 (подпись, дата) Пронин И.А. (инициалы, фамилия)

Работа защищена с оценкой отл. (протокол ГЭК от 25.06.24 № 3)

Секретарь ГЭК

(должность, наименование организации) 25.0624 (подпись, дата) Вольсков А.А. (инициалы, фамилия)

2024

год выпуска

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 100страниц, 34рисунка, 4 таблицы, 14 слайдов презентации, список использованных источников из 22 наименований и 4приложений.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель процесс, наноматериалы, 2-аминоэтанол, метоксиэтанол, ацетат цинка, бутанол-1, тетраэтоксисилан, хлорид олова, УФ-излучение, ИК-спектроскопия, спектрофотометрия, ультразвук, гамма-излучение, наностержни, комбинированные золь-гель системы.

В данной выпускной квалификационной работе объектом исследования являются золи различных составов, предметом исследования являются определение влияния УФ-излучения на золи различного состава.

Актуальность: в современном материаловедении особое место занимают фрактальные наноструктуры и методы их создания. В зависимости от технологических режимов получения золь-гель наноматериалов, образование и эволюция фрактальных наноструктур может протекать в различных направлениях. Перспективным методом управления процессом самосборки фрактальных агрегатов на ранних этапах синтеза, а также их закреплением на перколяционно-уплотняющем кластере является воздействие жесткого УФ излучения,а также использование комбинированные золь-гель системы, полученные смешением и золей с разным временем созревания.

Цель: разработка методов и подходов фотоактивационного управления самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах и их спектроскопические исследования.

Задачи: проанализировать факторы, влияющие на стабильность пленкообразующих золей различного состава; проанализировать фотохимические процессы, протекание которых возможно в золях различного состава под действием УФ-излучения; провести исследования самоборки фрактальных агрегатов и их закрепленеия на перколяционно-

уплотняющем кластере с учетом воздействия жесткого УФ-излучения; исследовать новые методы и подходы наноструктурной инженерии, обеспечивающих формирования нано- и микроструктур оскида цинка в процессе иерархической самосборки.

Основные результаты: был разработан метод фотоактивационного управления самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах, были проведены спектроскопические исследования влияния УФ-излучения на управление самосборкой, развиты новые методы и подходы наноструктурной инженерии, связанные с получением микро- и наноструктур оксида цинка в комбинированных золь-гель системах, была разработана схема эксперимента.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ

АВГ – анализ выделяющихся газов;

АЭ – 2-аминоэтанол;

ВЗМО – высокая занятая молекулярная орбиталь;

ВУФ – видимый ультрафиолет;

ДАЦ – дегидрированый ацетат цинка

ИСПФ – Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье;

МО – молекулярная орбиталь;

МЭ – метоксиэтанол;

НВМО – низкая незанятая молекулярная орбиталь;

ПМПЭ – прогнозирования пути минимальной потенциальной энергии;

ПСЭ – потенциальной свободной энергии;

ПЭМВС – просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;

ФЛ – фотолюминесценция;

ФЛВ – фотолюминесценция возбуждения;

ЯМР – ядерные магнитно-резонансные;

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 6

1 Анализ современной литературы 8

1.1 Исследование роли 2-аминоэтанола в стабильности золя оксида цинка 8

1.2 Исследование фотохимической конверсии геля оксида цинка под действием вакуумного ультрафиолетового излучения 18

1.3 Структурные и оптические свойства золь-гель синтезированных наностержней MoO_3, обработанных гамма-излучением 32

1.4 Влияние ультразвукового облучения на структуру, морфологию и фотокаталитические характеристики наночастиц ZnO золь-гель методом 42

2 Проведение комплексных исследований процессов в золь-гель наносистемах. 53

2.1 Спектроскопические исследования воздействия ультрафиолетового излучения на золе оксида цинка 54

2.2 Спектроскопические исследования воздействия ультрафиолетового излучения на золь двухкомпонентной системы SiO_2-SnO_2 59

2.3 Иерархическая самосборка нано- и микроструктур оксида цинка в комбинированных золь-гель системах 64

3 Организация рабочего места ученого 75

Заключение 80

Список использованных источников 83

Приложение А.Задание на выпускную квалификационную работу 86

Приложение Б. Заявление на проведение проверки выпускной квалификационной работы с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» 90

Приложение В. Результаты проверки выпускной квалификационной работы в системе «Антиплагиат.ВУЗ» 92

Приложение Г. Презентация к выпускной квалификационной работе 95

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) сделан из экологически чистых элементов, которые распространены в природе, но при этом обладает чрезвычайно полезными свойствами. Обычно он действует как широкозонный (3,37 эВ) полупроводник *n*-типа с высокой подвижностью заряда и с широким спектром применений в тонкопленочных устройствах, включая фотоэлектрические элементы, датчики и транзисторы. Большая энергия связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре также делает ZnO перспективным люминесцентным материалом для оптоэлектронных устройств, таких как УФ-лазеры и светодиоды (*LED*) [1].

На современном этапе развития материаловедения актуальным является развитие методов формирования наносистем, состоящих из наноэлементов и характеризующихся различной структурой (кристаллические, аморфные, фрактальные). Наиболее перспективными (с точки зрения наноструктурной инженерии) являются золь-гель системы, объединяющие фрактальные наноэлементы, которые путем технологических воздействий могут эволюционировать до аморфного или кристаллического состояний [11, 12]. В этом случае имеется возможность управления требуемыми структурными параметрами, как на микроуровне, так и на макроуровне. В первом случае такой контроль осуществляется за счет контроля процессов самосборки и самоорганизации, в ходе которых из первичных наноэлементов образуются фрактальные агрегаты. На макроуровне структурными параметрами металлооксидногонаноматериала можно управлять путем вариации технологических параметров нанесения пленкообразующего золя на поверхность подложки, а также температуры и длительности термической обработки. Следует отметить, что управление самосборкой и самоорганизацией в золь-гель системах может осуществляться различными способами, включая воздействие жесткого УФ-излучения [13], заморозки до криогенных температур [14], а также

относительно просто за счет контроля времени созревания плёнкообразующего золя [15].

Было продемонстрировано влияние ультразвукового облучения на структуру и морфологию материалов при синтезе частиц. Ультразвук улучшает химическую реакцию в растворе за счет образования микропузырьков, состоящих из отверстий. Кроме того, рост и схлопывание этих микропузырьков вызывает передачу энергии внутри пузырьков от звукового излучения к пару. Во время этого коллапса в паровой фазе внутри пузыря создается высокое давление и температура. Следовательно, образуется большое количество реактивных свободных радикалов. Эта исключительная энергия вызывает реакционную способность соединений в водных растворах. Наночастицы обладают уникальными каталитическими свойствами. Кроме того, эти свойства позволяют значительно повысить эффективность их производства за счет малых размеров и высокой активной поверхности. Этот характер будет усиливаться при наличии ультразвукового облучения из-за влияния на размер и однородность частиц [4].

В данной работе исследуется воздействие ультрафиолетового излучения на золь оксида цинка и на золь комбинированного состава SiO_2-SnO_2. Один из золей был создан на основе безводного ацетата цинка, 2-метоксиэтанола и 2-аминоэтанола, другой – на основе пятиводного хлорида олова, тетраэтоксисилана и бутанола-1. Полученные золи облучались под ультрафиолетом и в разные диапазоны времен и производились их спектроскопические исследования. Также исследуются новые методы и подходы наноструктурной инженерии, обеспечивающих формирование нано- и микроструктур оксида цинка в процессе иерархической самосборки. Для достижения указанной цели впервые предлагается использовать комбинированные золь-гель системы, полученные смешением и золей с разным временем созревания.

1 Анализ современной литературы

1.1 Исследование роли 2-аминоэтанола в стабильности золя оксида цинка

Для того, чтобы исследовать роль этаноламина в стабильности золя оксида цинка, необходимо обратиться к статье с одноименным названием за авторством А. Гомеза-Нунеза, С. Алонсо-Гила, С. Лопеза, П. Рура и А. Вилы. Данная статья представляет интерес в нашей работе, т.к. для приготовки золя оксида цинка также использовался 2-аминоэтанол.

Статья представляет детальный анализ источника деградации чернил (ДАЦ + АЭ + МЭ) во время хранения в комнатных условиях. После вступления к материалам и методикам, экспериментальные результаты коррелируют с теорией функционала плотности, которая известная как полезное и мощное устройство для понимания эволюции многих органических молекул, конденсированных веществ и даже металлоорганические комплексы. Также представлено сравнительное расчетное исследование влияния света, CO_2 или того и другого одновременно на прекурсор и на свободный этаноламин в отсутствие или в присутствии МЭ. Включенное сюда теоретическое исследование включает убедительное доказательство о природе ключевого комплекса Zn(II), возникающего из прекурсора, участвующего в превращении прекурсора в ZnO. Полученные результаты дают лучшее представление о деградации чернил и, следовательно, позволяют оптимизировать технологические процессы приготовления прекурсоров для получения качественных пленок ZnO. На рисунке 1.1 показано схематичное изображения ядра тетрамера $[Zn]_4$ сформированного после взаимодействия между ДАЦ и АЭ в МЭ, где атомы Zn(II) одновременно связаны с двумя мостиковыми ацетатными лигандами и одним бидентатным (N,O) лигандом АЭ.

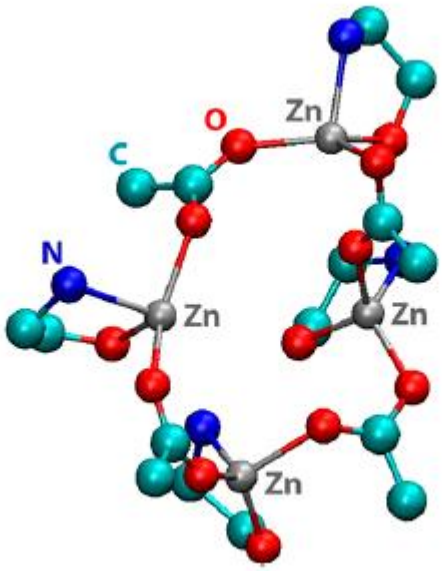


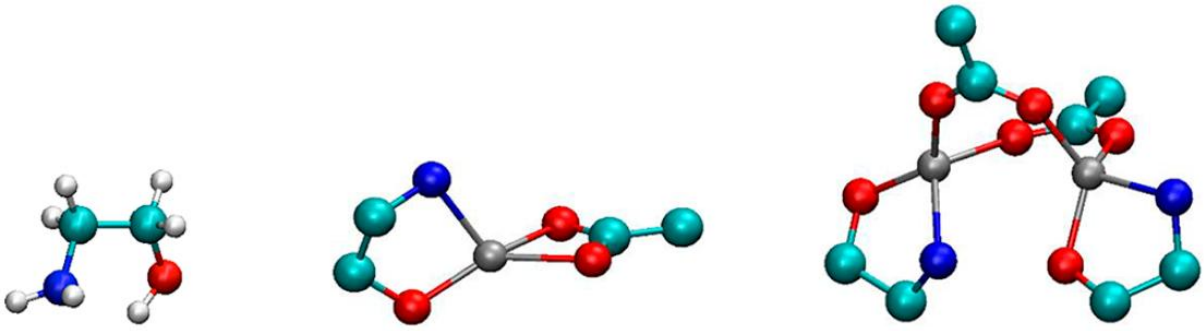
Рисунок 1.1 – Ядро тетрамера $[Zn]_4$

Был изготовлен прекурсорZnO путем стабилизации дегидрированногоацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, ДАЦ) с аминоэтанолом ($H_2NCH_2OH$, АЭ). Затем, был добавлен МЭ ($CH_3O(CH_2)_2OH$) как растворитель для приготовления чернил. Некоторые из этих смесей хранились при разных комнатных условиях несколько недель, доказывая химическую деградацию. Чувствительность к свету была протестировано оставлением образцов на лабораторном столе.

Протонно-ЯМР исследования авторы произвели при 298 К в приборе Меркурий-400 МГц, используя *MeOD* как растворитель. Дополнительный АВГ был осуществлялся в вакууме со скоростью нагрева 20 К/мин используя квадрупольный масс-анализатор.

Чтобы прояснить влияние света, углекислого газа и МЭ на стабильность реагентов и прекурсора, энергетические уровни и стабильность различных молекул, возникающие в ДАЦ – АЭ – МЭ системе были расчитаны из квантовой механической симуляции. Десять молекулярных моделей были определены с помощью моделирования теории функционала плотности, зависящей от времени (*TD-DFT*): изолированный АЭ, мономер

$[Zn]_1$, димер$[Zn]_2$. Все эти три модели показаны на рисунке 1.2. Для наглядности на рисунке 1.2 не показаны атомы водорода. Эти три модели солватированы с неявным МЭ, $[Zn]_1$ и $[Zn]_2$ с одним или двумя молекулами CO_2, соответственно, до и после сольватации.



а) б) в)

а) – 2-аминоэтанол; б) – мономер $[Zn]_1$; в) – димер $[Zn]_2$

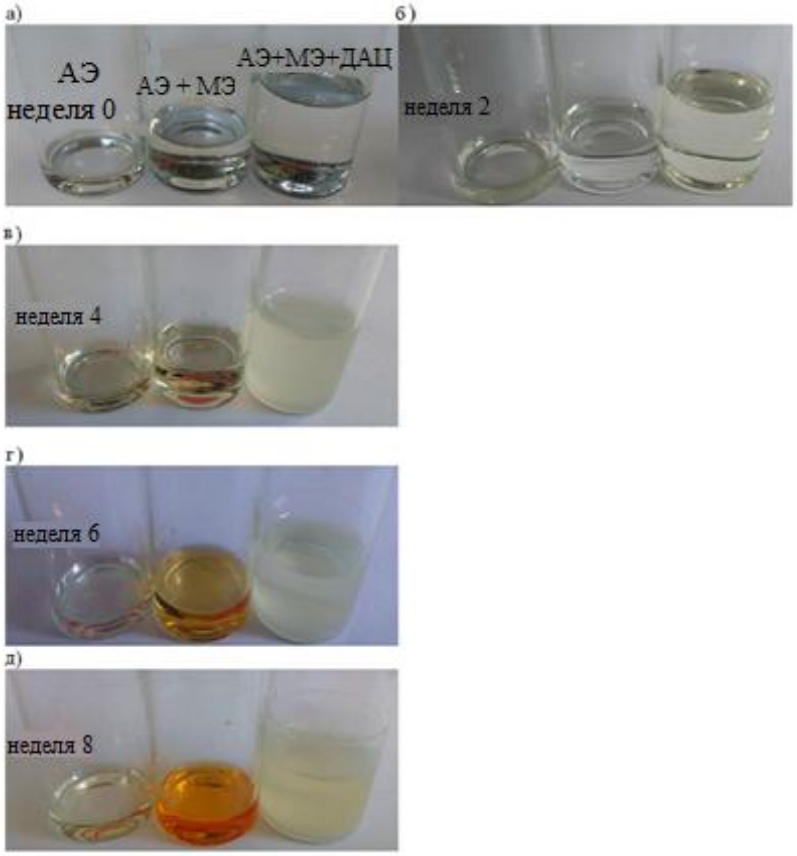
Рисунок 1.2 – Изображение моделей в соответствии с их структурой

Данные модели были оптимизированы с помощью программы *Gaussian* 03 и гибридного метода *UB3LYP* используя базовый набор *LANLD2Z* с порогом 10^{-7}отн. ед. в потенциальной энергии и 10^{-5}отн. ед. в компоненте максимальной ядерной силе. Модели неявного растворителя были выполнены с использованием модели поляризуемого континуума через набор перекрывающихся сфер [5].

Кроме того, модели были протестированы с минимум потенциальной энергии, а их спектры фотопоглощения были смоделированы с использованием нестационарного подхода *DFT*. Из этой структуры была создана поверхность ПСЭ процесса димеризации с использованием методологии расслабленного сканирования по двум каталитическим переменным.

Всего были оптимизированы 121 структуры (11 × 11 изменений каждой переменной вокруг начальных значений d_1 = 4,03 Å и d_2 = 3,94 Å) для расчета ПСЭ и ПМПЭ, по которому следует система.

Было проведено несколько экспериментов с целью сравнения стабильности свежеприготовленных чернил (АЭ+ДАЦ+МЭ) с обычным АЭ и с АЭ + МЭ. На первом шаге, они держали образцы под освещением, но с избеганием контакта с воздухом. Через 4 недели никаких изменений не наблюдалось ни в одном из образцов, что видно на рисунке 1.3, а.



а) – образцы в начальный момент времени; б) – спустя две недели контакта; в) – спустя четыре недели контакта; г) – спустя шесть недель контакта; д) – спустя восемь недель контакта

Рисунок 1.3 – Внешний вид образцов после контакта с воздухом

Далее образцы подвергались воздействию воздуха путем вскрытия колб. Ученые заметили эволюцию внешнего вила образцов после 2, 4, 6 и 8 недель контакта с воздухом под воздействием света. Это можно заметить на рисунке 1.3, б – д. Было выявлено незначительное изменение внешнего вида АЭ и ДА+МЭ+ДАЦ в течение первых 3 недель, в то время как АЭ+МЭ оставалась бесцветной и прозрачной, что видно на рисунке 1.3, б. Это

наблюдение указывает на то, что эти чернила явно более стабильны, чем чернила, полученные с использованием более жестких аминоспиртов H_2N-C_6H_4-2R, где R = OH-группа (А) или CH_2OH-группа (Б) в качестве стабилизаторов, которые быстро выделяются в течение нескольких минут для А или часов для Б, дающих растворы черного цвета в комнатных условиях.

Было замечено, что на четвертой неделе чернила помутнели и выпали в осадок, в то время как АЭ и АЭ+МЭ стали желтоватыми и оранжевыми соответственно, что позволяет предположить, что происходила некоторая химическая трансформация. Как показана на рисунке 1.3, в – д, изменение цвета более заметно в АЭ+МЭ, что указывает на то, что растворитель МЭ играет роль в этом процессе и, возможно, определяет природу продуктов. Хотя некоторая деградация под действием света могла произойти до того, как колбы были открыты, деградация была видна только тогда, когда образцы находились в контакте с воздухом.

Чтобы оценить, насколько важно возбуждение светом в этих процессах деградации, в третьем эксперименте свежие образцы оставлялись открытыми в темноте. Через 4 недели внешний вид АЭ и АЭ+МЭ был аналогичен тому, что наблюдался в предыдущем эксперименте, в то время как полные чернила давали меньше осадка. Следовательно, авторы пришли к выводу, присутствие света в основном влияет на образец, содержащий Zn.

Таким образом, путём данных экспериментов было продемонстрировано, что разложение всех трех образцов происходит в основном из-за реакции с некоторыми веществами, содержащимися в воздухе, с незначительным влиянием светового возбуждения на разложение чернил. Таким образом, следующие эксперименты были сосредоточены на идентификации реагирующих частиц по продуктам разложения.

Эксперимент ^{1}H ЯМР проводился для 8-недельного разложившегося образца АЭ+МЭ, который можно увидеть в центре рисунка 1.3, д, для выявления продуктов разложения. *MeOD* использовали в качестве

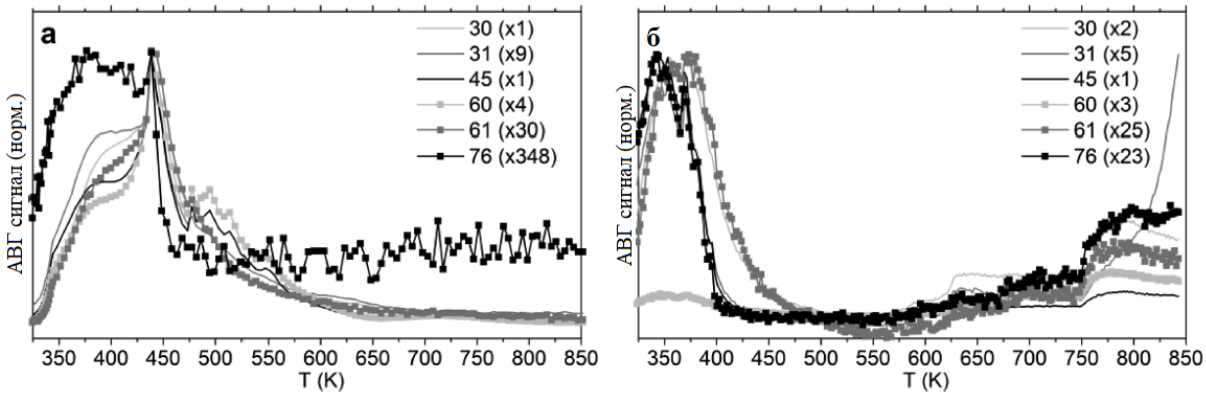
растворителя для ЯМР из-за низкой растворимости смеси. Во время приготовления образца темно- оранжевый цвет АЭ+МЭ потускнел, превратившись в бледно-желтый раствор. Это может быть связано с разной полярностью растворителя (*MeOD*, мкД = 3,09 Д) и МЭ (мкД = 2,14 Д) или их способностью устанавливать межмолекулярные контакты водородных связей с частицами в растворе.

Полученный спектр ^{1}H-ЯМР свидетельствует о сосуществовании нескольких видов в растворе, поскольку несколько синглетов были обнаружены в диапазоне 6,8–8,5 частей на миллион. Их положение совместимо с наличием протонов, связанных с атомами N, присоединенными к массивам -CO или -COO, как карбаминовые кислоты, цвиттер-ионы и карбаматы, когда амины и аминоспирты захватывают CO_2 [6].

Описано, что природа конечных продуктов и их относительное количество зависят от большого количества различных факторов, таких как температура, концентрация амина или аминоспирта, природа растворителя (особенно его полярность и его склонность к образованию водородных связей) и парциальное давление CO_2. В свою очередь, эти соединения, как сообщалось, реагируют с группами -OH и образуют несколько лактамов и лактимов с разной окраской, а *pH* (и, следовательно, присутствие МЭ и *MeOD*), по-видимому, влияет на соотношение таутомеров между ними [7].

Следовательно, наблюдения позволяют предположить, что МЭ способствует деградации АЭ даже при комнатной температуре, тогда как предшественник, образующийся при добавлении ДАЦ к смеси АЭ+МЭ, содержит депротонированный АЭ, который действует как $(N, O)^{-}$ бидентатныйлиганд, который может стабилизировать АЭ. Реакции могут объяснить наблюдаемые цвета, а также присутствие (или сосуществование) нескольких соединений с -NHC(O)- функциональными группами, обнаруженными с помощью ЯМР в АЭ+МЭ после длительных периодов хранения. Следовательно, кажется продемонстрированным захват как CO_2, так и -OH.

В качестве дополнительного эксперимента, был использован АВГ для выяснения состава образцов до и после разложения при освещении на воздухе. В чернилах они обнаружили различные фрагменты массы от *m/z* = 12 до 86, и соответствующие им кривые АВГ были классифицированы в соответствии с их зависимостью от температуры. В частности, группа, связанная с *m/z* = 76 может быть связан с некоторыми несвязанными и деградировавшими фрагментами разложения АЭ. Это можно заметить на рисунке 1.4, а. Предыдущие результаты учёных подтверждают эту возможность, поскольку некоторые карбаматные группы (с *m/z* = 76) были обнаружены с помощью ЯМР при комнатной температуре.



а) – свежеприготовленные чернила; б) – чернила спустя 8 недель

Рисунок 1.4 – АВГ сигналы растворов

Для подтверждения этой гипотезы деградированные образцы также были измерены с помощью АВГ. Полученные в этом случае картины пиков были аналогичны недеградированным, но сигнал с *m/z* = 76 оказался значительно более интенсивным. Как показано на рисунке 1.4, б, ухудшенный АЭ+МЭ представляет собой пик *m/z* = 76, который на 1 порядок более интенсивен, чем пик на рисунке 1.4, а, что предполагает более релевантное значение. наличие карбаматов (поскольку МЭ не добавляли) по сравнению с присутствием депротонированного АЭ (*m/z* = 60) и других фрагментов. Следовательно, после деградации АЭ меньше, а один из продуктов деградации (*m/z* = 76) явно увеличился. Таким образом, масс-

спектрометрия АВГ может дать не только качественные, но и количественные данные о разложении чернил при комнатной температуре с помощью соотношения *m/z* = 76 и *m/z* = 60.

Большинство экспериментальных исследований, проведенных до сих пор, были сосредоточены на разложении АЭ, а также на процессе его поглощения CO_2 в вакууме или в водной среде. С другой стороны, теоретические исследования этих явлений, о которых сообщалось до сих пор, проводились в вакууме, в воде, а в последнее время также в метаноле. Ннесмотря на то, что МЭ является типичным растворителем, используемым в золь-гелях ZnO, параллельные исследования с участием МЭ и CO_2 или обоих одновременно до сих пор не проводились, а исследования прекурсора, образующегося в реакции ДАЦ + АЭ в МЭ, до сих пор остаются неизвестными [8].

Чтобы заполнить этот пробел, было решено провести теоретические исследования, чтобы понять различную стабильность и реакционную способность этих систем. До сих пор не ясно, что мешает АЭ и АЭ+МЭ больше деградировать при освещении, в то время как полная краска делает это. Чтобы понять влияние внешних факторов, таких как воздействие света или воздуха, на стабильность смеси и их склонность к реакциям, были проведены вычислительные исследования, основанные на расчетах *TD-DFT* и молекулярных орбиталей (МО). Для сравнения, было проведено первоначальное исследование АЭ как в вакууме, так и в МЭ. Результаты исследований показали, что энергия запрещенной зоны самой ВЗМОисамой ННМО высока (> 8,5 эВ) в обоих случаях; первые полосы поглощения связаны в основном с электронным переходом ВЗМО → ННМО; а в МЭ эти полосы смещаются в сторону более высоких энергий, и вес перехода ВЗМО → ННМОувеличивается, а также сила его осциллятора, что указывает на более высокую тенденцию к возникновению этого перехода.

Кроме того, вклад $2p_z$-орбитали азота в ВЗМО АЭ+МЭ выше, чем у изолированного аминоспирта. Это указывает на то, что он становится более

нуклеофильным и, следовательно, более склонным реагировать с CO_2. Это согласуется с более быстрой деградацией АЭ+МЭ при хранении на воздухе.

С учетом этих результатов было проанализировано влияние МЭ, CO_2 и нуклеарности на стабильность системы с Zn в комнатных условиях. Поскольку $[Zn]_4$ кажется стабильным только в кристаллах, в то время как в растворе $[Zn]_4$ эволюционирует с образованием мономера $[Zn]_1$ и димера $[Zn]_2$, мы пропустим моделирование тетрамера в этом исследовании и сравним результаты $[Zn\ ]_1$ и $[Zn]_2$, чтобы сделать вывод о влиянии нуклеарности на стабильность системы.

ВЗМОиННМО$[Zn]_1$ и $[Zn]_2$ заметно отличаются от таковых для АЭ и АЭ+МЭ. В этих комплексах Zn(II) ВЗМО сконцентрирована на $2p_z$-орбитали депротонированного кислорода вместо атома азота АЭ. Следовательно, именно атом O, а не атом N, будет реагировать с CO_2. Кроме того, в $[Zn]_1$*LUMO* в основном центрирована в Zn(II), а в $[Zn]_2$ в основном расположена на донорных атомах двух мостиковых лигандов. Что касается щели

ВЗМО-ННМО, то ее величина (5,7 эВ для $[Zn]_1$ и 4,7 эВ для $[Zn]_2$ значительно уменьшается по сравнению с АЭ без соединений Zn (>8,5 эВ). При рассмотрении контакта с МЭ энергия, необходимая для первого электронного перехода, меньше и ближе к видимой области для $[Zn]_2$+МЭ, чем для $[Zn]_1$+МЭ, что позволяет предположить, что димер более склонны к фотовозбуждению, чем $[Zn]_1$. Хорошо известно, что АЭ может поглощать кислотные компоненты, такие как CO_2, CO, H_2S и SO_2. Изучение реакционной способности АЭ с этими реагентами, в том числе с CO_2, в различных экспериментальных условиях остается актуальной темой. Некоторые из предыдущих экспериментов проводились в открытых сосудах; следовательно, обнаруженные изменения могли быть вызваны поглощением второстепенных компонентов воздуха (особенно CO_2 и CO). Опубликовано, что (а) реакция CO с аминами протекает намного медленнее, чем реакция CO_2 (т. е. для АЭ константа скорости CO_2 примерно в 108 раз больше, чем

для CO при 323 К); (б) энергия активации CO выше (92 кДж/моль), чем CO_2 (55,4 кДж/моль), и (в) в основной среде реакция с CO протекает с участием высокоэнергетического интермедиата [9].

В работе А. Гомеза-Нунеза, С. Алонсо-Гила и др. сообщается о подробном исследовании, основанном на экспериментах, а также на компьютерном моделировании стабильности чернил на основе ДАЦ+АЭ для создания пленок ZnO. Было показано, что деградация в основном обусловлена реакцией АЭ с атмосферным CO_2, и что реакционная способность АЭ увеличивается, когда онрастворяется в МЭ и даже в чернилах АЭ+МЭ+ДАЦ. Это было объяснено расчетами *TD-DFT*, поскольку атомы N и O депротонированного АЭ становятся более нуклеофильными в АЭ + МЭ и в АЭ + МЭ + ДАЦ соответственно. Уменьшение концентрации АЭ в разложившихся чернилах было замечено в экспериментах АВГ и ЯМР, которые также предоставили информацию о продуктах разложения. Их эксперименты также показали, что на реакционную способность с CO_2 влияет освещение, главным образом, когда образец содержит Zn. Действительно, при воздействии МЭ на АЭ+ДАЦ энергия, необходимая для первого электронного перехода, уменьшается, но CO_2 дестабилизирует прекурсор, выступая помощником при фотодеградации. Наконец, расчеты ученых показывают, что мономеры имеют тенденцию объединяться в димеры, которые более светочувствительны и реакционноспособны, чем мономер. Их результаты позволяют предположить, что $[Zn]_2$ играет ключевую роль в превращении предшественника в ZnO [7].

Данная статья крайне важна для нашего исследования, т.к. в нашей работе используется 2-аминоэтанол для приготовления золя оксида цинка. Опытным путём было проверено, что если ошибиться с дозировкой аминоэтанола, то полученный золь спустя сутки не будет коагуляции золя и его постепенного перехода в гель, тем самым получиться некачественный золь.

1.2 Исследование фотохимической конверсии геля оксида цинка под действием вакуумного ультрафиолетового излучения

Для того, чтобы подробно изучить данный вопрос, необходимо обратиться к статье за авторством Лины Сун, Кёта Уды, Цукасы Ёсиды и Ёсиюки Сузури с одноименным названием. В данной статье были исследовали люминесцентные свойства таких сухих гелевых покрытий ZnO с основной целью определенияпроисхождения ФЛ с возможностью перестройки цвета. Тщательное изучение спектров ФЛ, ВФЛ и УФ-видимой области в сочетании со спектрами предшественника комплекса Zn-этаноламин подтвердило отсутствие влияния размера ZnO на настройку цвета. Скорее всего, основным механизмом является поглощение/излучение с переносом заряда поверхностным комплексом Zn-АЭ. Интересно, что ядро нанокристалловZnO по-прежнему необходимо для образования люминесцентного комплекса. Чтобы продемонстрировать уникальность обработки таких материалов, было достигнуто прямое моделирование люминесценции с помощью фотошаблона для ВУФ облучения. Также они изучили долговременную стабильность ФЛ при хранении на воздухе.

Раствор покрытия для изготовления тонкопленочных пленок был приготовлен путем растворения 0,3 моль $дм^{-3}$дегидрированного ацетата цинка (ДАЦ, 98,0%, *Aldrich*) и 2-аминоэтаноле (АЭ, 99,0%, *Aldrich*) в сухом 2-метоксиэтаноле (МЭ, 99,0%, *Sigma-Aldrich*) в заполненном азотом перчаточном боксе, свободном от воды и кислорода, перемешивали при 60 °C в течение 1 часа и оставляли на 12 часов при комнатной температуре перед использованием. Для растворов для спектроскопического анализа было выбрано соответствующие концентрации и соотношения АЭ/ДАЦ.

Раствор прекурсора был нанесён методом центрифугирования при 3000 об/мин в течение 30 секунд с использованием устройства для центрифугирования *MikasaMS-A*150 на монокристаллическую кремниевую пластину (100) и подложку из кварцевого стекла для спектроскопических характеристик в ИК и УФ-видимом диапазонах. соответственно. После

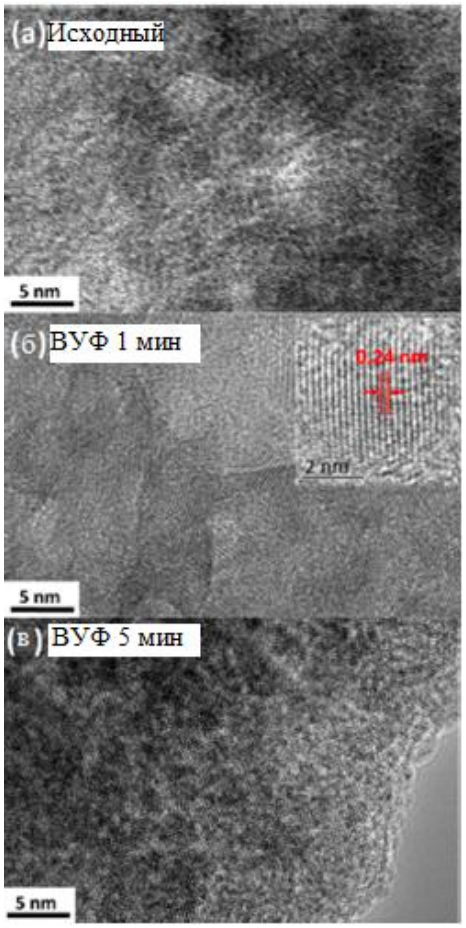
нанесения покрытия влажные пленки сразу же облучались вакуумным ультрафиолетовым светом, генерируемым эксимерной лампой Xe_2 (*HamamatsuPhotonic*s, λ = 172 нм, энергия фотонов = 7,2 эВ = 696 кДж·моль$^{-1}$) на расстоянии 2 мм от поверхности лампы для достижения средней энергетической освещенности 50 мВт/см^2 в течение контролируемого периода от 1 до 20 мин. Хотя ВУФ-облучение проводилось при комнатной температуре (298 К) без внешнего нагрева, оно приводило к незначительному повышению температуры примерно на 5 градусов за 5 мин.

Спектры пропускания в УФ-видимой области были измерены как для тонких пленок, так и для растворов на спектрофотометре *JASCO, V*-570. Спектры ФЛ и ФЛВ регистрировали на спектрофотометре *JASCO, FP*6600 при комнатной температуре на воздухе. Образцы пленки располагались плоскостью под углом 30° по отношению к возбуждающему пучку. Отсекающие фильтры не использовались, так как в условиях измерения, использованных в данном исследовании, в них не было необходимости. ИСПФ образцов пленки измеряли на приборе *ThermoFisherNicolet iS*50 в режиме пропускания. Изображения ПЭМВС были получены с помощью *JEOL JEM*-2100*F* для образца, приготовленного путем прямого залива раствора покрытия на микросетку, поддерживаемую медной сеткой (*Ouken*), и применения того же ВУФ, что и для образцов пленки.

Стабильность ФЛ проверялась испытанием на старение при простом хранении образцов пленок при комнатной температуре (298 К), на воздухе (относительная влажность = 50%) и в темноте. Рисунок ФЛ-изображения был получен путем облучения ВУФ-света через бумажную маску, вырезанную машинным способом, на пленку размером 3 × 3 см. Черный свет (254 нм) использовали для изображения изображения ФЛ [11].

Традиционно считается, что цветовая настройка ФЛ может происходить из-за размерного эффекта нанокристалловZnO. Поэтому естественно исследовать размер нанокристаллов как потенциальную причину настройки ФЛ. ПЭМ-изображения образца, полученного путем заливки

раствора прекурсора, содержащего безводный ацетат цинка и моноэтаноламине в 2-метоксиэтаноле, на микросетку и пленок после ВУФ-облучения в течение 1 и 5 минут, показаны на рисунке 1.5.

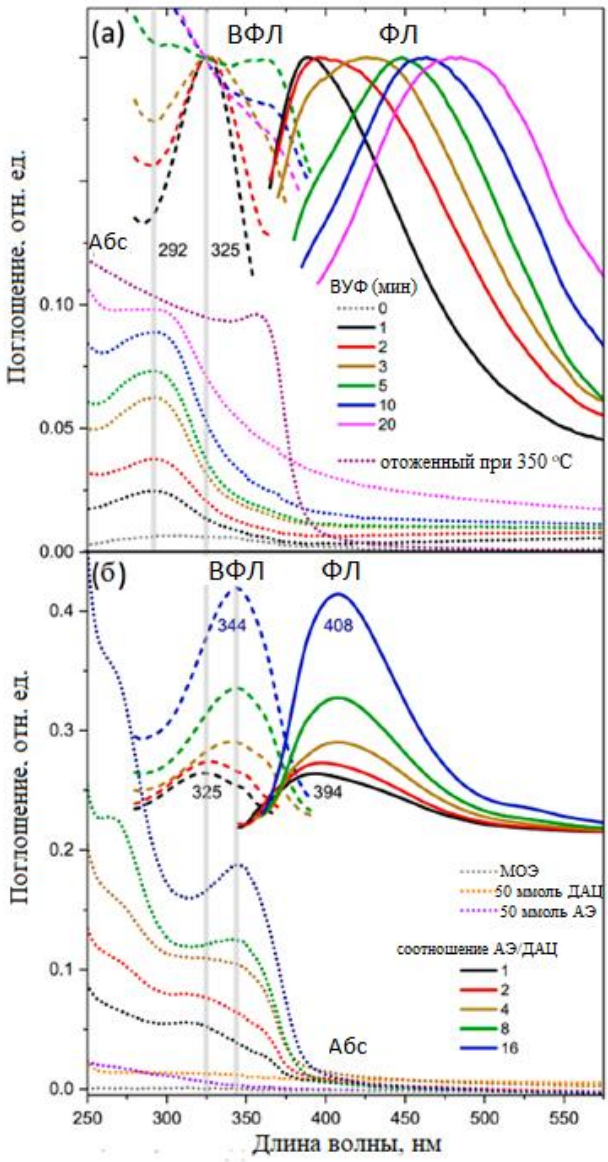


а) – до облучения; б) – после одной минуты облучения; в) – после пяти минут облучения

Рисунок 1.5 – ПЭМ-изображение образца

В то время как отлитый образец является полностью аморфным и не имеет кристаллических доменов, ВУФ-облучение в течение всего 1 минуты индуцирует полосы кристаллической решетки, которые однозначно относятся к вюртцитуZnO. Изображение крупным планом на рисунке 2.1, б показывает размер кристалла примерно 4 нм. Увеличение времени ВУФ до 5 минут увеличивает количество образовавшихся кристаллитов, поскольку вышележащие слои демонстрируют некоторые муаровые полосы, но кристаллов размером более 4 нм не наблюдается. Неизменный размер кристаллов при длительном воздействии ВУФ отражается в неизменной

длине волны пика спектров поглощения, что можно увидеть на рисунке 1.6, а.



а) – спектры образцов плёнки; б) – спектры растворов-прекурсоров

Рисунок 1.6 – *XRD* видимого ультрафиолета, фотолюминесценции и возбужденной фотолюминесценции

Для продолжения обсуждения темы и результатов, необходимо дать пояснения по рисунку 1.6. Видимый ультрафиолет на рисунке 1.6 обозначен пунктирной линией, возбужденная фотолюминесценция обозначена на рисунке пунктиром с более длинными отрезками, чем в случае с видимым ультрафиолетом. ФЛ обозначена сплошной линией. Время ВУФ-излучения варьировалось, или тонкие плёнки отжигались при 350 ˚С. Сами образцы

плёнок были приготовлены методом, описанном выше в данной главе, при этом соотношение 2-амноэтанола к ДАЦ варьировалось для раствора, при этом количество ДАЦ равнялось 50 ммоль·дм$^{-3}$. Длина волны возбуждения для плёнок с фотолюминесценцией составляла 325 нм, а длина волны контроля для возбужденной фотолюминесценции была выбрана за максимальную длину волны спектров ФЛ. Спектры ФЛ образцов плёнки нормированы по интенсивности пиков, тогда как их спектры ФЛВ нормированы для длины волн возбуждения.

После краткого пояснения по рисунку можно продолжить обсуждение. Узкий пик поглощения в УФ-диапазоне ясно указывает на образование нанокристалловZnO, в отличие от типичной широкой полосы поглощения отожженного образца, для которого рентгенограмма (*XRD*) также подтвердила образование ZnO, о чем сообщалось ранее.

Пик с центром ок. 290 нм почти не показывает изменения длины волны и только увеличивает общее поглощение при увеличении времени ВУФ. Видно, что нанокристаллыZnO около 4 нм быстро формируются и дальше не растут, а только увеличивают свою популяцию. Уширение пика поглощения в сторону красной области может указывать на определенное изменение размера кристаллов при длительном воздействии ВУФ. Поскольку ВУФ-обработка проводится в сухом азотном перчаточном боксе, рост кристаллов путем растворения/перекристаллизации практически запрещен. Эти наблюдения, по-видимому, исключают квантово-размерный эффект как причину изменения цвета ФЛ.

Хотя размер нанокристалловZnO остается относительно постоянным, увеличение времени ВУФ-облучения приводит к широкому изменению ФЛ от 389 до 486 нм. Спектры, показаные на рисунке 1.6, а хоть и нормализованы для облегчения сравнения, но следует обратить внимание, что абсолютная интенсивность фотолюминесценции увеличивается для ВУФ-облучения до 5 минут, а затем уменьшается. Пленка после прядения не показала заметной ФЛ, указывающей на необходимость присутствия

нанокристалловZnO. ФЛ отожженного образца, который кристаллизовался в объемную пленку ZnO, также была слишком слабой, чтобы ее можно было охарактеризовать. Спектры ВФЛ, измеренные для пиков ФЛ образцов, облученных ВУФ, указывают на четкий пик при 325 нм для образцов с относительно коротким временем ВУФ (до 3 мин). Образцы с длительной экспозицией ВУФ (> 5 мин) показывают более длинноволновый вклад в возбуждение с плечевым пиком около 370 нм. Эти характеристики спектров ФЛВ явно не соответствуют характеристикам спектров поглощения и указывают на то, что возбуждение нанокристалловZnO, происходящее для всех образцов при 292 нм, не дает вклада в ФЛ. Эти особенности спектров ФЛВ совершенно не распознаются в спектрах поглощения, вероятно, из-за того, что п+лотность настолько мала, что она прячется в хвосте поглощения. Следует также отметить, что наблюдаемые спектры ФЛ качественно отличаются от ожидаемых для излучения ближних к краю зоны нанокристалловZnO, которое должно быть намного более резким даже при комнатной температуре. Поэтому мы не считаем, что излучение запрещенной зоны нанокристалловZnO вносит вклад в наблюдаемые явления ФЛ [12].

Затем былизамечены остаточные органические вещества, ответственные за наблюдаемую ФЛ. Сильная фотонная энергия ВУФ-света может расщепить химические связи органических молекул, и как ацетат (из ДАЦ), так и АЭ в покрытии быстро удаляются, способствуя образованию ZnO даже после 20 минут ВУФ-облучения, как видно на рисунке 1.7 [13].

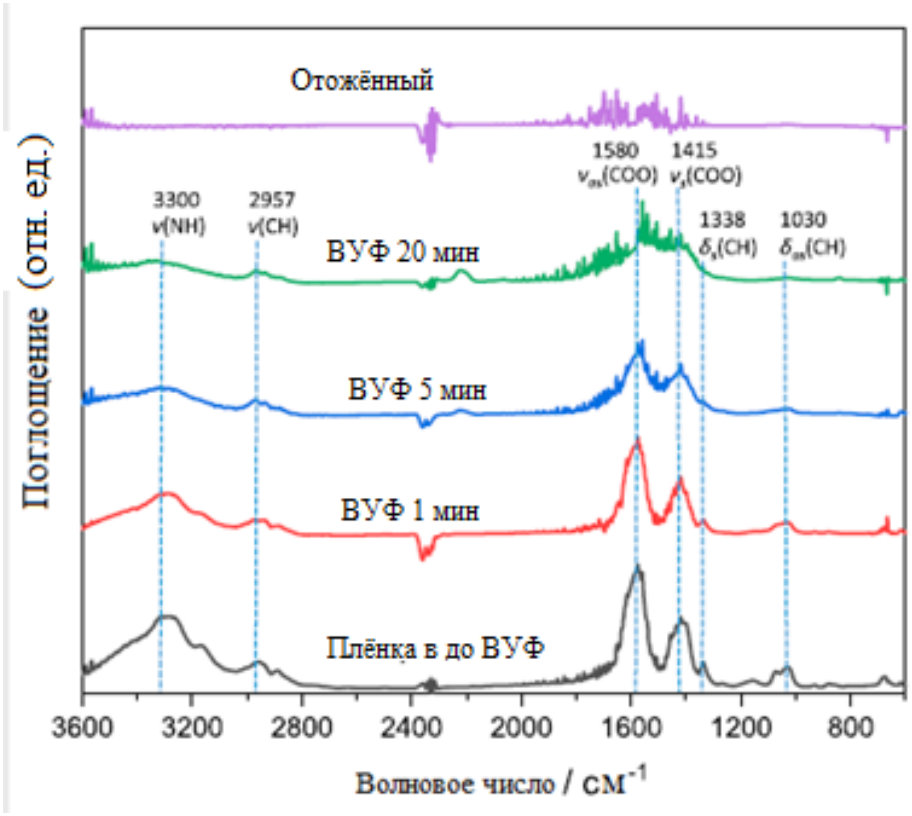
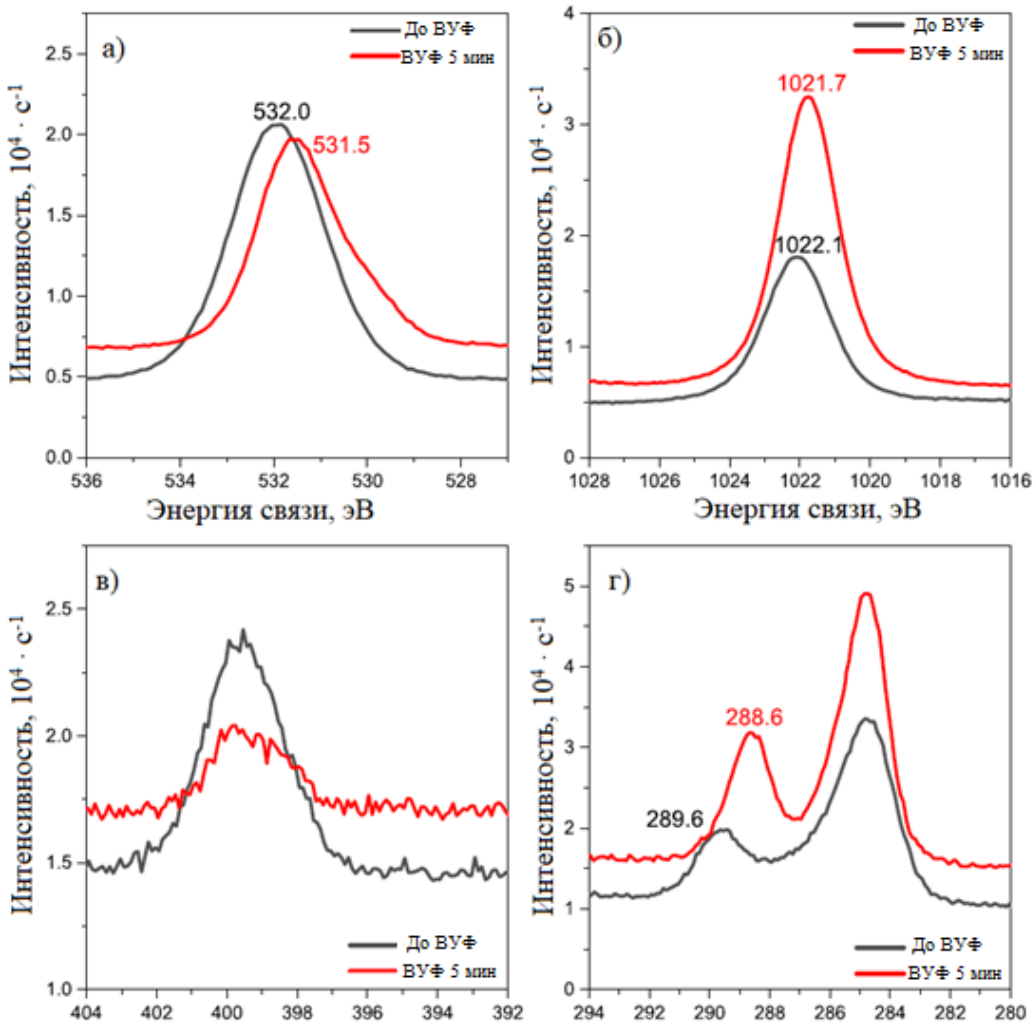


Рисунок 1.7 – ИК-спектр образца

В дополнение к пикам, относящимся к модам растяжения и виляния C-H, присутствие пиков колебаний N-H и -COO- указывает на остающееся присутствие как АЭ, так и ацетат. Однако рентгеновские фотоэлектронные спектры (*XPS*) образцов до и после ВУФ-облучения показывают явные различия в их химической природе, что видно на рисунке 1.8.



а) – Часть *XPS*для O 1*s*; б) – Часть *XPS*для Zn 2*p*;

в) – Часть *XPS*для N 1*s*; г) – Часть *XPS*для C 1*s*;

Рисунок 1.8 – *XPS* тонких пленок до и после вакуумного ультрафиолетового облучения

Как видно на рисунке 1.8, а, отрицательный сдвиг пика O 1*s* от 532,0 до 531,5 эВ должен быть вызван удалением органического углерода, в первую очередь из ацетата, с образованием оксидных ионов, мостиковых ионов Zn^{2+} в виде ZnO. Пик O 1*s* для ZnO обычно ожидается между 530 и 531 эВ, тогда как пик ацетата цинка ожидается между 532 и 533 эВ. В то же время Zn $2p_{3/2}$ также испытывает отрицательный сдвиг от 1022,1 до 1021,7 эВ, что примерно соответствует с таковыми для ацетата цинка (около 1022,3 эВ) и ZnO (1021,4 эВ) соответственно. Эти изменения сигналов O и Zn обоснованно понимаются как связанные с образованием нанокристалловZnO при

разложении металлоорганических прекурсоров под действием ВУФ-облучения. Интерпретация изменений N 1*s* и C 1*s* менее прямолинеен. На рисунке 1.8, в видно, что пик N 1*s* присутствует, но становится маленьким и искажается в сторону меньшей энергии связи при воздействии ВУФ. Сигнал N 1*s* возникает от АЭ, поэтому изменение сигнала N 1*s* может указывать на присоединение АЭ к фотохимически генерируемой поверхности нанокристалловZnO. В то время как пик C 1*s* около 285 эВ представляет собой углерод C-C, присутствующий в качестве загрязняющего вещества, пик с более высокой энергией связи представляет собой пик окисленного углерода органических остатков, присутствующих в образце, для которого наблюдается четкий отрицательный сдвиг от 289,6 до 288,6. эВ возникает при ВУФ-облучении. Хотя нам не удалось найти надежный эталон для спектра C 1*s* для АЭ, пик до ВУФ-облучения близко соответствует пику ацетата цинка (289,3 эВ). Меньшая энергия связи разумно ожидать для C 1*s* АЭ, чем у дважды окисленного ацетата, из-за повышенной электронной плотности вокруг углерода. Таким образом, мы считаем, что разложение ацетата под ВУФ-облучением превышает разложение АЭ, который должен быть менее ионным и стабилизироваться за счет бидентатной координации с ионами Zn^{2+} на поверхности нанокристалловZnO [14].

Ожидается, что остальные органические соединения, как проанализировано выше, будут связаны с поверхностью нанокристалловZnO и служить источником наблюдаемой ФЛ. Для проверки мы сначала проверили оптические характеристики соответствующих растворов, что можно увидеть на рисунке 1.8, б. Ни растворы ДАЦ, ни АЭ в МЭ (растворителе) не проявляют сколько-нибудь заметного поглощения и испускания. Однако при объединении ДАЦ и АЭ в МЭ появляется поглощение в УФ-диапазоне. Он достигает максимума при 325 нм при низком отношении АЭ/ДАЦ, а затем смещается в сторону 344 нм при избыточном добавлении АЭ с соответствующим увеличением поглощения. Координация АЭ с Zn^{2+} является вероятной причиной эволюции УФ-

поглощения. АЭ действительно является наиболее часто используемым стабилизирующим реагентом для золь-гель обработки тонких пленок ZnO. Без АЭ раствор ацетата цинка не допускает гидролиза и поликонденсации с осаждением Zn^{2+} в виде оксида/гидроксида. Поскольку АЭ является бидентатнымхелатирующимлигандом, а Zn^{2+} обычно имеет четыре координационных центра, образование комплексов 1:1 (в смеси с ацетатом) и 1:2 комплексов Zn^{2+}: АЭ может объяснить наблюдаемый резкий сдвиг длины волны пика при низком и высоком АЭ/ДАЦ, соответственно. Действительно, расчет теории функционала плотности (*DFT*), выполненный Гомес-Нуньес и др. хорошо предсказал образование таких комплексов, в которых самая ВЗМО и самая ННМО находятся в -О- МЭ0 и центральной Zn^{2+}, соответственно; таким образом, перенос заряда лиганд-металл (*LMCT*) отвечает за поглощение УФ.

Возбужденное состояние комплекса с переносом заряда релаксирует в основное состояние с ассоциированной фотолюминесценцией, достигая максимума при 394 и 408 нм для комплексов 1:1 и 1:2 соответственно. Спектры ФЛВ хорошо согласуются со спектрами поглощения, подтверждая происхождение наблюдаемой ФЛ как возбуждение *LMCT*. Несмотря на частое использование АЭ в золь-гель обработке ZnO и свидетельства его комплексообразования с Zn^{2+}, нет сообщений об оптических свойствах химических частиц в растворе покрытия.

Близкое сходство спектров ФЛ и ФЛВ тонких пленок, обработанных ВУФ, и растворов комплексов Zn-АЭ подтверждает утверждение о том, что процессы переноса заряда внутри поверхностных комплексов между ионами Zn^{2+}ZnO и остаточным АЭ являются источником ФЛ. Однако причины изменения цвета и интенсивности ФЛ со временем ВУФ-облучения остаются невыясненными. Затем были сравнены спектры поглощения, ФЛ и ФЛВ тонкопленочных образцов, обработанных 1-минутным ВУФ-облучением покрытий с различными соотношениями АЭ/ДАЦ = 0, 1 и 4. Данные спектры изображены на рисунке 1.9 [15].

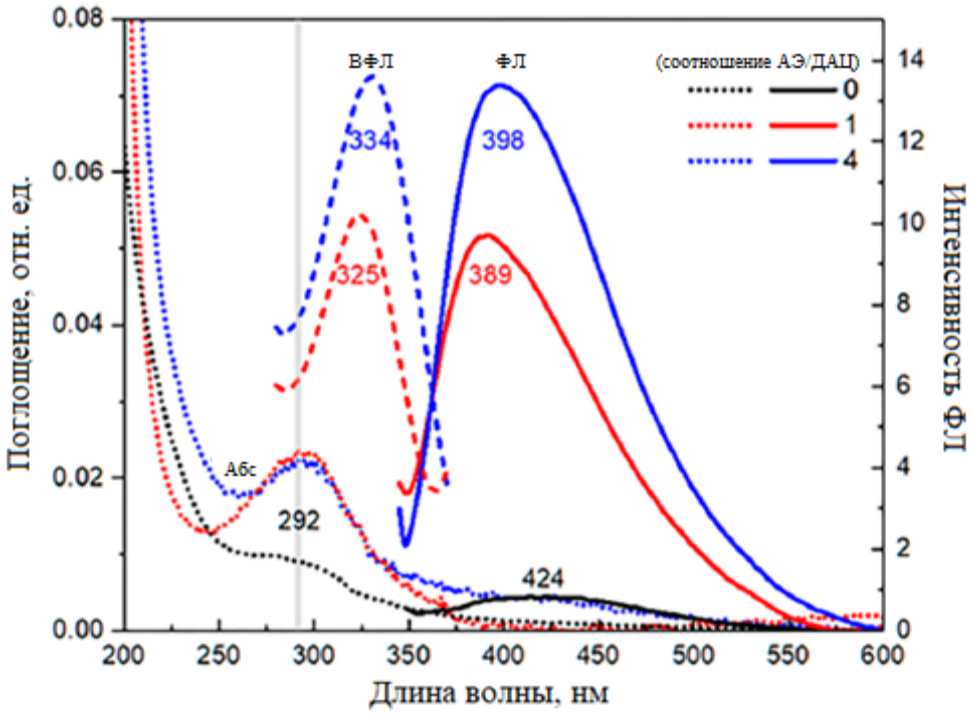


Рисунок 1.9 – *XRD* плёнок спустя 1 минуту после ВУФ

Пленка, приготовленная без АЭ, была тоньше остальных, поскольку приходилось разбавлять раствор из-за плохой растворимости ДАЦ в МЭ без АЭ. Но он по-прежнему имеет плечо около 290 нм, неизменное по сравнению с эквимолярной смесью и с избытком АЭ. Это свидетельствует об образовании нанокристалловZnO одинакового размера (около 4 нм) независимо от соотношения АЭ/ДАЦ. Тонкая пленка без АЭ демонстрирует только очень маленькую ФЛ с центром на 424 нм, отчасти из-за ее ограниченной толщины, но в основном указывает на неэффективную ФЛ. Эта эмиссия, скорее всего, вызвана пассивацией поверхностных состояний нанокристаллыZnO ацетатом, поскольку для коллоидного раствора нанокристаллыZnO аналогичного размера, покрытых олеиновой кислотой, сообщалось об очень похожей ФЛ. Чрезмерное добавление АЭ в раствор покрытия, на с другой стороны, это привело к явному усилению и красному смещению пиковых длин волн как для ФЛ, так и для ФЛВ. Разумно ожидать повышенной плотности поверхностно-связанного АЭ по сравнению с ацетатом для этого образца по сравнению с эквимолярным образцом. Ацетат,

по мнению ученых, преимущественно разлагается во время ВУФ-облучения, что приводит к усиленному замыканию поверхности нанокристалловZnO с помощью АЭ. Сильная координация МЭА с Zn^{2+} привела к красному смещению поглощения с переносом заряда, ФЛ и ФЛВ. Таким образом, красное смещение ФЛ при увеличении времени облучения ВУФ можно разумно предположить, как результат химического изменения поверхностного лиганда, в котором все больше преобладает АЭ. За пределами определенного порога избыточное облучение ВУФ должно приводить к удалению АЭ с поверхности, что объясняет наблюдаемое постепенное уменьшение интенсивности ФЛ.

Поглощение/излучение с передачей заряда поверхностного комплекса Zn-АЭ вносит вклад в наблюдаемую ФЛ. Увеличение времени облучения ВУФ приводит к предпочтительному разложению ацетата, что в свою очередь увеличивает относительную поверхностную концентрацию АЭ. Этим объясняется красное смещение энергии излучения поглощения с передачей заряда и усиление интенсивности ФЛ до 5 мин воздействия ВУФ. Дальнейшее удлинение ВУФ снижает концентрацию поверхностного комплекса Zn-АЭ, что снижает интенсивность ФЛ. Этот предложенный механизм объясняет настраиваемость цвета, а также общую тенденцию характера/интенсивности ФЛ в зависимости от времени ВУФ. УФ-поглощение ядра нанокристалловZnO на длине волны 292 нм не дает вклада в наблюдаемую ФЛ, но безызлучательно затухает, поскольку резкого излучения на краю зоны не обнаружено. Однако мы повторяем, что формирование ядра нанокристалловZnO необходимо для генерации ФЛ, поскольку аморфная пленка без ВУФ-облучения не показала ФЛ. Несмотря на то, что ядро нанокристалловZnO не излучает, оно обеспечивает поверхность для образования люминесцентного комплекса переноса заряда.

Учеными были дополнительно исследованы эффективность ФЛ и стабильность комплекса переноса заряда. Абсолютная интенсивность ФЛ сравнивается путем построения интегральных спектров ФЛ в зависимости от

времени ВУФ. Оно увеличивается до 5 мин, а затем постепенно снижается. Первоначальный рост должен быть вызван не только удалением ацетата, но и увеличением заселенности нанокристалловZnO, тогда как тенденция к снижению является результатом удаления АЭ. Точное определение эффективности фотолюминесценции было затруднено из-за малой оптической плотности пленок при 325 нм, как видно из их спектров поглощения. В качестве альтернативы интегрированная ФЛ делится на (100 - %*T*) при 325 нм, чтобы показать относительную разницу квантовой эффективности, как это показано для образцов с ВУФ 1, 5 и 20 мин в зависимости от времени старения. Кратковременное ВУФ-облучение повышает эффективность, вероятно, за счет хорошей упаковки поверхностно-связанных лигандов. Эффективность увеличивается почти вдвое при выдержке в течение недели. Поскольку пленка, приготовленная с коротким ВУФ-облучением, все еще содержит много прекурсорного материала (ДАЦ и АЭ), она продолжает изменяться, реагируя с водяным паром и O_2 в воздухе. Фактически, пик ФЛ этого образца также смещается с исходных 389 до 410 нм через 7 дней. Затем эффективность постепенно снижается, но, по-видимому, стабилизируется через 1 месяц. С другой стороны, эффективность ФЛ образцов с 5- и 20-минутным ВУФ остается ниже, но, по-видимому, стабильна в течение месяца после первоначального повышения. Также форма и интенсивность спектров ФЛ практически не изменяются для этих образцов, уже хорошо преобразованных длительным ВУФ-облучением. Эти изменения эффективности/стабильности также зависят от толщины слоев, которая может контролироваться концентрацией раствора покрытия, а также соотношением АЭ/ДАЦ. Для испытанных здесь условий мы наблюдаем, что образец с 5-минутным ВУФ-облучением является лучшим излучателем ФЛ из-за его высокой интенсивности и стабильности.

Поскольку излучающей становится только ВУФ-облученная часть, люминесцентные узоры можно запечатлеть на пленке с помощью

фотошаблона. При изменении времени облучения ВУФ на 2 и 20 мин при УФ-возбуждении появляется синий и зеленый логотип университета соответственно. При комнатном свете или солнечном свете на этих очень прозрачных листах невооруженным глазом ничего не видно. Эти узоры и цвет стабильны в течение длительного периода времени, и это свойство может найти применение в качестве средств защиты важных документов. Малая оптическая плотность, достигнутая в условиях, использованных в настоящем исследовании, по-прежнему ограничивает абсолютную интенсивность ФЛ и, таким образом, может быть улучшена при дальнейшей оптимизации. Однако эти люминесцентные узоры уже легко распознавались невооруженным глазом, что указывает на то, что квантовая эффективность на самом деле может быть довольно высокой. Полупроводниковая природа ZnO также может быть использована для использования этих материалов в тонкопленочных устройствах, таких как светоизлучающие диоды. Аспекты низкотемпературной и быстрой обработки раствора при ВУФ-обработке также позволяют использовать гибкие подложки.

Фотохимическая конверсия сухого геля путем центрифугирования растворов ДАЦ и МЭА с последующим кратковременным облучением ВУФ-светом привела к получению тонких пленок ZnOнанокристаллов с фотолюминесценцией от фиолетового до сине-зеленого цвета. Настройка цвета зависит от времени воздействия ВУФ. Наблюдение с помощью просвечивающего электронного микроскопа четко идентифицировало образование нанокристалловZnO размером примерно 4 нм, которые не изменились во времени ВУФ. Комбинированный оптический анализ исключил возможный вклад излучения вклад излучения на краю зоны в дефектном состоянии нанокристалловZnO при их прямом фотовозбуждении. Вместо этого было обнаружено, что наблюдаемая фотолюминесценция возникает в поверхностном комплексе остаточной органики, окружающей ядро нанокристалловZnO. Поглощение и излучение с переносом заряда были подтверждены для комплекса Zn-МЭА, тогда как для ацетата цинка не было

обнаружено фотолюминесценции. Анализы ИСПФ и *XPS* в сравнении с изменениями длины волны и интенсивности фотолюминесценции свидетельствуют о преимущественном разложении ацетата под действием ВУФ-облучения, что приводит к изменению химического состава светоизлучающей «кожи» и соответствующему изменению ее энергетической структуры. Перестраиваемая по цвету ФЛ, основанная на этом уникальном механизме, оказывается одновременно эффективной и стабильной, что позволяет потенциально применять ее в гибких тонкопленочных оптоэлектронных устройствах [11].

Данная статья представляет немалый интерес в данной работе, т.к. нам также необходимо изучить процессы, который проходят при золь-гель синтезе наноматериалов с использованием спектроскопических исследований.

1.3 Структурные и оптические свойства золь-гель синтезированных наностержней MoO_3, обработанных гамма-излучением

Для изучения свойств золей, которые были облучены гамма-излучением, необходимо обратиться к статье за авторством С.К. Сена, А.А. Мортузы, и др. В данной статье перед проведением основного эксперимента была изучена дополнительная литература по данной теме. Было выяснено, что гамма-излучение оказывает существенное влияние на технологические применения устройств на основе МОП из-за модификации их физико-химических свойств. Было изучено влияние низкоэнергетического гамма-излучения на тонкие пленки наностержней α-MoO_3, полученные методом спрей-пиролиза. Оптическая ширина запрещенной зоны изменяется из-за изменения дозы гидротермально синтезированных нанопластин α-MoO3. Было проведено несколько экспериментов, чтобы понять влияние гамма-излучения на другие оксиды переходных металлов, такие как нанопроволокаZnO, нанопорошок и легированные Mg, которые показывают уменьшение оптической ширины запрещенной зоны после облучения. Эксперименты показывают, что кислородные вакансии увеличиваются в

Er_2O_3, но не изменяют существенно его физические свойства после облучения. Газочувствительные свойства SnO_2 усиливаются с увеличением дозы облучения, однако более высокая доза может создавать большое количество кислородных вакансий.

Для проведения эксперимента, были проведены подготовительные мероприятия. Для синтеза наночастиц гексагонального триоксида молибдена золь-гель методом были приобретены химические реагенты. Для синтеза гексагонального MoO_3 в качестве прекурсора использовали тетрагидратгептамолибдата аммония $[(NH_4)6Mo_7O_{24}*4H_2O]$ и HNO_3 с концентрацией 67%.

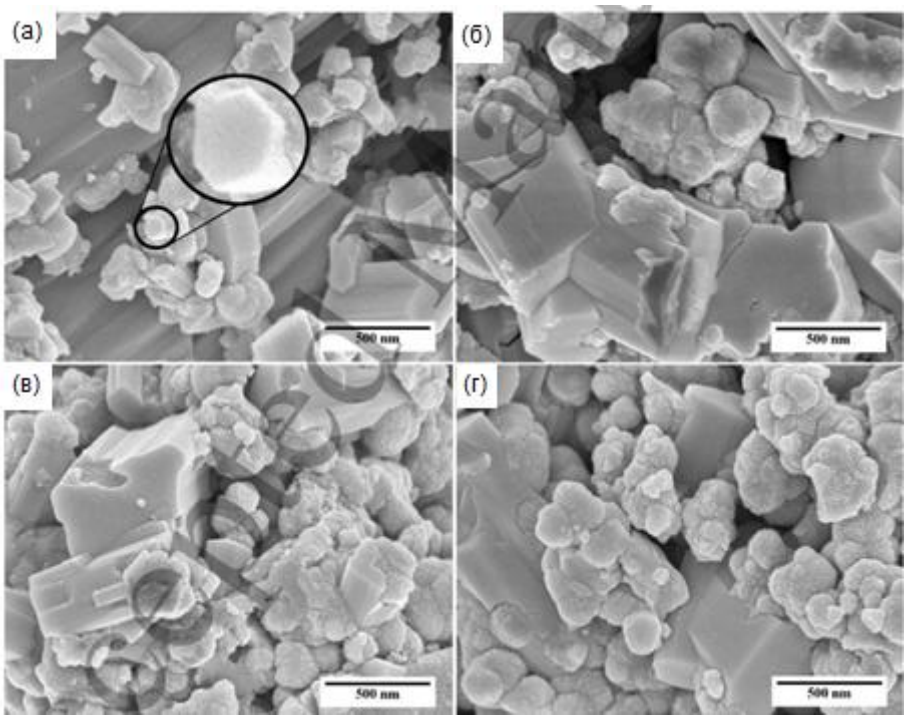
0,2М водный раствор тетрагидратагептамолибдата аммония был приготовлен путем растворения 2,32 г в 10 мл деионизированной воды. Раствор перемешивался в течение 30 мин на магнитной мешалке при постоянной скорости вращения. В раствор при комнатной температуре по каплям добавлялись 5 мл концентрированной азотной кислоты (67% HNO_3). После этого раствор нагревался на водяной бане при 85°C в течение 4 часов и наблюдалось выпадение осадка белого цвета. Раствор выдерживался в темной комнате при температуре 25°C в течение недели. Остатки несколько раз промывались полученным раствором этанола, а осажденный центрифугированием MoO_3 высушивался в вакуумной печи при 75°C в течение 4 часов.

Образцы нанопорошка MoO_3 после синтеза были облучены коммерческим источником гамма-облучения *Cobalt*-60 мощностью 63,54 кГр в Институте пищевой и радиационной биологии, Исследовательском центре атомной энергии, Бангладешской комиссии по атомной энергии. Перед облучением была проведена жидкофазная дозиметрия (система *Ceric-cerous*), поместив фиктивный образец на расстоянии 25,4 см от источника, и рассчитанная мощность поглощенного излучения составила 12,17 кГр/ч. Поэтому образцы *h*-MoO_3 подвергались облучению через разные промежутки

времени, чтобы получить поглощенные дозы 40 кГр, 80 кГр и 120 кГр соответственно.

Кристаллическую и фазовую идентификацию исходных и облученных образцов *h*-MoO_3 исследовали методом рентгеновской дифракции (модель 3040-*X' Pert PRO)* от источника *CuK*α с длиной волны 1,54178 Å со скоростью сканирования 1° $мин^{-1}$ при комнатной температуре. Морфологию поверхности наблюдали с помощью изображения с высоким разрешением, полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (*FESEM*) (модель: *JEO*L *JSM*-7600*F*) с ускоряющим напряжением 5 кВ. Исследования функциональной группы и фазовой стабильности проводились с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье [16].

На рисунке 1.10 представлены микрофотографии (×30 000) исходных и гамма-облученных образцов наночастиц*h*-MoO_3 с различными поглощенными дозами 40 кГр, 80 кГр и 120 кГр. Изображение *FESEM* показывает, что наностержни MoO_3 были успешно синтезированы.



а) – 0 кГр; б) – 40 кГр; в) – 80 кГр; г) – 120 кГр

Рисунок 1.10 – *FESEM*-изображения облученных наночастиц h-MoO_3 с различными дозами гамма-излучения

На рисунке 1.10 образца после синтеза видны одномерные гексагональные нанодорожки диаметром около 150 нм, что подтверждает достоверность данных *XRD*. Наностержни представляли собой сплошной стержень разного размера и неравномерно распределенный. Цветкоподобные вещества представляют собой агломерированные кристаллы MoO_3. Однако морфология поверхности не показывает существенных изменений после гамма-облучения с различными дозами.

Рентгеновские дифрактограммы (*XRD*) исходного и гамма-облученного образца наночастицы MoO_3 показаны на рисунке 1.11. Результаты *XRD* приведены от 5° до 70° в положении 2θ с *CuK*α (λ = 1,54056 Å) излучения. Дифрагированные пики хорошо индексируются гексагональной фазой триоксида молибдена по карте данных *JCPDS*-21-0569.

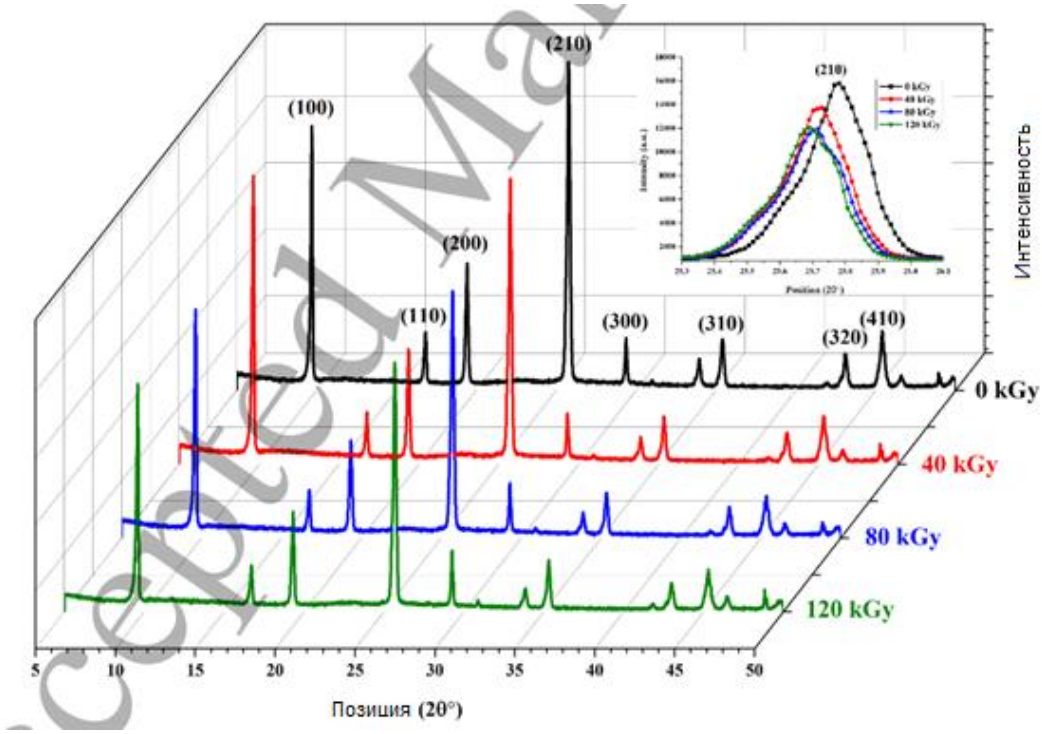


Рисунок 1.11 – Результат рентгеновской дифракции исходных и гамма-облученных наночастиц MoO3

Основные идентифицированные пики, такие как (100), (110), (200) и (210) исходного образца, указывают на поликристаллическую природу и отсутствие каких-либо дополнительных пиков примесей или вторичных фаз MoO_3 а именно ромбическая или моноклинная указывает на чистоту гексагональной фазы. После гамма-фотонного облучения исходного h-MoO_3 количество различимых дифрагированных пиков остается неизменным, но наблюдается существенное изменение как интенсивности, так и положения пика. Наиболее интенсивный пик наблюдается для плоскости (210) при угле дифрагирования 25,7°, что указывает на преимущественную ориентацию исходного образца. При этом основной пик остается неизменным в плоскости (210) после поглощения гамма-кванта. Интенсивность пика (210) постепенно уменьшалась с увеличением общей поглощенной дозы гамма-излучения. При начальном взаимодействии наноструктурированного MoO_3 с гамма-квантом с поглощенной дозой 40 кГр интенсивность основного пика (210) резко снижается. При дальнейшем увеличении доз поглощения при 80 кГр и 120 кГр интенсивность пика остается сниженной, но скорость снижения интенсивности снижается. Это может быть связано с несовершенством кристаллов или перестройкой кристаллической структуры MoO_3. Интенсивность пика зависит от фактора рассеяния, который приписывается числу электронов на атом в кристаллической решетке. Однако ионизация из-за гамма-излучения производит больше или меньше электронов. Также известно, что модификация кристаллической структуры, коэффициент поглощения, фактор поляризации, фактор Лоренца и температурные факторы, ответственны за изменение интенсивности пика. Таким образом, ясно, что все эти факторы могут участвовать в изменении интенсивности пика. Снижение интенсивности пика свидетельствует об ухудшении кристалличности. Точечный дефект из-за кислородных вакансий приводит к снижению кристалличности с увеличением общей поглощенной дозы гамма-излучения. Положение заметного пика сместилось влево от значения 2θ с 25,77° до 25,68° после облучения более высокой дозой 120 кГр.

Деформация решетки, образование дефектов в кристаллической структуре и изменение межплоскостного расстояния могут вызывать смещение пика. Наличие деформации в решетчатых структурах может изменить межплоскостное расстояние, что приводит к смещению положения пика. Здесь межплановое расстояние *h*-MoO_3 увеличивается с 3,452 Å до 3,461 Å для плоскости (210) после облучения исходного образца дозой 120 кГр.

Для анализа функциональных групп и фазовой стабильности на рисунке 1.12 графически представлены ИК-спектры в диапазоне от 400 до 4000 см-1 для необлученных (0 кГр) и облученных (40 кГр, 80 кГр, 120 кГр) образцов соответственно.

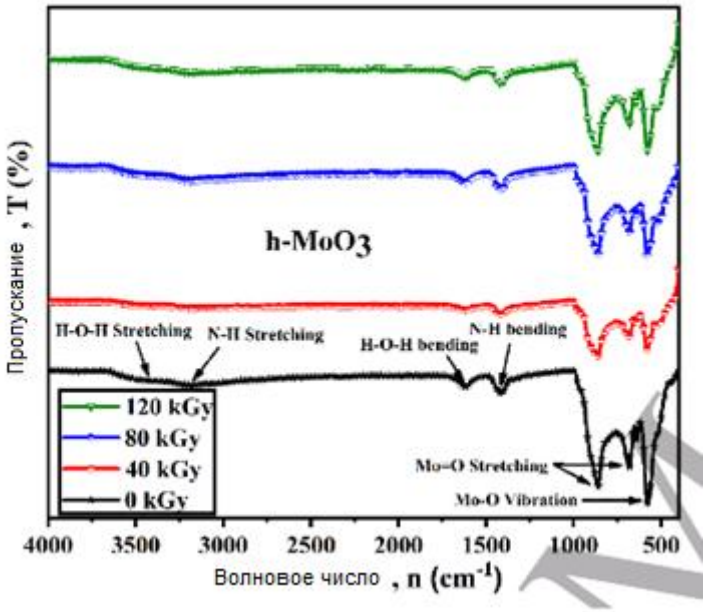


Рисунок 1.12 – ИК-спектр облученных гамма-излучением наночастиц*h*-MoO_3

Небольшой пик растяжения при 3217 $см^{-1}$ и очевидный колебательный пик при 1614 $см^{-1}$ были отмечены как общая характерная черта ОН-групп адсорбированной поверхностной воды. Группа NH ионов (NH_4^+) демонстрирует колебания изгиба и растяжения при 3072 $см^{-1}$ и 1416 $см^{-1}$ соответственно. Происхождение изгибных и валентных колебаний NH от группы NH ионов аммония (NH_4^+) произошло из-за применения исходного

материала тетрагидратагептамолибдата аммония [(NH_4) $6Mo_7O_{24}*4H_2O$]. Значительное изменение наблюдается в колебаниях водородно-связанных групп OH и NH после изменения дозы поглощения гамма-излучения. Колебания OH-группы усиливаются при γ-раздражении, что указывает на удлинение и ослабление связей H-O-H.

В таблице 1 представлены ключевые пики ИК-спектра, представленного на рисунке 1.12.

Таблица 1 – Таблица с ключевыми пиками

Функциональная группа	Волновое число (см-1)			
	0 кГр	40 кГр	80 кГр	120 кГр
H-O-H растягивающая вибрация	3217	3556	3536	3221
N-H растягивающая вибрация	3072	3044	3105	3069
H-O-H изгибная вибрация	1614	1610	1622	1617
N-H изгибная вибрация	1416	1414	1414	1414
Mo=O растягивающая вибрация	861, 685	861, 697	861, 686	862, 683
Mo-O вибрация	575	578	578	574

Анализ УФ-видимого спектра является ключевым методом для понимания электрической структуры полупроводника. На рисунке 1.13 показано сравнение спектров диффузного отражения необлученных и облученных образцов, наблюдаемых в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм при комнатной температуре. График показывает, что при 40 кГр спектры диффузного отражения увеличиваются, а при дальнейшем увеличении дозы поглощения 80 кГр и 120 кГр коэффициент отражения постепенно уменьшается. Это указывает на то, что при начальной более низкой дозе стехиометрия улучшалась, а нарушение кристалличности *h*-MoO3 происходило при дальнейшем увеличении дозы поглощения гамма-излучения. Максимальная отражательная способность наблюдалась в видимом диапазоне с длиной волны от 420 до 500 нм.

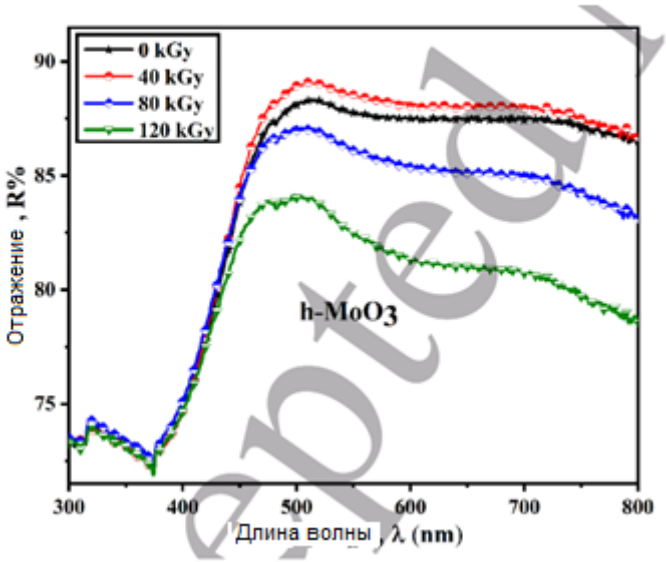


Рисунок 1.13 – Спектры диффузного отражения гамма-облученных наночастиц*h*-MoO3.

Поскольку оптическую ширину запрещенной зоны невозможно измерить непосредственно с помощью спектрофотометра, коэффициент поглощения образца рассчитывали по функции Кубелки-Мунка из спектров диффузного отражения, а ширину запрещенной зоны определяли по графику Тауца, показанному на рисунке 1.13. Рассчитанная оптическая ширина запрещенной зоны для образцов 0 кГр, 40 кГр, 80 кГр и 120 кГр составляет 2,84 эВ, 2,82 эВ, 2,80 эВ и 2,77 эВ соответственно, как показано на рисунке 1.14.

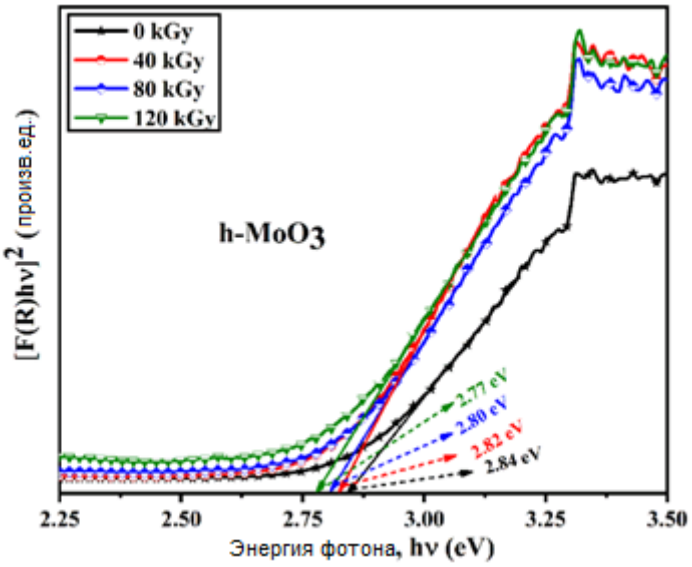


Рисунок 1.14 – Расчетоптическойширинызапрещеннойзоныгамма-облученных и необлученныхнаночастиц h-MoO3.

Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны с увеличением поглощенной дозы указывает на образование кристаллических дефектов, т.е. беспорядка или вакансий в наночастицахh-MoO_3. При взаимодействии гамма-излучения с веществом часть атомов в наночастице может удаляться, вызывая точечный дефект. Этот кристаллический дефект создает локализованные состояния в запрещенной зоне, таким образом, уровень Ферми смещается в сторону зоны проводимости, и это состояние действует как центр рекомбинации. Следовательно, проводимость увеличивается за счет уменьшения оптической ширины запрещенной зоны наночастицы. С увеличением дозы гамма-облучения плотность состояний увеличивалась, что объясняет увеличение коэффициента поглощения, впоследствии сдвигая край поглощения в сторону более низких энергий и уменьшая ширину запрещенной зоны. В этом эксперименте ширина запрещенной зоны h-MoO_3, уменьшающаяся с увеличением дозы облучения, может быть связана с причиной генерации дефектов за счет создания кислородных вакансий, что приводит к генерации локализованного состояния в наночастице. Дефект

кристалла из-за гамма-облучения был в основном кислородными вакансиями и в некоторых случаях нарушением стехиометрии его структуры [17].

Эта исследовательская работа была разработана, чтобы понять влияние гамма-облучения на метастабильные гексагональные наночастицы MoO_3 с изменением поглощающей дозы (0 кГр, 40 кГр, 80 кГр и 120 кГр) и окончательно подтвердила его влияние путем изучения некоторых структурных и оптических свойств. Рентгенограмма показывает, что оба пика сдвинуты к нижнему углу 2θ примерно от 25,77° до 25,68° для плоскости (210) и уширение пика (примерно от 0,18° до 0,19°) после облучения исходного образца более высокой поглощенной дозой 120 кГр. Средний размер кристаллитов был рассчитан как 48,15 нм, 47,24 нм, 51,25 нм и 45,26 нм для изменения дозы поглощения от первоначальной до более высокой дозы соответственно. Средняя деформация увеличивается с $54{,}92\times10^{-4}$ до $56{,}56\times10^{-4}$, а плотность дислокаций возрастает с $4{,}72\times10^{14}$ до $5{,}14\times10^{14}$ линий/нм^2 после облучения исходного образца дозой поглощения гамма-квантов 120 кГр. Функциональный групповой анализ показывает, что растяжение связи оксида металла (Mo=O, Mo-O) и положение пика вибрации изменяются с увеличением дозы облучения. Анализ микрофотографии был выполнен по изображению *FESEM* и не показывает заметных изменений в его морфологии после облучения. Однако оптическая ширина запрещенной зоны постепенно уменьшалась с 2,84 эВ до 2,77 эВ для каждого шага увеличения дозы облучения, которое было рассчитано на основе данных диффузного отражения спектрофотометра в ультрафиолетовом спектре [18].

Данная научная статья представляет крайний интерес в данной работе, т. к. представлен один из крайне интересных способов активации золь-гель наносистем с помощью гамма-излучения.

1.4 Влияние ультразвукового облучения на структуру, морфологию и фотокаталитические характеристики наночастицZnO золь-гель методом

Для исследования влияния ультразвука на структуру и фотокаталитические свойства золь-гель наносистем, необходимо обратится к

статье за авторством Махвади Р. и Ашрафа-Талеша С. Основной целью данной статьи является оценка влияния мощности и длительности ультразвукового облучения на структуру, морфологию и фотокаталитическую активность наночастиц с использованием экспериментов с *XRD*, просвечивающим электронным микроскопом и спектрофотометром.Исследуемая структура получилась путем синтещированиянаночастиц оксида цинка путём золь-гель метода на низких температурах и без обволакивающих и стабилизирующих ингредиентов. Более того, была исследована фотокаталитическая активность частиц при разложении метил оранжевого под действием УФ-излучения.

НаночастицыZnO готовили золь-гель методом. В качестве источника цинка использовали ацетат цинка ($Zn(CH_3COO)_2*2H_2O$). Золь оксида цинка готовили добавлением ацетата цинка в концентрации 0,2 М в метанол (CH3OH). Раствор перемешивали в течение 45 мин магнитной мешалкой до получения прозрачного раствора. Затем постепенно добавляли гидроксид натрия (NaOH) в концентрации 1 М, чтобы довести значение *pH* раствора до 9,0. Молочно-белую суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. На следующем этапе полученный золь разделяли на две части: Первый раствор помещали в ультразвуковую систему при различной мощности облучения (0, 75, 150 и 200 Вт) и времени (0, 5, 15 и 20 мин) с частотой на уровне 20 кГц; а второй перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин без обработки ультразвуком. Для завершения процесса золь-гель полученный золь центрифугировали до появления белого осадка. Полученный осадок сушили в течение 2 ч при 100°C. В итоге был получен белый порошок.

Образцы были охарактеризованы различными методами. Структуру образцов оценивали с помощью рентгеновской дифракции с излучением *CuKα* (*XRD-D8BRUKER*). Морфологию и размер частиц анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (*TEM-Philips CM*120). Исследование спектра поглощения и фотокаталитической активности

синтезированных наночастиц проводили на спектрофотометре в области ультрафиолета (*Varian-Cary 50 Bio*).

Для исследования фотокаталитической активности использовали сто миллилитров красителя метилового оранжевого с исходной концентрацией 20 мг/л. В раствор добавляли синтезированный катализатор (40 мг) и для достижения равновесия адсорбция-десорбция раствор перемешивали в темном месте в течение 30 мин. Фотокаталитическую активность начинали с помещения раствора на свет. Образец помещали в темный ящик размерами 20 × 30 × 30 см, включая ультрафиолетовую лампу. Расстояние между лампой и поверхностью излучения составляло 12 см. Фотокаталитическую деградацию метилового оранжевого измеряли путем удаления 5 мл образцов через определенные промежутки времени и мгновенного центрифугирования для отделения наночастиц для дальнейшего анализа образцов.

Влияние мощности ультразвукового облучения (0, 75, 150 и 200 Вт) и времени (0, 5, 15 и 20 мин) на скорость кристаллизации и состав частиц показано на рисунках 1.15 и 1.16, соответственно. На этих рисунках сравнение интенсивностей дифракционных пиков ZnO показывает, что чистота ZnO увеличилась с увеличением мощности и времени облучения ультразвуком. Это явление происходит из-за разрушения побочного продукта при образовании ZnO под действием более высокого ультразвукового облучения. Из этих рисунков видно, что вариации мощности ультразвукового облучения и времени изменяют интенсивность пиков ZnO. В результате образец с наибольшей мощностью и временем облучения представлял более высокие относительные интенсивности характеристических дифракционных пиков ZnO [19].

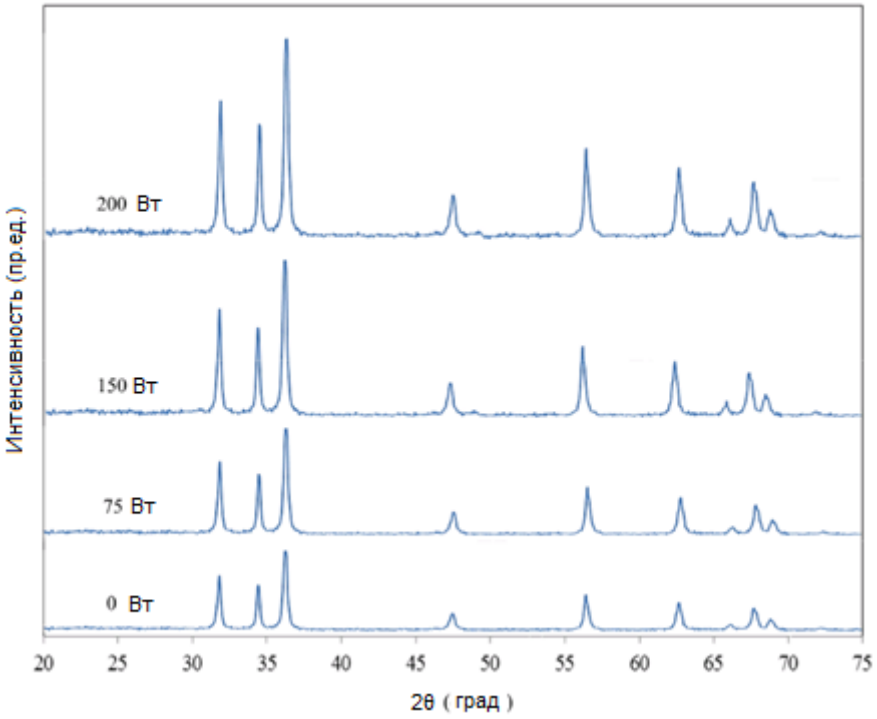


Рисунок 1.15 – Влияние мощности облучения на скорость кристаллизации

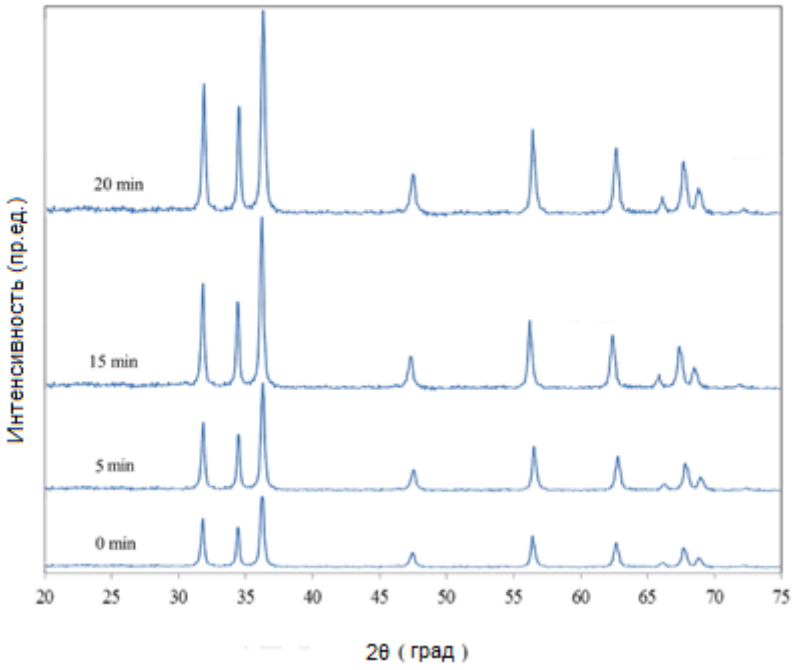


Рисунок 1.16 –Влияние времени облучения на скорость кристаллизации

Морфологию, размер и дисперсию частиц исследовали с помощью

ПЭМ-анализа. Влияние мощности и времени ультразвука на морфологию частиц показано на рисунках 1.17 и 1.18.

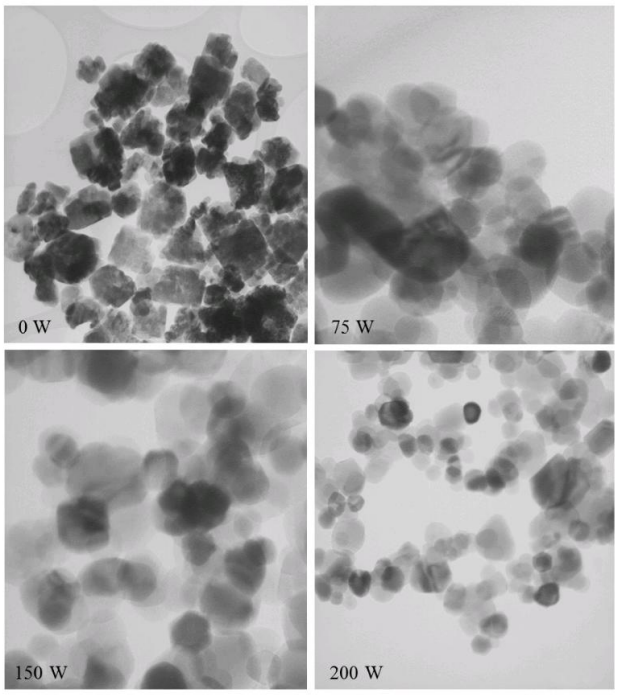


Рисунок 1.17 – Влияние мощности облучения на морфологию частиц

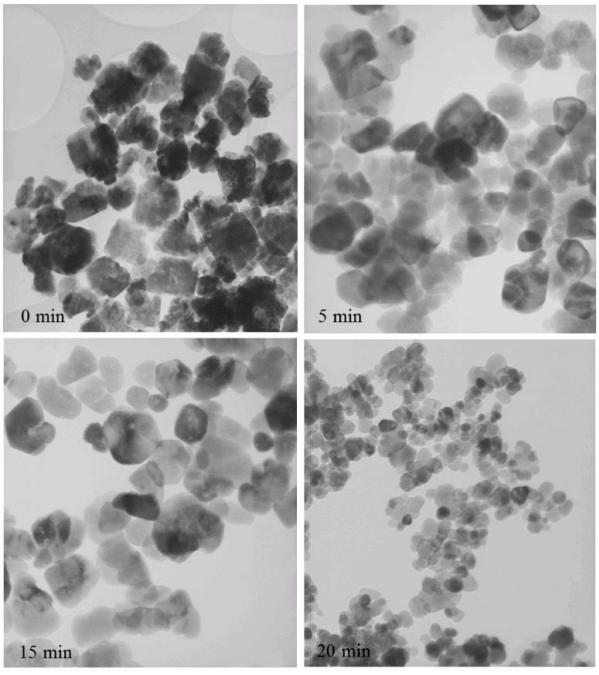


Рисунок 1.18 – Влияние времени облучения на морфологию частиц

Как видно из этих рисунков, структура частиц унифицируется при воздействии ультразвукового облучения. Ультразвуковое облучение

посредством двух явлений образования и схлопывания пузырьков вызывает высокое давление и температуру в растворе. Когда это событие происходит вокруг частицы, явление кавитации в присутствии твердых частиц вызывает изменение симметрии разрушения пузырьков. С другой стороны, когда кавитация происходит вдали от частицы, схлопывание пузырька вызывает создание экстремально турбулентного течения в растворе. Следовательно, эти различные структуры наночастиц создаются в различных условиях посредством ультразвукового облучения из-за явления кавитации. На основании изображений ПЭМ в присутствии ультразвукового облучения агрегация частиц в образце в присутствии ультразвукового облучения уменьшается. Это показывает, что в данном образце преобладает диспергирование наночастиц, что связано с образованием и схлопыванием микропузырьков. Было обнаружено, что размер частиц уменьшался пропорционально продолжительности воздействия ультразвука. Средний размер частиц уменьшился с 50 нм до 30 нм после 5 мин обработки ультразвуком. Впоследствии она уменьшилась до 20 и 15 нм через 15 и 20 мин соответственно. Точно так же уменьшение размера частиц происходило при обработке ультразвуком при различных мощностях ультразвукового облучения. При обработке образцов при высокой мощности ультразвука скорость уменьшения размера частиц была несколько выше, чем при низкой мощности ультразвука.

Рисунках 1.19 и 1.20 показаны спектры поглощения УФ-видимой области для наночастицZnO при различной мощности ультразвука и времени при комнатной температуре. Края поглощения ZnO можно различить как в ультразвуковом, так и в неультразвуковом образце. Эффективность поглощения изменяется при изменении мощности и времени ультразвукового облучения. Более того, в ультразвуковых образцах активность наночастиц в видимой области увеличивается из-за меньшего размера частиц и более высокой энергетической поверхности [20].

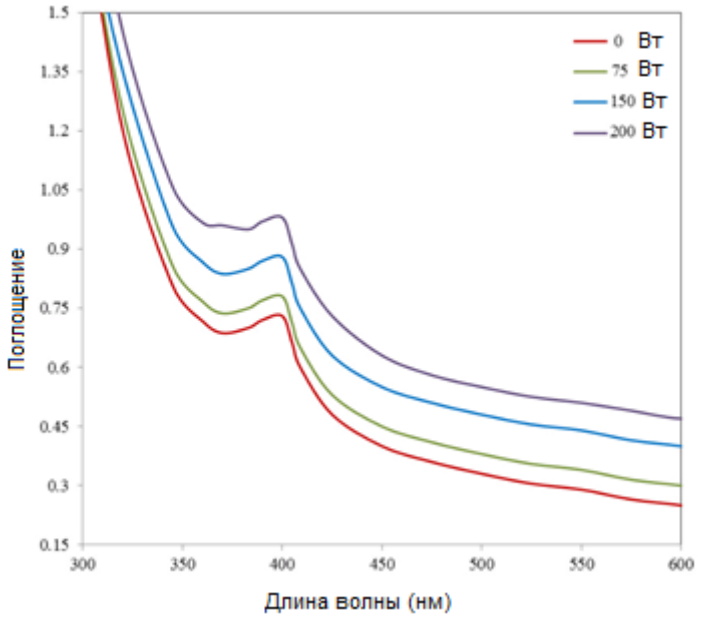


Рисунок 1.19 – ИК-спектр при различных мощностях облучения

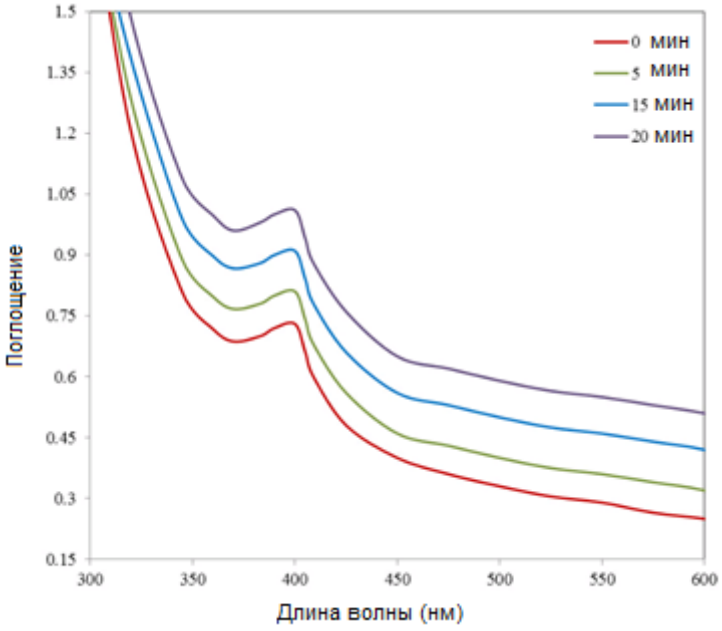


Рисунок 1.20 – ИК-спектр при разной продолжительности облучения

Фотокаталитический эксперимент проводили с метиловым оранжем в начальной концентрации 20 мг/л, катализатором в концентрации 40 мг и временем облучения 180 мин. Изменения спектра поглощения метилового оранжевого с наночастицами оксида цинка, синтезированного в присутствии и в отсутствие ультразвукового облучения, при облучении ультрафиолетовым

светом в разное время показаны на рисунке 1.21. В результате разложения метилового оранжевого максимальный пик поглощения (460 нм) удалось уменьшить за счет увеличения времени облучения до 3 ч. Как видно, снижение скорости поглощения у неультразвуковых образцов меньше, чем у ультразвуковых.

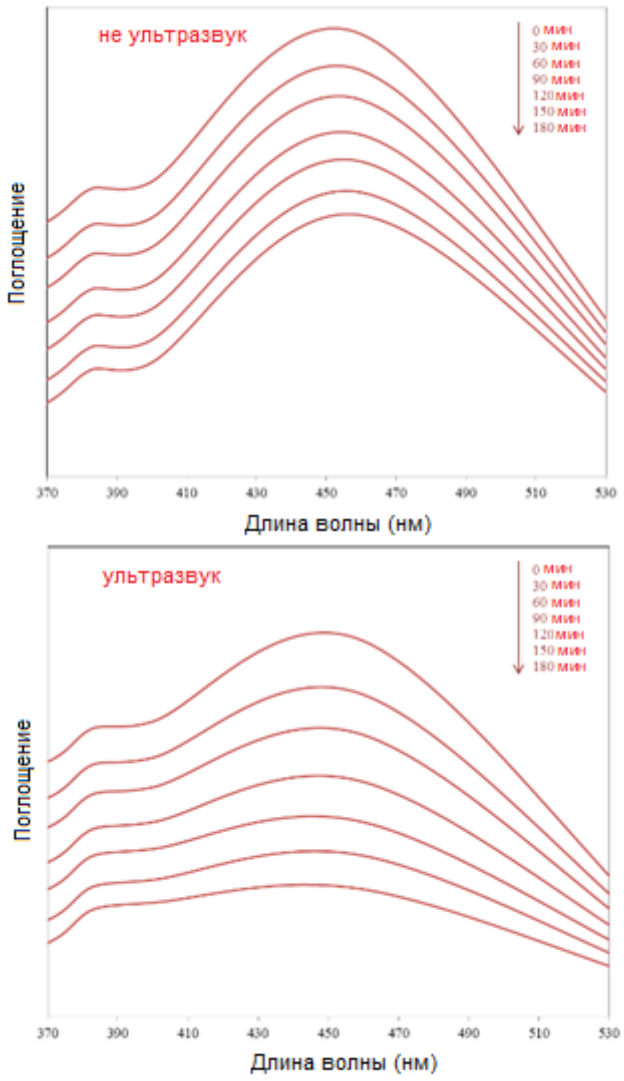


Рисунок 1.21 –Изменение спектра поглощения в присутствии и в отсутствие ультразвука

Скорость деградации образцов, обработанных ультразвуком, выше, чем у образцов, не обработанных ультразвуком. Кроме того, было обнаружено, что скорость деградации увеличивалась с увеличением мощности и времени

ультразвукового облучения. Этот результат свидетельствует о том, что применение ультразвукового облучения является эффективным средством повышения скорости фотокаталитической деградации. На рисунке 1.22 показано влияние мощности ультразвука на эффективность удаления.

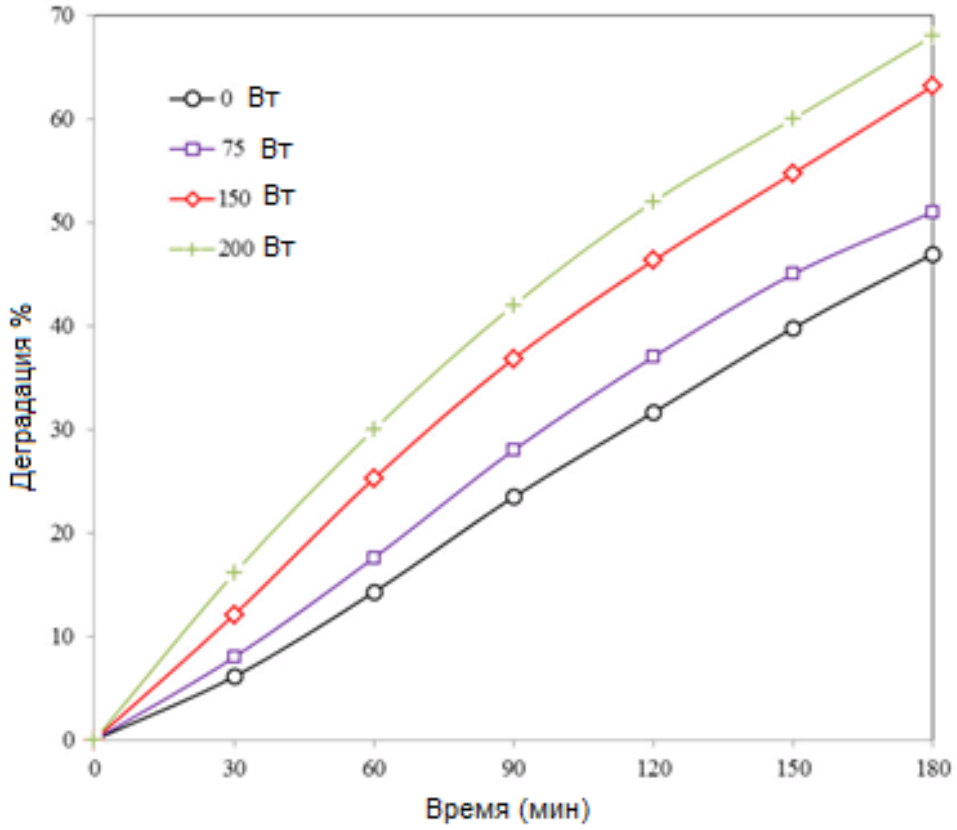


Рисунок 1.22 – Влияние мощности облучения на фотокаталитические характеристики

Согласно этому рисунку, эффективность удаления метилового апельсина увеличивается с увеличением мощности ультразвука. Увеличение мощности ультразвука помогает создать турбулентность в растворе и повысить степень кавитации, что способствует разложению метилового оранжевого.

На рисунке 1.23 показано влияние времени ультразвукового облучения на разложение метилового оранжевого катализаторами.

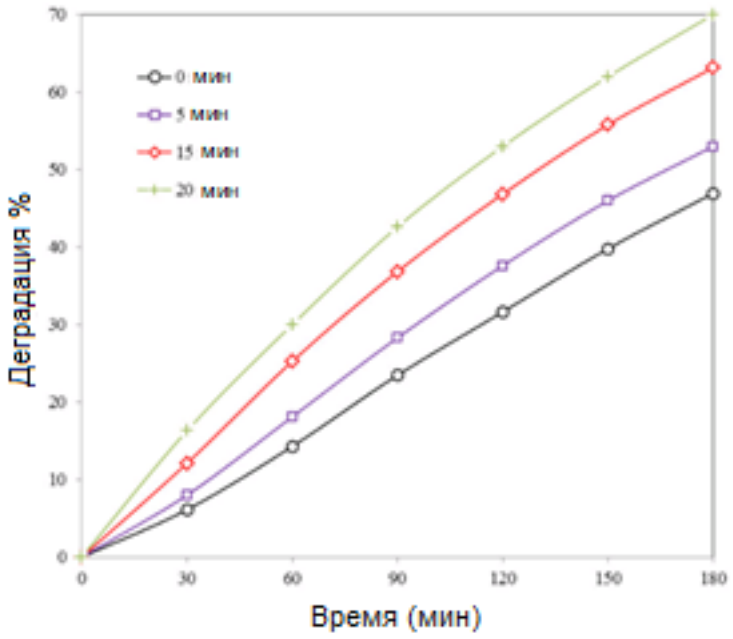


Рисунок 1.23 – Влияние времени облучения на фотокаталитические характеристики

Как видно на этом рисунке, разложение метилового оранжевого увеличивалось при увеличении времени облучения. Из-за чрезвычайно высокой кривизны частицы, которые чрезмерно малы, состоят из большого количества атомов на своей поверхности. Эти поверхностные атомы имеют очень слабую связь с атомами сетки. Следовательно, эти частицы имеют более высокую поверхностную энергию и чрезвычайно активны. Основной причиной повышения фотокаталитической активности частиц в образце, обработанном ультразвуком, является увеличение отношения поверхности к объему, что вызывает увеличение поверхностной энергии по сравнению с необработанными частицами [21].

Проанализировав данную статью можно сделать обощенный вывод. Ультразвуковое облучение ясно показало очевидное влияние на свойства наночастиц. Различная морфология частиц достигалась за счет наличия ультразвукового облучения. Структура наночастиц становилась более однородной, а агрегация наночастиц и размеры частиц уменьшались с увеличением мощности и времени ультразвукового облучения. Кроме того, фотокаталитическую активность наночастиц исследовали при разложении

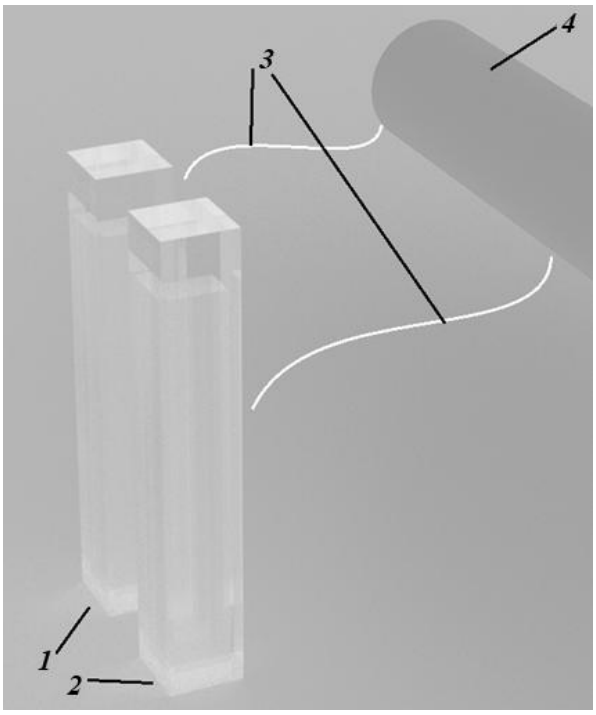
метилового оранжевого под действием ультрафиолетового излучения. Результаты подтверждают, что при увеличении мощности и времени ультразвукового облучения фотодеградация увеличивалась. Следует отметить, что увеличение времени облучения представляет более высокую деградацию по сравнению с мощностью облучения. Однородность и уменьшение размера частиц, а также более высокая активная поверхность в присутствии ультразвукового облучения увеличивает возможность образования дыр в поверхности и деградации загрязнений. Этот результат свидетельствует о том, что применение ультразвукового облучения является эффективным средством повышения фотокаталитических характеристик [22].

Данная статья представляет интерес, так как представляется один из способов воздействия на золь-гель, а именно ультразвуковое облучение.

2 Проведение комплексных исследований процессов в золь-гель наносистемах.

Изученные выше научные статьи играют немаловажную роль при изучении воздействия УФ-излучения на золе оксида цинка. При изготовлении золя также присутствует 2-аминоэтанол, свойства которого описаны в главе 1. Также статья, разобранная в главе 1, даёт представления о том, что происходит с гелем оксида цинка при его облучении ультрафиолетом. Также, был приготовлен золь комбинированного состава SiO_2 – SnO_2 с использованием пяти водного хлорида цинка, тетраэтоксисилана и бутанола-1 в качестве растворителя.

Полученные золи были подвержены УФ-излучению и спустя определённые промежутки времени были измерены их ИК-спектры. Анализ полученных результатов описан ниже. Схема самого эксперимента представлена на рисунке 2.1.



1,2 – кварцевые кюветы с исследуемым золем; 3 – УФ-излучение; 4 – ртутная лампа

Рисунок 2.1 – Схема эксперимента

В данном эксперименте используется две кюветы, т.к. кювета 1 необходима для того, чтобы снимать спектры золя спустя заданные промежутки времени. Кювета 2 используется как контрольная кювета с золем и в течение всего времени эксперимента находится под УФ-облучением, дабы избежать каких-либо погрешностей. Ртутная лампа 4 используется как источник УФ-излучения 3.

2.1 Спектроскопические исследования воздействия ультрафиолетового излучения на золе оксида цинка

Для того чтобы подготовить золь, необходимо взять 10 мг безводного ацетат цинка, 20 мл 2-метоксиэтанола и 3,6 мл 2-аминоэтанола. Затем, полученную смесь необходимо перемешивать при комнатной температуре в течение 15 минут. После, необходимо перемешивать в течение часа при температуре 60 ˚С. Затем, необходимо измерить ИК-спектр свежеприготовленного золя. Дальше полученный золь был подвержен ультрафиолетовому облучению в течение 70 минут, и спустя 5, 30, 45, 50 и 70 минут облучения были измерены ИК-спектры. Методика эксперимента изображена на рисунке 2.2.

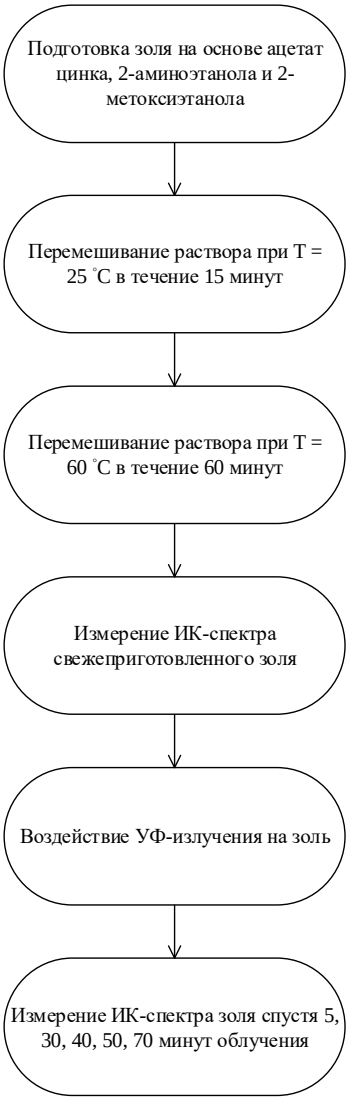
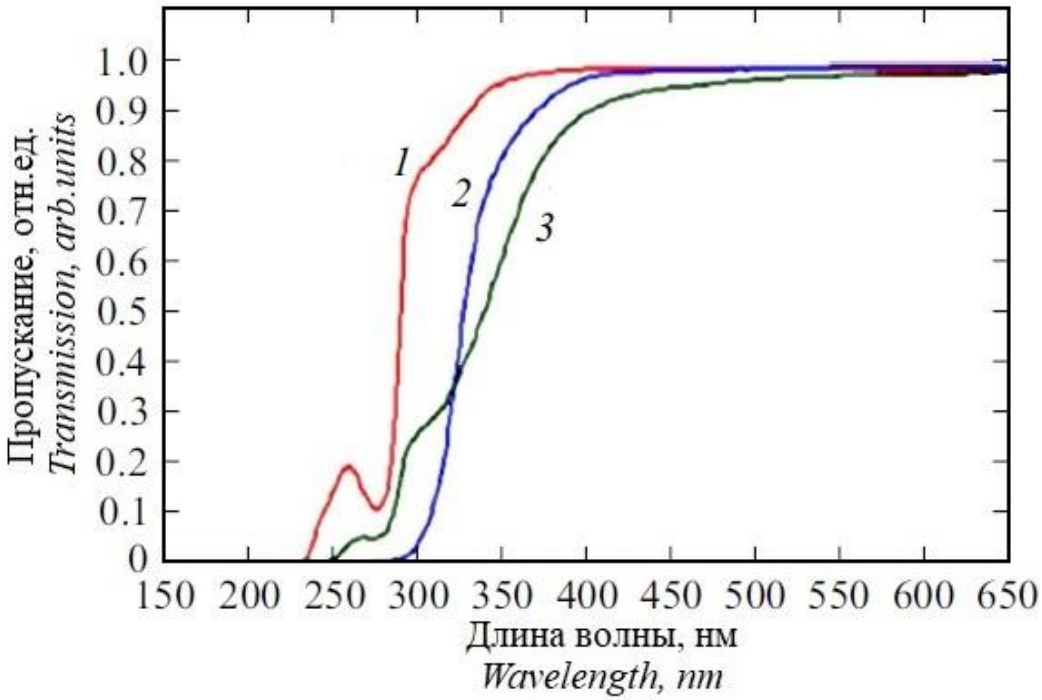


Рисунок 2.2 – Методика эксперимента

Для того чтобы понять, поглощает ли полученный золь УФ-излучения, ранее был измерен спектр пропускания данного золя. На спектре видно, что не только компоненты золя поглощают излучения, но и сам золь поглощает излучения в необходимом для дальнейшей работы диапазоне длин волн. Сам спектр поглощения изображен на рисунке 2.3 [16].

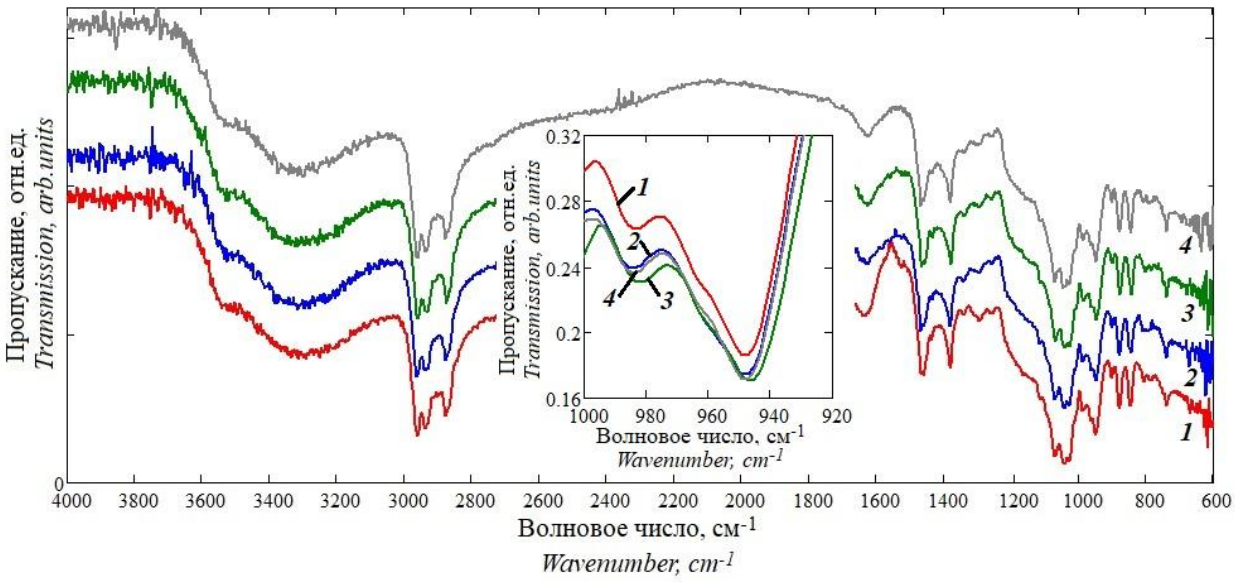


1 – 2-метоксиэтанол; 2 – 2-аминоэтанол;

3 – пленкообразующий золь ZnO

Рисунок 2.3 – Спектр поглощения

Полученные ИК-спектры спустя заданные промежутка времени времени показаны на рисунке 2.4.



1 – до облучения; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 70 мин

Рисунок 2.4 – ИК-спектры золя ZnO

Изучая ИК-спектр золя, таблицу характеристических частот в инфракрасной спектроскопии и зная химические формулы и соединения в веществах, которые применяются при подготовке золя, можно объяснить с чем связаны образование данных пиков. Полный список этих связей представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Список обнаруженных химических связей

Волновое число, $см^{-1}$	Тип колебаний
835, 890	валентные C-C, внеплоскостные N-H
940, 970	группа чувствительная к гидролизу R-COO^-, деформационные O-H
1020, 1065	валентные C-CH_3
1120	валентные C-O-C
1190	валентные C-N
1230	валентные C-O-CH_3
1335	деформационные C-O-H, валентные симметричные COO^-
1400	деформационные -CH_2-CO-
1575	валентные асимметричные COO^-
2360	атмосферный CO_2

Продолжение таблицы 2

2835	валентные симметричные CH_2
2880	валентные симметричные CH_3
2925	валентные асимметричные CH_2
3100-3600	валентные симметричные OH

Валентно симметричная OH-группа связано с наличием воды в данном растворе или же с ацетатом цинка, где присутствует гидроксильная группа. Проявления -CH_2- обусловлено наличием этих связей в 2-аминоэтаноле и в 2-метоксиэтаноле Наличие CH_3- связи может быть обусловлено наличием алканов в связи. Наличие валентной связь O-CH_3 может быть обусловлено наличием 2-метоксиэтанолом, где присутствует данная связь. C-O-H связь обусловлена наличием спиртов. Валентная C-O-C связь обусловлена наличием сложных эфиров, из которых состоит золь. Неплоские вибрации N-H связи и веерообразна NH_2 связь можно объяснить наличием аминоэтанола в золе. Зависимость поглощения от времени можно увидеть на рисунке 2.5. такая, что с увеличением времени, поглощением начинает увеличиваться, но при достижении определенного значения времени, поглощение начинает уменьшаться, что можно увидеть на картинке 2.5 на примере одного из участков ИК-спектра.

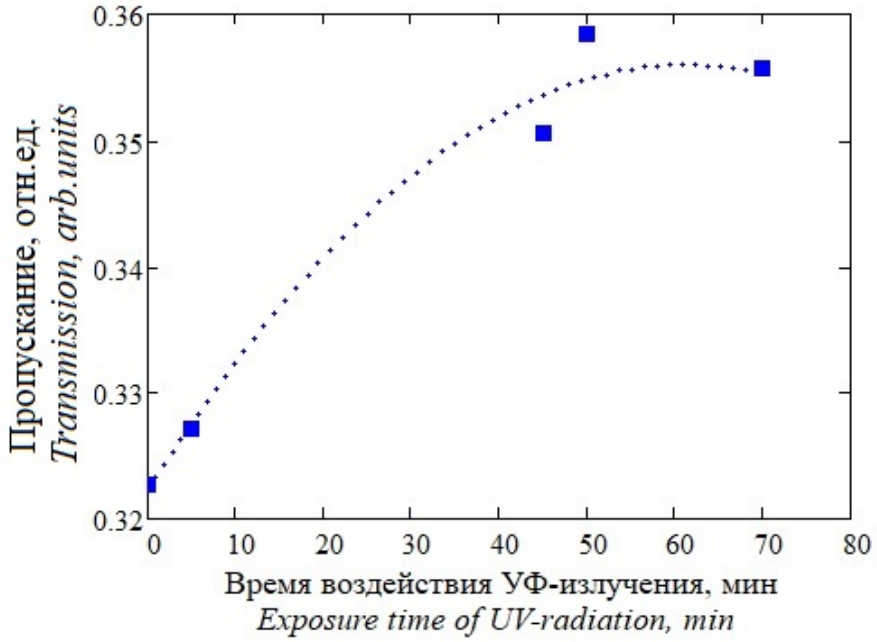


Рисунок 2.5 – Зависимость поглощения от времени УФ-излучения на примере одного из пиков в ИК-спектре золя

На рисунке 2.5, можно увидеть, что с увеличением времени, поглощением начинает увеличиваться, но при достижении определенного значения времени, поглощение начинает уменьшаться.

2.2 Спектроскопические исследования воздействия ультрафиолетового излучения на золь двухкомпонентной системы SiO_2-SnO_2

Для проведение спектроскопических исследований воздействия ультрафиолетового излучения на золь двухкомпонентной системы SiO_2-SnO_2 необходимо приготовить данный золь. Для его приготовления необходимо взять пятиводный хлорид цинка, тетраэтоксисилан и бутанол-1. Затем, полученную смесь необходимо перемешивать при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем, необходимо измерить ИК-спектр свежеприготовленного золя. Дальше полученный золь был подвержен ультрафиолетовому облучению в течение 60 минут, и спустя 5, 30 и 60 минут облучения были измерены ИК-спектры. Методика эксперимента изображена на рисунке 2.6.

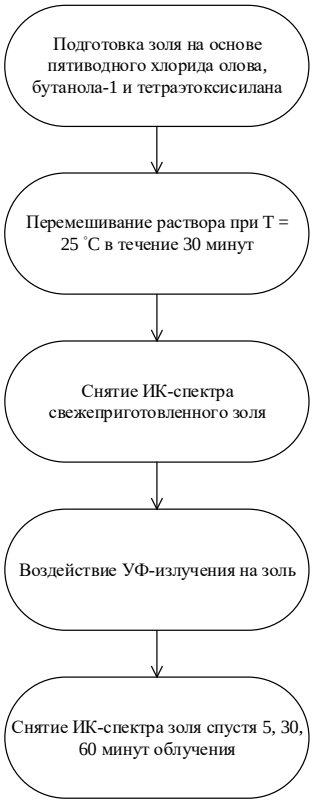
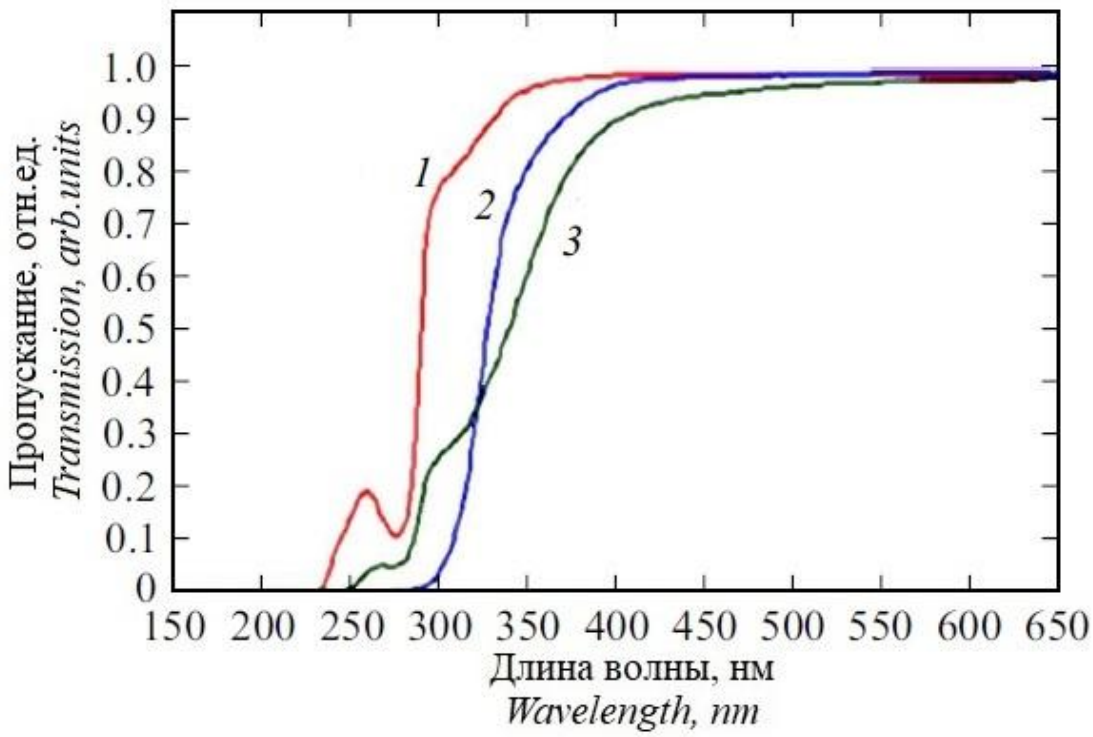


Рисунок 2.6 – Методика эксперимента

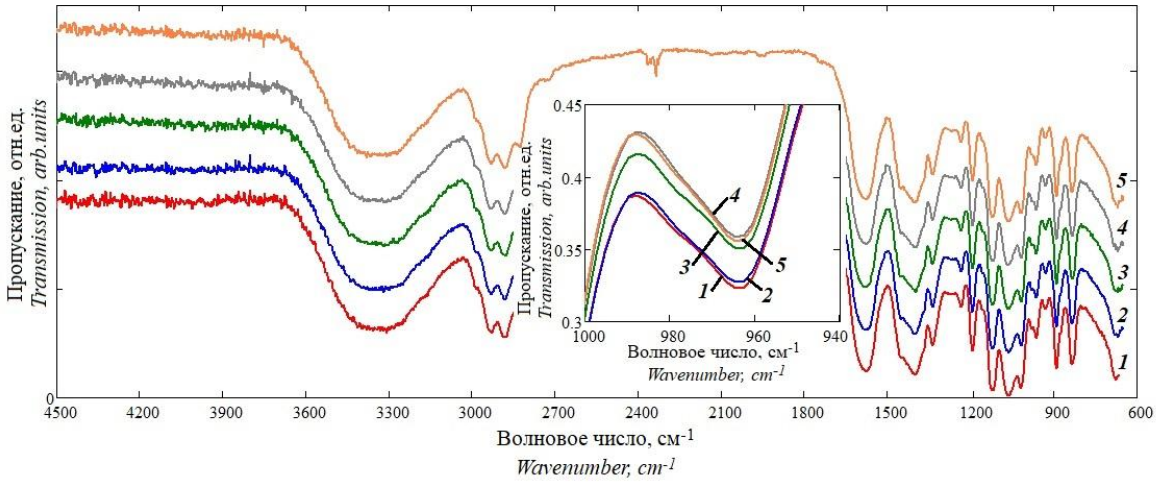
Для того чтобы понять, поглощает ли полученный золь УФ-излучения, ранее был измерен спектр пропускания данного золя. На спектре видно, что не только компоненты золя поглощают излучения, но и сам золь поглощает излучения в необходимом для дальнейшей работы диапазоне длин волн, причем даже в большем диапазоне, чем сами компоненты. Сам спектр поглощения изображен на рисунке 2.7.



1 – бутанол-1; 2 – ТЭОС; 3 – пленкообразующий зольSiO_2-SnO_2

Рисунок 2.7 – Спектр поглощения

Полученные ИК-спектры спустя заданные промежутка времени времени показаны на рисунке 2.8.



1 – до облучения; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 70 мин

Рисунок 2.8 – ИК-спектры золя комбинированного состава SiO_2-SnO_2

Изучая ИК-спектр золя, таблицу характеристических частот в инфракрасной спектроскопии и зная химические формулы и соединения в

веществах, которые применяются при подготовке золя, можно объяснить с чем связаны образование данных пиков. Полный список этих связей представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Список обнаруженных химических связей

Положение линий поглощений, $см^{-1}$	Интерпретация
670	валентные симметричные Sn-O_2
740	деформационные колебания C-O-H, O_2-Si-OH
845	валентные C-C
880	O_3-Si-OH
950	валентные симметричные Si-OH
980	валентные асимметричные Si-OH
1040	валентные симметричные Si-O-Si
1070	асимметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si

Продолжение таблицы 3

1285	деформационные R-O-H
1380	ножничные CH_3
1460	маятниковые CH_3, ножничные CH_2
1640	деформационные H-O-H
2360	атмосферный CO_2
2880	валентные симметричные CH_3, группа, чувствительная к гидролизу Si-O-C_2H_5
2935	валентные асимметричные CH_2
2960	валентные асимметричные CH_3
3100-3650	валентные симметричные OH

О качественном составе исследуемых наноструктур можно судить по наличию полос поглощения с максимумами 615, 970, 1110, 1450 $см^{-1}$. Пики поглощения 615, является характеристическими для подложек из окисленного монокристаллического кремния, а особенности при 970, 1450 $см^{-1}$ соответствуют наноструктуре, образовавшейся на их поверхности. Интенсивные колебания в области 1110 $см^{-1}$ присущи как подложке, так и наноструктурам состава $SiO_2{-}SnO_2$. Причем видно, что максимум 615 $см^{-1}$ с

увеличением времени воздействия УФ-излучения начинает пропадать и при 60 минутах пропадает почти полностью. Также, можно увидеть слабую полосу поглощения с максимумом 1450 $см^{-1}$, которая характеризует я валентные асимметричные колебания связей Si−O−Sn. Данные колебания связаны с тем, что происходит встраивание кластеров SnO_2 в матрицу [17].

Зависимость поглощения от времени можно увидеть на рисунке 2.7. такая, что с увеличением времени, поглощением начинает увеличиваться, но при достижении определенного значения времени, поглощение начинает уменьшаться, что можно увидеть на картинке 2.7 на примере одного из участков ИК-спектра.

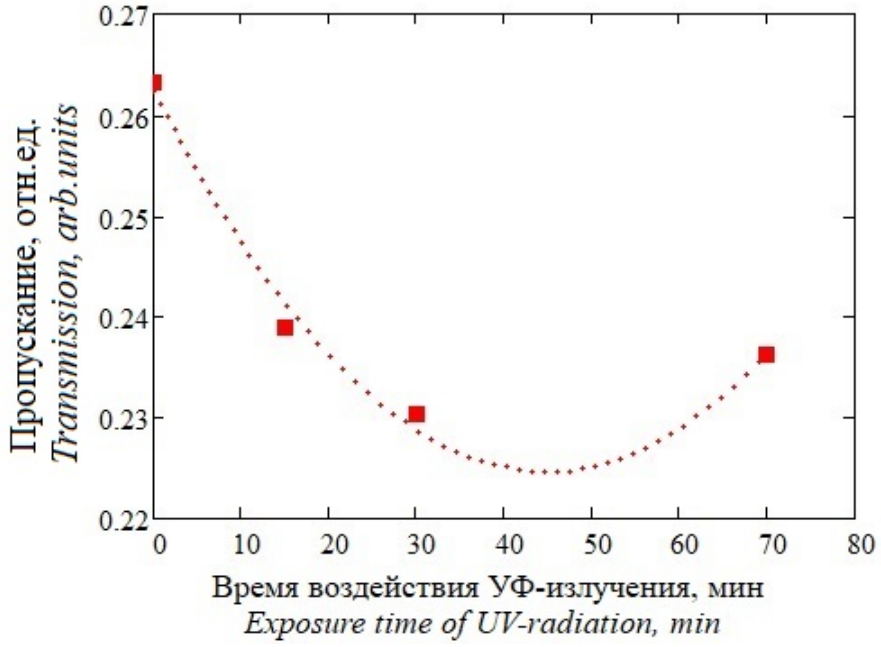


Рисунок 2.8 – Зависимость поглощения от времени УФ-излучения на примере одного из пиков в ИК-спектре золя

На рисунке 2.8 можно увидеть, что с увеличением времени, поглощением начинает увеличиваться, но при достижении определенного значения времени, поглощение начинает уменьшаться.

2.3 Иерархическая самосборка нано- и микроструктур оксида цинка в комбинированных золь-гель системах

Целью настоящей работы является разработка новых методов и подходов наноструктурной инженерии, обеспечивающих формирование

нано- и микроструктур оксида цинка в процессе иерархической самосборки. Для достижения указанной цели впервые предлагается использовать комбинированные золь-гель системы, полученные смешением и золей с разным временем созревания.

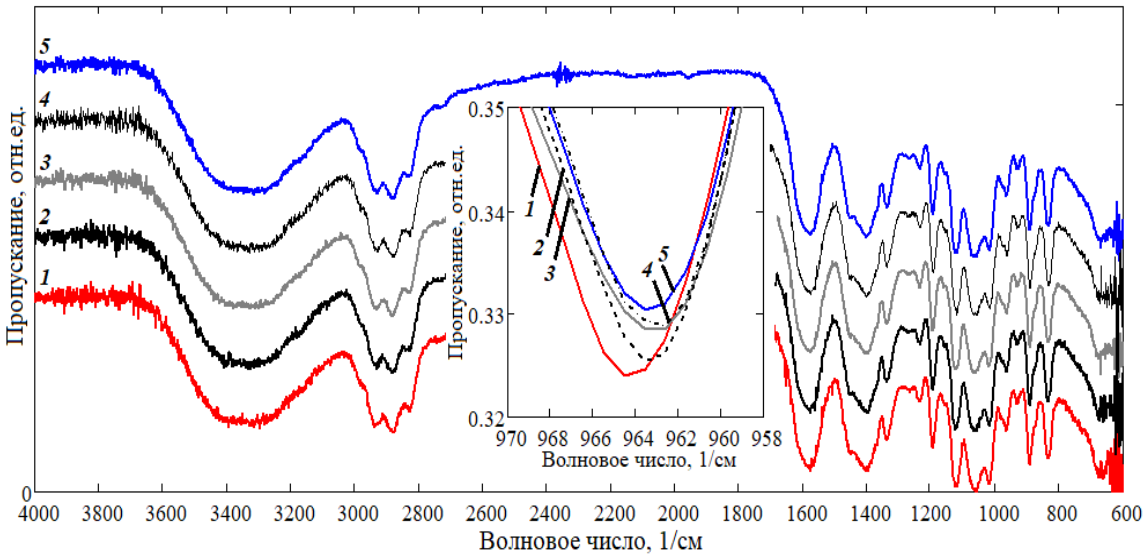
Пленкообразующие золи готовили в рамках модифицированной методики золь-гель технологии. В качестве прекурсоров для синтеза золя использовался 2-аминоэтанол, 2-метоксиэтанол и дигидрат ацетата цинка. Прекурсоры смешивали в круглодонной колбе и на первом этапе перемешивали в течение 15 минут при температуре 25 $^{\circ}$C с помощью магнитной мешалки, а на втором этапе подогревали до 60 $^{\circ}$C в течение 60 минут. Готовили пленкообразующие золи со временем созревания 1 ч и 24 ч соответственно. Объёмное соотношение $CH_3OCH_2CH_2OH$:$H_2NCH_2CH_2OH$ составляло 20:3,2 масса ацетата цинка составляла 10 г и ее выбирали, с одной стороны, исходя из его полного растворения, а с другой стороны, с учетом спектроскопических исследований, включая возможность наблюдения характеристических колебательных мод, отвечающих самосборке нано- и микроструктур оксида цинка. Непосредственно перед проведением спектроскопических исследований готовили комбинированные золь-гель системы путем смешения золей со временем созревания 1 ч и 24 ч, исходя из объёмного соотношения 2:1, 1:1 и 1:2.

Для верификации спектроскопических данных по иерархической самосборке нано- и микроструктур оксида цинка в комбинированных золь-гель системах проводили их качественное сопоставление с экспериментальными данными растровой электронной микроскопии. Образцы для исследования готовили путем нанесения пленкообразующих золей на подложки из окисленного монокристаллического кремния КЭФ (100) размером 10 х 10 мм методом центрифугирования (при скорости 4000 об/мин), с последующим отжигом в воздушной атмосфере (в течение 30 мин при температуре 550 °C).

Спектры оптического пропускания пленкообразующих золей с различным временем созревания измеряли на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия), при этом кварцевые кюветы и дистиллированную воду использовали в качестве образца сравнения. Качественный состав пленкообразующих золей, а также процессы иерархической самосборки нано- и микроструктур оксида пинка в комбинированных золь-гель наносистемах исследовали методом ИК-спектроскопии. Измерения проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО “Инфраспек”, Россия) в рамках метода многократного нарушения полного внутреннего отражения с использованием кюветы МНПВО36 из ZnSe. Следует отметить, что использование селенила цинка в качестве материала кюветы ограничивает спектральный диапазон измерений в длинноволновой области, в результате чего в диапазоне 620...4500 $см^{-1}$ не представляется возможным наблюдение характеристической колебательной моды ZnO, которая, как известно из литературных источников, имеет максимум поглощения вблизи 470 $см^{-1}$

Исследование морфологии поверхности образцов, полученных на основе комбинированных золь-гель систем, проводилось с помощью растрового электронного микроскопа *VEGA*3 *SBH*.

На первом этапе исследований была проведена оценка качественного состава комбинированных золь-гель систем в рамках метода ИК-спектроскопии. На рисунке 2.9 представлены ИК-спектры пленкообразующих золей со временем созревания 1 ч и 24 ч соответственно, а также ИК-спектры золей, полученных путем смешения образцов данных образцов в соотношении 2:1, 1:1 и 1:2 соответственно.



1 – 1 ч; 2 – 24 ч; 3 – 2:1; 4 – 1:1; 5 – 1:2

Рисунок 2.9 ИК-спектр пленкообразующих золей

Анализ показывает, что смешение плекообразующих золей с различным временем созревания не приводит к возникновению новых характеристических колебательных мод, наблюдается только незначительное смещение отдельных максимумов поглощения. Это позволяет сделать вывод, что новые химические связи не образуются и не происходит заметного изменения качественного состава золей. Результаты анализа характеристических пиков и полос поглощения в комбинированных золь-гель системах обобщены в таблице 4.

Таблица 4 – Интерпретация ИК-спектров пропускания комбинированных золь-гель систем.

Положение линий поглощений, $см^{-1}$	Интерпретация
835, 890	Валентные C-C, внеплоскостные N-H
940, 964	Группа, чувствительная к гидролизу R-COO^-, деформационные O-H
1020, 1065	Валентные C-CH_3
1120	Валентные C-O-C
1190	Валентные C-N
1230	Валентные C-O-CH_3
1335	Деформационные C-O-H, валентные симметричные COO^-
1400	Деформационные –CH_2-CO^-
1575	Валентные асимметричные COO^-
2360	Атмосферный CO_2
2835	Валентные симметричные CH_2
2880	Валентные симметричные CH_3
2935	Валентные асимметричные CH_2
3100-3600	Валентные симметричные OH

Интерпретация ИК-спектров показывает, что в целом для анализируемых золь-гель систем характерны пики и полосы поглощения, отвечающие компонентам пленкообразующих золей, а также продуктам их взаимодействия. В качестве таких продуктов взаимодействия, являющихся следствием реакции гидролитической поликонденсации, выступают кластеры оксида цинка. Полученные спектроскопические данные достоверно согласуются с результатами ранних работ, что позволяет при анализе комбинированных золь-гель систем использовать концептуально близкие

модельные представления. В том числе, можно полагать, что в процессе самосборки и самоорганизации формируются кластеры, имеющие фрактальные природу, размер которых увеличивается с ростом времени созревания плёнкообразующих золей.

Для рассматриваемых комбинированных золь-гель систем выделить колебательную моду, отвечающую непосредственно процессу самосборки затруднительно, так как процесс гидролитической поликонденсации имеет сложный последовательно-параллельный характер, и, кроме того, формируемые кластеры в зависимости от условий синтеза могут иметь различное химическое строение. С учетом ранних исследований, а также согласно анализу представленных ИК-спектров пропускания, можно показать, что одним из наиболее информативных является пик поглощения с максимум 964 $см^{-1}$. Указанная колебательная мода соответствует $R\text{-}COO^-$ группе ацетата цинка и отвечает процессу гидролиза дигидрата ацетата цинка. Также возможно использование пика поглощения при 470 $см^{-1}$, отвечающего колебаниям Zn-O связей, и пика при 2935 $см^{-1}$, соответствующего валентным асимметричным колебаниям CH_2-группы. Однако первый их указанных пиков имеет слабую интенсивность и в данном случае лежит вне доступного для измерения спектрального диапазона, а второй из пиков мало информативен в сравнении с колебательной модой при 964 $см^{-1}$.

На рисунке 2.10 представлена диаграмма, иллюстрирующая взаимосвязь коэффициента пропускания ИК-излучения через комбинированные золь-гель системы и времени созревания, а также объёмного соотношения смешиваемых золей.

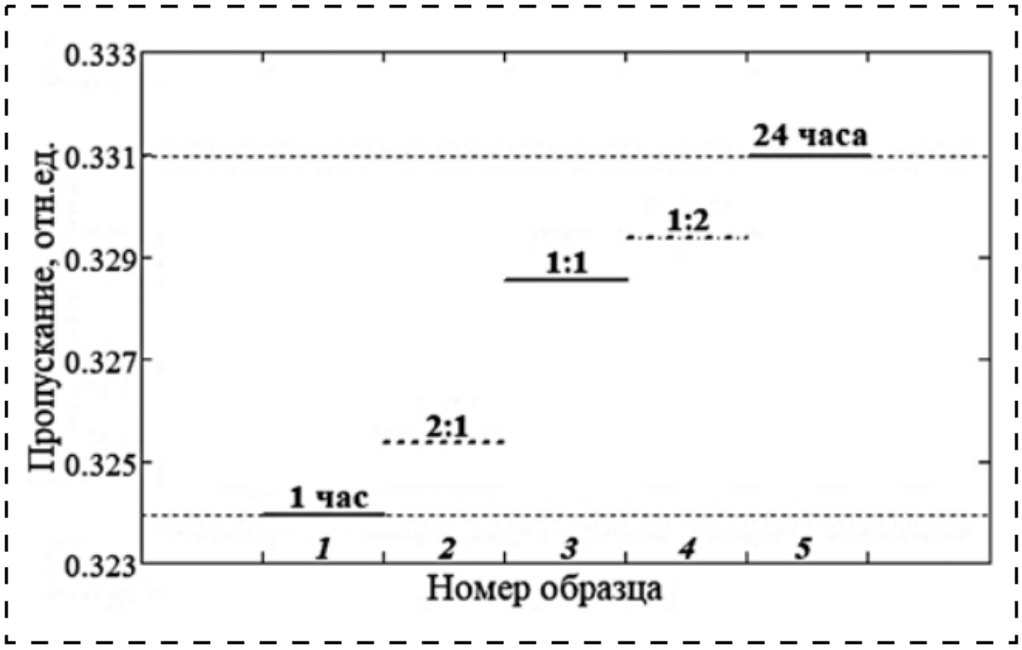
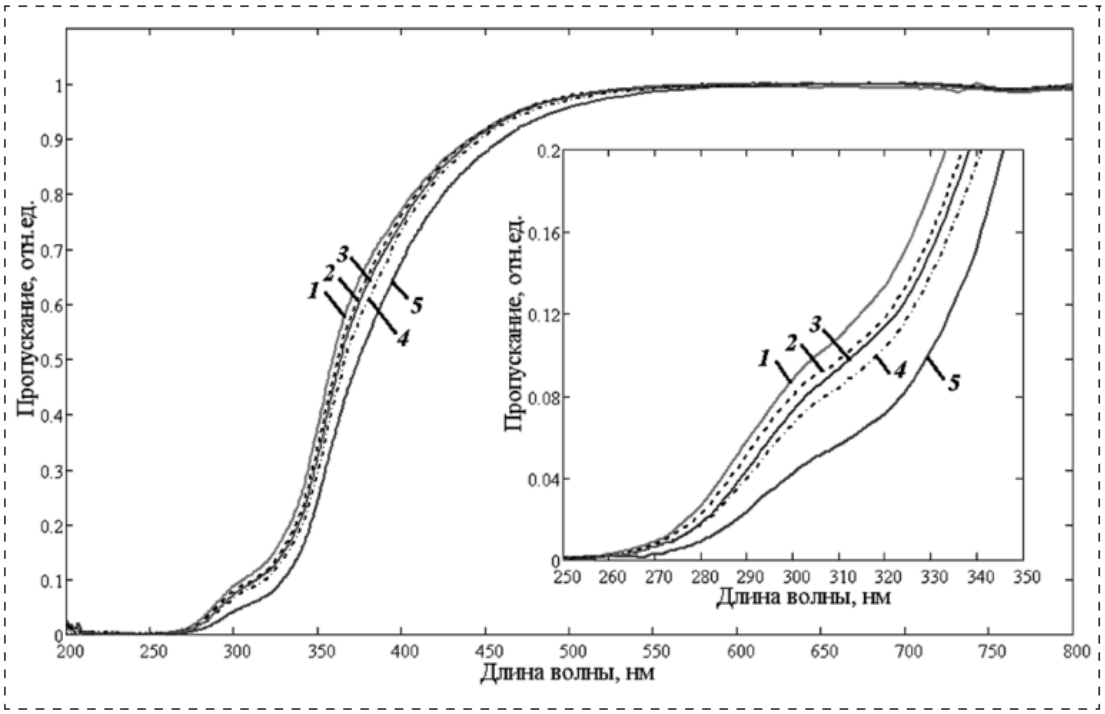


Рисунок 2.10 – Иллюстративная диаграмма коэффициента пропускания ИК-излучения через комбинированные золь-гель системы для колебательной моды, отвечающей процессу самосборки

Анализ представленной на рисунке 2.10 диаграммы показывает, что для рассматриваемых комбинированных золь-гель систем рост времени созревания приводит к увеличению коэффициента пропускания от 0,324 до 0,331 для 1 ч и 24 ч соответственно. С учетом того, что рассматриваемая колебательная мода отвечает процессу гидролиза дигидрата ацетата цинка, данный факт можно связать с укреплением фрактальных кластеров в процессе самосборки. Для пленкообразующих золей, полученных смешиванием золей со временем созревания 1 ч и 24 ч в объёмном соотношении 1:1 характерно значение коэффициента пропускания ≈0,329, что близко к среднему значению пропускания ≈0,328 оригинальных образцов. В свою очередь, для комбинированных золь-гель систем с объёмным соотношением 2:1, т.е. полученных смешением двух объёмов золей со временем созревания 1 ч и одного объёма со временем созревания 24 ч, рассматриваемое значение составляет 0,325 и на иллюстративной диаграмме располагается вблизи к тому пленкообразующему золю,

пропорция которого больше. Для образца с объёмным соотношением 1:2 значение коэффициента пропускания составляет ≈ 0,330 и находится в корреляции с образцом, у которого время созревания 24 ч. По всей видимости, смешение золей с разным временем созревания, для каждого из которых характерно свое собственное распределение фрактальных кластеров по размеру, приводит к новому типу распределения, который зависит от объёмного соотношения.

Для подтверждения данной идеи на втором этапе исследования получены спектры пропускания излучения через комбинированные золь-гель системы в видимом и УФ диапазоне длин волн, что представлено на рисунке 2.11.



1 – 1 ч; 2 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 2:1;
3 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:1; 4 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:2; 5 – 24 ч

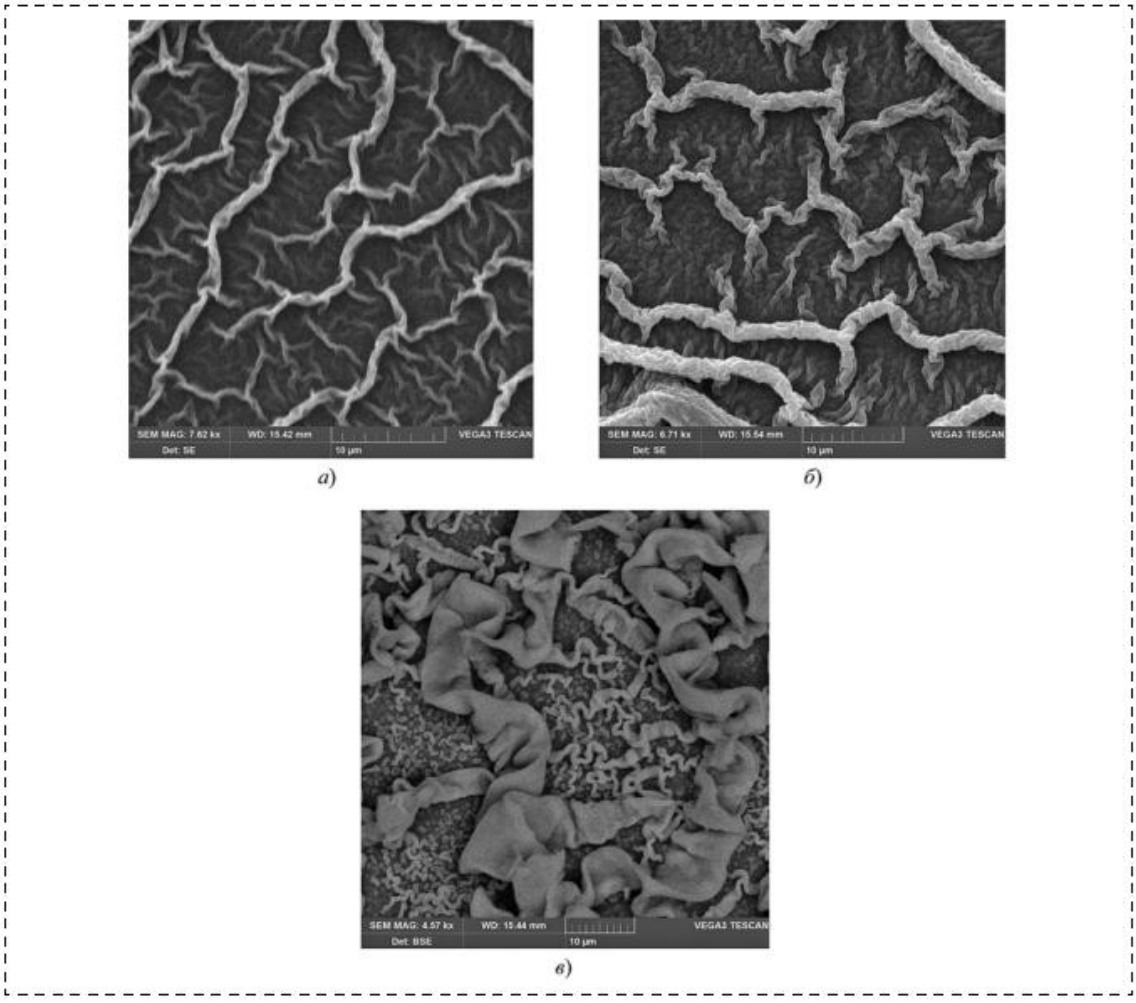
Рисунок 2.11 – Оптические спектры пропускания комбинированных золь-гель систем с различным временем созревания

Анализ представленных на рисунке 3 спектров показывает, что все рассматриваемые золь-гель системы обладают высоким поглощением в спектральном диапазоне до 260 нм и близким к 100% пропусканию при длинах волн более 550 нм. В ранних исследованиях установлено, что поглощение излучения пленкообразующим золем ZnO представляет собой интегральный вклад от его компонентов, при этом не наблюдается дополнительных особенностей вне УФ области спектра. Наибольшее пропускание излучения образцом №1 во всем рассматриваемом спектральном диапазоне 200..800 нм позволяет предположить, что для пленкообразующего золя со временем созревания 1 ч формируемые фрактальные кластеры имеют наименьший размер. Данное предположение находится в полном соответствии с результатами анализа экспериментальных данных ИК-спектроскопии. Для образца №5 со временем созревания золя 24 ч характерно наименьшее из всех образцов пропускание излучения в видимом и УФ диапазоне, что может быть объяснено увеличением вклада от рассеяния излучения на более крупных кластерах оксида цинка. Вариация рассеяния излучения на частицах различного размера, формируемых из золей с отличающимся временем созревания, находит подтверждение в литературных данных. Например, в работе установлено, что коэффициент преломления варьируется для пленочных образцов ZnO от 1,85 на основе свежеприготовленных золей до 1,93 на основе золей со временем созревания 36 ч.

Для образцов №2, 3 и 4 с объёмным соотношением 2:1, 1:1 и 1:2 спектры оптического пропускания следует тенденции, аналогичной выявленной в ИК-спектрах. Так для образца №3, полученного смешением золей со временем созревания 1 ч и 24 ч в равных объёмах, характерны значения коэффициента пропускания, являющиеся промежуточными к спектрам образцов № 1 и 5. В свою очередь, для образцов с объёмным соотношением 2:1 и 1:2, кривая пропускания находится вблизи кривых, соответствующих минимальному и максимальному времени созревания.

Данный факт является еще одним убедительным доказательством, что смешение золей с разным временем созревания приводит к новому типу распределения размеров фрактальных кластеров.

В рамках заключительного этапа исследований результаты спектроскопических измерений были дополнительно верифицированы с использованием экспериментальных данных растровой электронной микроскопии. На рисунке 2.12 представлены РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок оксида цинка, полученных на основе комбинированных золь-гель систем.



а – 1 ч; б – 24 ч; в – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:1

Рисунок 2.12 – РЭМ-изображения морфологии поверхности пленок оксида цинка, полученных на основе золь-гель систем с различным временем созревания

Анализ полученных данных показывает, что пленки оксида цинка, синтезированные на основе золей со временем созревания 1 ч и 24 ч, имеют иерархическую структуру, основу которой составляют переплетенные ветви ZnO, размер которых составляет 0,3..1,5 мкм для образца №1 и 1..5 мкм для образца №5. Это позволяет однозначно говорить, что наблюдается тенденция по укрупнению ветвей с ростом времени созревания. Смешение пленкообразующих золей в объёмном соотношении 1:1 приводит к новому типу морфологии поверхности пленок оксида цинка, которая имеет дополнительные уровни пространственной иерархии. По данным рисунка 4, в однозначно идентифицируется уровень наноструктур оксида цинка, образованный ветвями ZnO, размер которых составляет 0,3..1 мкм, и уровень микроструктур, основу которых составляют ветвистые структуры размером 3 мкм и более. Механизм формирования такого рода структур не до конца ясен, однако, по всей видимости, новый тип распределения размеров фрактальных кластеров в пленкообразующем золе играет одну из ключевых ролей. Следует отметить, что такого рода структуры, полученные на основе комбинированных золь-гель систем, полностью отвечают задачам наноструктурной инженерии и могут быть использованы для создания твердотельных приборов с улучшенными характеристиками, включая высокочувствительные и быстродействующие газовые сенсоры.

3 Организация рабочего места ученого

Ученые в лаборатории во время проведения экспериментов сталкиваются с воздействием таких физических опасных и вредных производственных факторов, как повышенный уровень шума, повышенная температура внешней среды, повышенная токсичность исследуемых веществ, отсутствие или недостаток естественного света, недостаточная освещенность рабочей зоны, электрический ток, статическое электричество и другие.

Размер помещения, в котором проводится эксперимент, должен количеству учёных и размещаемому в них комплексу технических средств. В них предусматривают соответствующие параметры температуры, чистоты воздуха, освещение, обеспечивается изоляция от шумов и так далее. Для обеспечения нормальных условий труда санитарные нормы устанавливают на одного работающего: объем помещения не менее 19.5 $м^3$; площадь помещения, выгороженного стенами или глухими перегородками не менее 6 $м^2$. В местах хранения химических веществ и выполнения работы с ними должны быть вывешены знаки безопасности с поясняющими надписями. Также, помещение должно быть оборудовано устройствами для промывания глаз и кожного покрова тела. Устройства должны содержаться в чистоте, иметь установку для ополаскивания стаканов и сливные раковины. Важную роль играет планировка рабочего места, которая должна удовлетворять требованиям удобства выполнения работ, экономии энергии и времени оператора, рационального использования производственных площадей и удобства обслуживания устройств ЭВМ, соблюдение правил охраны труда.

Комната, в которой находится рабочее место ученого, является технической лабораторией: потолок белого цвета, стены окрашены светло-бежевый краской, пол покрыт линолеумом цвета дерева.

Рабочее место ученого-исследователя оборудовано на прямоугольном столе, на котором находится вся необходимая для его работы и исследований аппаратура и принадлежности: компьютер, включающий в свой состав системный блок, жидкокристаллический дисплей, клавиатуру и мышь, а

также техническая литература. Для проведения экспериментов также необходим прямоугольный стол и шкафчики для хранения химический веществ.

Весь рабочий день, ученый проводит в лаборатории, причем некоторую её часть для приготовления исследуемого вещества, другую – за дисплеем ЭВМ при изучении полученного вещества и обработке результатов эксперимента. Поэтому для сохранения нормального функционального и теплового состояния организма человека без напряжения реакций терморегуляции, создания теплового комфорта и повышения уровня работоспособности необходимо поддерживать оптимальные микроклиматические условия. В соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 оптимальное значение температуры воздуха на рабочем месте должно быть в диапазоне 18-20°С; относительной влажности не более 60%. Повышенная или пониженная температура, наличие пыли, шум и др. неблагоприятные факторы в совокупности могут привести к быстрой утомляемости, снижению производительности труда, а в случае длительного воздействия на человека могут послужить причиной профессиональных заболеваний.

При работе с химическими веществами могут возникнуть следующие опасные и вредные последствия:

- химический ожог глаз при попадании веществ на глаза;
- отравление ингаляционным путём;
- химические ожоги при попадании на кожу человека;
- раздражение дыхательных путей;
- отрицательное влияние на способность к деторождению или на не родившегося ребёнка.
- головокружение;
- покраснение, зуд кожи.

Для того чтобы ограничить негативные последствия на организм, необходимо использовать средства индивидуальной защиты, а именно маски-

респираторы для избегания попадания веществ в дыхательные пути, лабораторные халаты для избегания попадания веществ на кожу человека, защитные очки для избегания попадания веществ на глаза человека. Также, помещение должно хорошо проветриваться.

При работе с ЭВМ могут возникнуть следующие опасные и вредные производственные факторы:

- опасный уровень напряжения, которое может быть на корпусе ЭВМ и вызвать поражение человека электрическим током, при одновременном прикосновении к корпусу ЭВМ и заземленным металлическим конструкциям здания;

- повышенный уровень шума;

- отсутствие или недостаток естественного света;

- повышенная яркость света;

- пониженная контрастность.

Электробезопасность в помещении обеспечивается в соответствии с ГОСТ 12.1.030.-81 техническими способами и средствами защиты, а так же организационными и техническими мероприятиями.

К числу неблагоприятных факторов внешней среды при работе инженера-проектировщика следует отнести электромагнитные поля, возникающие вокруг видеодисплеев и даже внутри электропроводки. Электромагнитные поля, характеризующиеся напряженностью электрических и магнитных полей, наиболее вредны для организма человека.

Согласно ГОСТ 12.1.045- 84 напряженность электромагнитных полей на рабочих местах не должна превышать:

1) по электрической составляющей: в диапазоне частот 60 кГц – 3 МГц – 50. В/м; 3 – 30 МГц – 20 В/м; 30 – 50 МГц – 10 В/м; 50 – 300 МГц – 5 В/м;

2) по магнитной составляющей: в диапазоне частот 60 кГц – 1, 5 МГц – 5 А/м; 30 МГц – 50 МГц – 0, 3 А/м.

Предельно допустимая плотность потока энергии электромагнитных полей в диапазоне частот 300 МГц – 300 ГГц и время пребывания на рабочих

местах и в местах возможного нахождения персонала, связанного профессионально с воздействием полей (кроме случаев облучения от вращающихся и сканирующих антенн), взаимосвязаны следующим образом: пребывание в течение рабочего дня – до 0, 1 Вт/м^2; пребывание не более 2ч – 0,1 – 1 Вт/м^2, в остальное рабочее время плотность потока энергии не должна превышать 0,1 Вт/м^2; пребывание не более 20 мин – 1 – 10 Вт/м^2 при условии пользования защитными очками. В остальное рабочее время плотность потока энергии не должна превышать 0,1 Вт/м^2.

Напряженность электрического поля промышленной частоты (50 Гц) в электроустановках напряжением 400 кВ и выше для персонала, систематически (в течение каждого рабочего дня) обслуживающего их, не должна превышать при пребывании человека в электрическом поле: без ограничения времени—до 5 кВ/м; не более 180 мин в течение одних суток 5 – 10 кВ/м; не более 90 мин в течение одних суток 10 – 15 кВ/м; не более 10 мин. в течение одних суток 15 – 30 кВ/м; не более 5 мин в течение суток 20-25 кВ/м. Остальное время суток человек должен находиться в местах, где напряженность электрического поля не превышает предельно-допустимые нормы.

Если облучение превышает указанные предельно допустимые уровни, то необходимо применять защитные средства.

Защита от опасного воздействия электромагнитного облучения осуществляется рядом способов, основными из которых являются: уменьшение излучения непосредственно от самого источника, экранирование источника излучения, экранирование рабочего места, поглощение электромагнитной энергии, применение индивидуальных средств защиты, организационные меры защиты.

Для реализации этих способов применяются: экраны, поглотительные материалы, аттенюаторы, эквивалентные нагрузки и индивидуальные средства. Экраны предназначены для ослабления электромагнитного поля в направлении распространения волн. Степень

ослабления зависит от конструкции экрана и параметров излучения. Существенное влияние на эффективность защиты оказывает также материал, из которого изготовлен экран. Толщину экрана, обеспечивающую необходимое ослабление, можно рассчитать. Однако расчетная толщина экрана обычно мала, поэтому она выбирается из конструктивных соображений. При мощных источниках излучения, особенно при длинных волнах, толщина экрана может быть принята расчетной. Толщина экрана в основном определяется частотой и мощностью излучения и мало зависит от применяемого металла.

Техническая лаборатория оснащена компьютерами с жидкокристаллическими мониторами с частотой обновления экрана 75 Гц, которые удовлетворяют требованиям стандарта ТСО-99, т.е. обладает пониженным уровнем электромагнитного излучения, кроме того соблюдается режим труда и отдыха.

На основе всего выше изложенного можно сделать вывод о том, что микроклимат, шум и освещенность удовлетворяют необходимым требованиям нормативных документов для помещений данного типа. Помещение, в котором проводились работы, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током и все приборы питаются от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с глухозаземленной нейтралью. Рабочее место ученого оснащено компьютером с жидкокристаллическими монитором, обладающим пониженным уровнем электромагнитного излучения. Также в соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 приняты меры противопожарной безопасности: рубильники прямого доступа для быстрого отключения установки от сети; огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10; оборудованы запасные выходы для быстрой эвакуации в случае пожара. Также обеспечена химическая безопасность при проведении экспериментов с химическими веществами, которые могут негативно влиять на здоровье организма человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной выпускной квалификационной работы проанализированы научные статьи из мировых научных журналов, связанные со стабилизацией пленкообразующих золей, а также его активацией.Описана роль 2-аминоэтанола на стабильность золь-геля оксида цинка. Было доказано, что деградация золя обусловлена реакцией 2-аминоэтанола с атмосферным углекислым газом, и что реакционная способность 2-аминоэтанола увеличивается, когда он растворяется в 2-метоксиэтаноле и даже в самом золе. Объясняется это с помощью моделирования теории функционала плотности, зависящей от времени. Также, эксперименты показали, что на реакционную способность с углекислым газом немаловажную роль играет освещение. В добавок, расчёты показывают, что мономеры имеют объединяться в димеры, которые более светочувствительны и реакционноспособны, чем мономер.

Изучены исследования фотохимической конверсии геля оксида цинка под воздействием вакуумного УФ-излучения. Сделан вывод, что фотохимическая конверсия сухого гуля путем центрифугирования растворов безводного ацетата цинка с 2-метоксиэтанолом с последующим облучением ультрафиолетом, привела к получению тонких пленок оксида цинка с фотолюминесценцией от фиолетового до сине-зеленого цвета. Сам полученный цвет зависит от времени воздействия УФ-излучения на тонкую плёнку. Было обнаружено, что наблюдаемая фотолюминесценция возникает в поверхностном комплексе остаточной органики, окружающей ядро нанокристаллов ZnO. Перестраиваемая по цвету фотолюминесценция, основанная на этом уникальном механизме, оказывается одновременно эффективной и стабильной, что позволяет потенциально применять ее в гибких тонкопленочных оптоэлектронных устройствах.

Описано влияние гамма-излучения на наноструктуре гексагонального триоксида молибдена. Показано, что при 40 кГр спектры диффузного отражения увеличиваются, а при дальнейшем увеличении дозы поглощения

80 кГр и 120 кГр коэффициент отражения постепенно уменьшается. Установлено, что происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны с увеличением поглощенной дозы, что указывает на образование кристаллических дефектов, т.е. беспорядка или вакансий в наночастицах *h*-MoO_3. При взаимодействии гамма-излучения с веществом часть атомов в наночастице может удаляться, вызывая точечный дефект. Этот кристаллический дефект создает локализованные состояния в запрещенной зоне, таким образом, уровень Ферми смещается в сторону зоны проводимости, и это состояние действует как центр рекомбинации.

Изучено влияние ультразвука на оксид цинка. Показано, что эффективность поглощения изменяется при изменении мощности и времени ультразвукового облучения. Более того, в ультразвуковых образцах активность наночастиц в видимой области увеличивается из-за меньшего размера частиц и более высокой энергетической поверхности. Структура наночастиц становилась более однородной, а агрегация наночастиц и размеры частиц уменьшались с увеличением мощности и времени ультразвукового облучения.

Были разработаны методики и подходы фотоактивационного управления самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах, проведен эксперимент, целью которого было изучение влияния УФ-излучения на золи различного состава. По полученным спектрограммам видна тенденция уменьшения интенсивности поглощения облучения при увеличении времени до определённого момента, затем происходит увеличение интенсивности в случае для золя оксида цинка. В случае же золя комбинированного состава видно противоположную ситуацию. С увеличением времени облучения происходит увеличение интенсивности поглощения, а после преодоления определённого момента времени происходит уменьшение интенсивности поглощения.

Были развиты новые методы и подходы наноструктурной инженерии, связанные с получением микро- и наноструктур оксида цинка в

комбинированных золь-гель системах. На основе экспериментальных данных ИК-спектроскопии и оптической спектрофотометрии показано, что смешение пленкообразующих золей с различным временем созревания приводит к формированию золь-гель систем с новым типом распределения фрактальных кластеров по размеру, которое зависит от объёмных соотношений исходных золей. Модельные представления о самосборке верифицированы экспериментальными данными растровой электронной микроскопии, демонстрирующими формирование нового типа морфологии поверхности пленок ZnO с множеством уровней пространственной иерархии. Достижение такой морфологии, вероятно, возможно только за счет контроля самосборки и самоорганизации на микроуровне, в то время как макроуровневые воздействия вносят меньший вклад в процесс иерархической самосборки микро- и наноструктур оксида цинка.

СПИСОКИСПОЛЬЗОВАННЫХИСТОЧНИКОВ

1. *Kim, J. H.; Han, C. Y.; Lee, K. H.; An, K. S.; Song, W.; Kim, J.; Oh, M. S.; Do, Y. R.; Yang, H. Performance improvement of quantum dot-light-emitting diodes enabled by an alloyed* ZnMgO *nanoparticle electron transport layer // Chem. Mater.*– 2015. – *№* 27. – 197−204.

2. *Vallejos, S.; Gràcia, I.; Figueras, E.; Pizurova, N.; Hubálek, J.; Cané, C.* ZnO-*Based Gas Microsensors Sensitive to* CO *at Room Temperature by Photoactivation // Procedia Eng.* – 2016 – *№*168 – 415−418.

3. *Comparison between deep level defects in GaAs induced by gamma, 1 MeV electron, and neutron irradiation //Journal of Applied Physics*, 1995, *№*78, 3686 – 3690

4. *T.V.L Thejaswini, D. Prabhakaran, M.Akhila Maheswari, Ultrasound assisted synthesis of nano-rod embedded petal designed α-Bi2O3-ZnO nanoparticles and their ultra-responsive visible light induced photocatalytic properties // J. Photochem. Photobiol. A*, 2017, *№* 335, 217–229.5. *Vajargah, P. H.; Abdizadeh, H.; Ebrahimifard, R.; Golobostanfard, M. R. Sol−Gel Derived* ZnO *Thin Films: Effect of Amino-Additives. // Appl. Surf. Sci*. – 2013. – *№*285, 732−743.

6. *Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev* – 2005. – №105. 2999 – 3094.

7. *Gómez-Núñez A., Alonso-Gil S., López C., Roura P., Vilà A. Role of Ethanolamine on the Stability of a Sol–Gel* ZnO *Ink // J. Phys. Chem. C* – 2017. – *№*121 – 23839–23846

8. *Gómez-Núñez, A.; Roura, P.; López, C.; Vilà, A. Comparison of the thermal decomposition processes of several aminoalcohol-based* ZnO *inks with one containing ethanolamine // Appl. Surf. Sci*. – 2016. – *№*381. – 48−53.

9. *Zhang, T.; Zhang, Z. Computational study of* CO_2 *absorption in aqueous and non-aqueous solutions using MEA // Energy Procedia* – 2014 – *№*63 – 1347−1353.

10. *Kim, C. J.; Palmer, A. M.; Milliman, G. E. Absorption of carbon monoxide into aqueous solutions of potassium carbonate, methyl-diethanolamine, and diethylethanolamine. // Ind. Eng. Chem. Res.* – 1988. – *№*27. – 324−328.

11. *Lina Sun, Kyota Uda, Tsukasa Yoshida, Yoshiyuki Suzuri. Photochemical Conversion of Ethanolamine-*Zn^{2+} *Complex Gel under Vacuum Ultraviolet Irradiation Associated with Color-Tunable Photoluminescence // J. Phys. Chem.* – 2021. – *№*125. – 5417–5424

12. *Kong, Y. C.; Yu, D. P.; Zhang, B.; Fang, W.; Feng, S. Q. Ultraviolet-emitting* ZnO *nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. // Appl. Phys. Lett.* – 2001. – *№*78. – 407−409.

13. *Soliman, A. I. A.; Wu, C. W.; Utsunomiya, T.; Ichii, T.; Sugimura, H. Room temperature direct patterning of nanocrystalline zinc oxide on flexible polymer substrates through vacuum ultraviolet light irradiation. // Thin Solid Films* – 2020. – *№*709. – 138–166.

14. *Mar, L. G.; Timbrell, P. Y.; Lamb, R. N. An XPS study of zinc oxide thin film growth on copper using zinc acetate as a precursor. // Thin Solid Films* – 1993. – *№*223. – 341−347.

15. *Hayami, R.; Endo, N.; Abe, T.; Miyase, Y.; Sagawa, T.; Yamamoto, K.; Tsukada, S.; Gunji, T. Zinc-diethanolamine complex: synthesis, characterization, and formation mechanism of zinc oxide via thermal decomposition. // J. Sol-Gel Sci. Technol*. – 2018. – *№*87. – 743−748.

16. *Kaya, S., Abubakar, S., & Yilmaz, E.;* Co-*60 gamma irradiation influences on device characteristics of n-*SnO_2*/p-*Si *heterojunction diodes // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* – 2019 – №445 – 63–68.

17. *Sharma S. L. and Maity T.K.; Effect of gamma radiation on electrical and optical properties of* $(TeO_2)_{0,9}$ $(In_2O_3)_{0,1}$*thin films // Bull. Mater. Sci. – 2011 – № 34 – 61*

18. *Sen, S. K., Mortuza, A. A., Manir, M. S., Shah Alam, M., Haque, M. A. S., Hakim, M. A., & Huda, A.; Structural and optical properties of sol-gel synthesized*

h-MoO3 nanorods treated by gamma radiation // Nano Express – 2020 – №2 – 1-18.

19. *A. Esmaielzadeh Kandjani, M. Farzalipour Tabriz, B. Pourabbas, Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power // Mater. Res. Bull.* – 2008 – №43 – 645-654.

20. *Y. Zhu, D. Liu, Y. Lai, M. Meng, Ambient ultrasonic-assisted synthesis, stepwise growth mechanisms, and photocatalytic activity of flower-like nanostructured ZnO and Ag/ZnO // J. Nanopart* – 2014 – №16 – 2305-2306.

21. *J.Z. Kong, A.D. Li, X.Y. Li, H.F. Zhai, W.Q. Zhang, Y.P. Gong, H. Li, D. Wu, Photodegradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle // J. Solid State Chem.* – 2010 – №183 – 1359–1364.

22. *Mahdavi, R., & Ashraf Talesh, S. S.; The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method // Ultrasonics Sonochemistry* –2017 – №39 – 504-510.

Приложение А

(обязательное)

Задание на выпускную квалификационную работу

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой
Пронин И.А.
(фамилия, имя, отчество)
«22» мая 2024 г.

З А Д А Н И Е

на выпускную квалификационную работу магистра

1. Студент гр. 22ПДм1 факультета ФИТЭ
Направление подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника»
Магистерская программа
Лыков Евгений Александрович
(фамилия, инициалы)

2. Руководитель Карманов Андрей Андреевич
фамилия, инициалы)

3. Тема выпускной работы Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах

Тема утверждена приказом ПГУ № 1059/о от «30» ноября 2022 г.

4. Техническое задание на выпускную работу (разработать, исследовать (назначение объекта разработки, исследования), исходные данные, граничные условия разрабатываемого или исследуемого объекта, условия эксплуатации и т.д.)

Исследовать роль 2-аминоэтанола в стабильности золя оксида цинка на основе анализа научных статей из ведущих мировых научных журналов.

Исследовать фотохимическую конверсию геля оксида цинка под действием вакуумного ультрафиолетового излучения. на основе анализа научных статей из ведущих мировых научных журналов.

Исследовать структурные и оптические свойства золь-гель синтезированных наностержней MoO_3, обработанных гамма-излучением

Исследовать влияние ультразвукового облучения на структуру, морфологию и фотокаталитические характеристики наночастиц ZnO золь-гель методом.

Произвести спектроскопические исследования воздействия ультрафиолетового излучения на золе оксида цинка, а также двухкомпонентной системы $SiO_2 – SnO_2$:

Исследователь иерархическую самосборку нано- и микроструктур оксида цинка в комбинированных золь-гель системах.

5. Объем и содержание основной части выпускной работы

5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)

1 Анализ современной литературы

1.1 Исследование роли 2-аминоэтанола в стабильности золя оксида цинка

1.2 Исследование фотохимической конверсии геля оксида цинка под действием вакуумного ультрафиолетового излучения

1.3 Структурные и оптические свойства золь-гель синтезированных наностержней MoO3, обработанных гамма-излучением

1.4 Влияние ультразвукового облучения на структуру, морфологию и фотокаталитические характеристики наночастиц ZnO золь-гель методом

2 Проведение комплексных исследований процессов в золь-гель наносистемах.

2.1 Спектроскопические исследования воздействия ультрафиолетового излучения на золе оксида цинка

2.2 Спектроскопические исследования воздействия ультрафиолетового излучения на золь двухкомпонентной системы SiO2-SnO2

2.3 Иерархическая самосборка нано- и микроструктур оксида цинка в комбинированных золь-гель системах

3 Организация рабочего места ученого

5.2. Иллюстративная часть (перечень и название слайдов презентации)

1.Титульный лист . Слайд 1

2.Актуальность . Слайд 2

3.Цели и задачи . Слайд 3

4.Факторы, влияющие на стабильность пленкообразующих золей Слайд 4,5

5.Методика эксперимента с изучением влияния УФ-излучения на золи различного состава . Слайд 6

6.Управление самосборкой фрактальных агрегатов в пленкообразующих золях за счет воздействия УФ-излучения Слайд 7

7.ИК-спектры золя ZnO Слайд 8

8.ИК-спектры золя двухкомпонентной системы Слайд 9

9.Спектроскопические исследования самосборки фрактальных агрегатов Слайд 10

10.Управления самосборкой фрактальных агрегатов в комбинированных золь-гель системах Слайд11

11.ИК-спектры золя комбинированного состава Слайд 12

12.Результаты изучения управления самосборкой фрактальных агрегатов в комбинированных золь-гель системах Слайд 13

13.Заключение Слайд 14

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

Консультант _____

7. Календарный план по выполнению выпускной работы магистра

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Анализ современной литературы	10%	22.05	
Проведение спектроскопических исследований воздействия ультрафиолетового излучения	30%	24.05	
Исследование иерархической самосборки нано- и микроструктур оксида цинка в комбинированных золь-гель системах	30%	27.05	
Организация рабочего места учёного	10%	28.05	
Оформление пояснительной записки ВКР	10%	30.05	
Оформление графической части ВКР	10%	31.05	

Дата выдачи задания «22» мая 2024 г.

Руководитель выпускной работы _____ Карманов А.А
подпись фамилия, инициалы

Задание к исполнению принял _____ Лыков Е.А
подпись фамилия, инициалы

«22» мая 2024 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета _____ Кревчик В.Д.
подпись фамилия, инициалы

«10» 06 2024 г.

Приложение Б

(обязательное)

Заявление на проведение проверки выпускной квалификационной работы с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ»

Ректору Пензенского государственного университета
Гулякову А.Д.
студента 2 курса ФИТЭ
очной формы обучения
Лыкова Евгения Александровича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Лыков Евгений Александрович, студент 2 курса очной формы обучения направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника, «Нано- и микроэлектроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» магистерской выпускной квалификационной работы на тему «Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен(а) с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

_____ «04.06.2022 г.»
подпись студента *дата*

ВКР представлена на проверку «04.06.2022 г.»
дата

Руководитель ВКР «_____» Карманов А.А.
подпись

Приложение В

(обязательное)

Результаты проверки выпускной квалификационной работы в системе «Антиплагиат.ВУЗ»

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной квалификационной работы на тему «Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах»

студента 2 курса Лыкова Евгения Александровича

направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника,

профиль «Нано- и микроэлектроника»

Руководитель ВКР Карманов Андрей Андреевич

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Лыков Евгений Александрович
Самоцитирование рассчитано для: Лыков Евгений Александрович
Название работы: Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ. НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЙ		15.36%	СОВПАДЕНИЙ		10%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		79.93%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		79.93%
ЦИТИРОВАНИЯ		4.72%	ЦИТИРОВАНИЯ		4.72%
САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ		5.34%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 04.06.2024 ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 04.06.2024 12:08

Структура документа: Проверенные разделы: библиография с.75-77, титульный лист с.1, содержание с.3, основная часть с.2, 4-74
Модули поиска: Цитирование; Коллекция НБУ; Шаблонные фразы; Библиография; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Переводные заимствования*; Диссертации НББ; Публикации eLIBRARY, СМИ России и СНГ; Кольцо вузов; Перефразирования по коллекции IEEE; Патенты СССР, РФ, СНГ; ИПС Адилет; IEEE; Медицина; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по Интернету (EN); Публикации РГБ; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Сводная коллекция ЭБС; Переводные заимствования IEEE; Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Переводные заимствования (RuEn); Перефразирования по Интернету; Публикации РГБ (переводы

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич
ФИО проверяющего
Дата подписи: 04.06.2024
Подпись проверяющего

Чтобы убедиться в подлинности справки, используйте QR-код, который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.

Руководитель ВКР

«04» 06 2024 год _____ Карманов А.А.
подпись фамилия, инициалы

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Лыков Евгений Александрович
Самоцитирование рассчитано для: Лыков Евгений Александрович
Название работы: Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ **ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ:** НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	15.35%		СОВПАДЕНИЯ	10%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	79.93%		ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	79.93%
ЦИТИРОВАНИЯ	4.72%		ЦИТИРОВАНИЯ	4.72%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%		САМОЦИТИРОВАНИЯ	5.34%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 04.06.2024

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 04.06.2024 12:08

Структура документа: Проверенные разделы: библиография с.75-77, титульный лист с.1, содержание с.3, основная часть с.2, 4-74
Модули поиска: Цитирование; Коллекция НБУ; Шаблонные фразы; Библиография; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Переводные заимствования*; Диссертации НББ; Публикации eLIBRARY; СМИ России и СНГ; Кольцо вузов; Перефразирования по коллекции IEEE; Патенты СССР, РФ, СНГ; ИПС Адилет; IEEE; Медицина; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по Интернету (EN); Публикации РГБ; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Сводная коллекция ЭБС; Переводные заимствования IEEE; Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Переводные заимствования (RuEn); Перефразирования по Интернету; Публикации РГБ (переводы

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи: 04.06.2024

Подпись проверяющего

Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.

Приложение Г

(обязательное)

Презентация к выпускной квалификационной работе

Пензенский государственный университет
Кафедра «Нано- и микроэлектроника»

Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах

Выполнил: **Лыков Е.А.**

Научный руководитель:
к.ф-м.н., доцент - **Карманов А.А.**

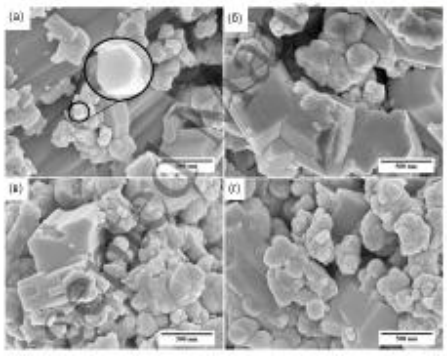
Актуальность

- Перспективным методом управления процессом самосборки фрактальных агрегатов на ранних этапах синтеза, а также их закреплением на перколяционно-стягивающем кластере является воздействие жесткого УФ излучения.
- Также актуальным представляется разработка новые методы и подходы наноструктурной инженерии, обеспечивающих формирование нано- и микроструктур оксида цинка в процессе иерархической самосборки. Для достижения указанной цели впервые предлагается использовать комбинированные золь-гель системы, полученные смешением и золей с разным временем созревания.

Цели и задачи

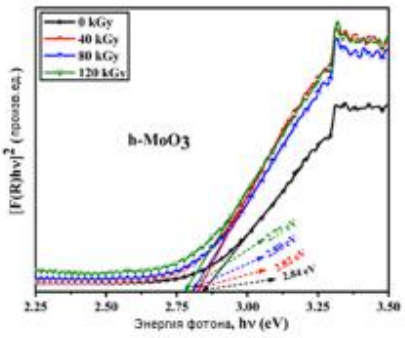
- Цель работы – разработка методов и подходов фотоактивационного управления самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах и их спектроскопические исследования.
- Задачи:
- Проанализировать факторы влияющие на стабильность пленкообразующих золей различного состава.
- Проанализировать фотохимические процессы, протекание которых возможно в золях различного состава под действием УФ-излучения.
- Провести исследования самоборки фрактальных агрегатов и их закрепления на перколяционно-стягивающем кластере с учетом воздействия жесткого УФ-излучения.
- Исследовать новые методы и подходы наноструктурной инженерии, обеспечивающих формирования нано- и микроструктур оскида цинка в процессе иерархической самосборки.

Факторы, влияющие на стабильность пленкообразующих золей



а – 0 кГр; б – 40 кГр; в – 80 кГр; г – 120 кГр

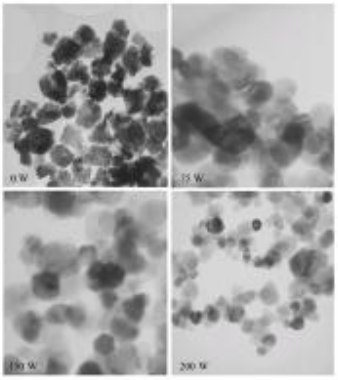
Влияние гамма излучения на морфологию частиц MoO_3



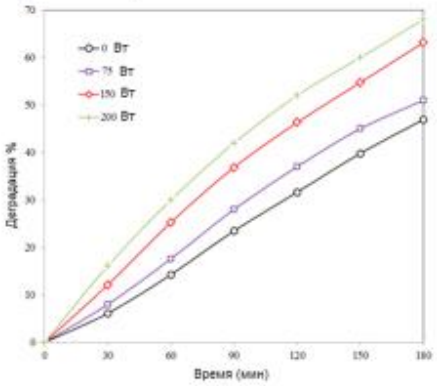
Расчет оптической ширины запрещенной зоны гамма-облученных и необлученных наночастиц h-MoO_3.

Sen, S. K., Mortuza, A. A., Manir, M. S., Shah Alam, M., Haque, M. A. S., Hakim, M. A., & Huda, A.; Structural and optical properties of sol-gel synthesized h-MoO3 nanorods treated by gamma radiation // Nano Express – 2020 – №2 – 1-18.

Факторы, влияющие на стабильность пленкообразующих золей



Влияние мощности ультразвукового воздействия на морфологию частиц ZnO

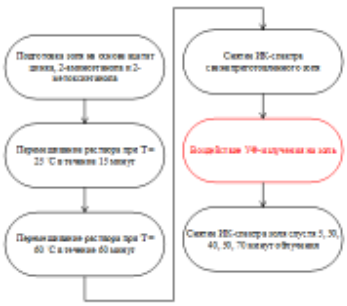


Влияние мощности облучения на фотокаталитические характеристики

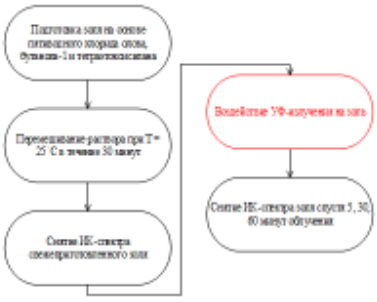
Mahdavi, R., & Ashraf Talesh, S. S.; The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method // Ultrasonics Sonochemistry –2017 – №39 – 504-510.

Методика эксперимента с изучением влияния УФ-излучения на золи различного состава

Золь ZnO

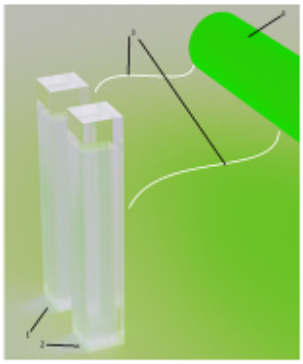


Золь комбинированного состава SiO_2-SnO_2

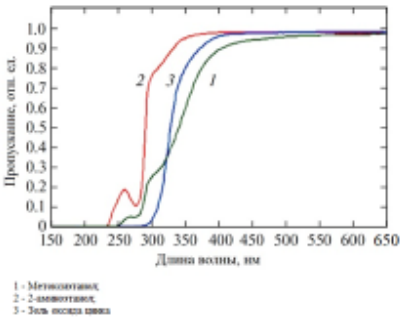


Комбинированная золь-гель система

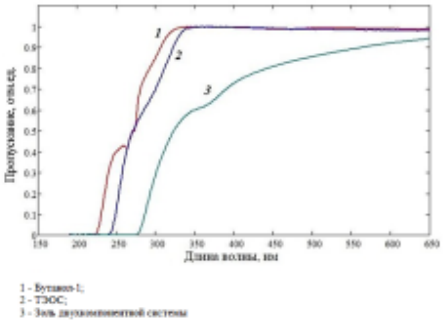
Управление самосборкой фрактальных агрегатов в пленкообразующих золя за счет воздействия УФ-излучения



1, 2 – Кварцевые кюветы;
3 – УФ-излучение;
4 – Ртутная лампа

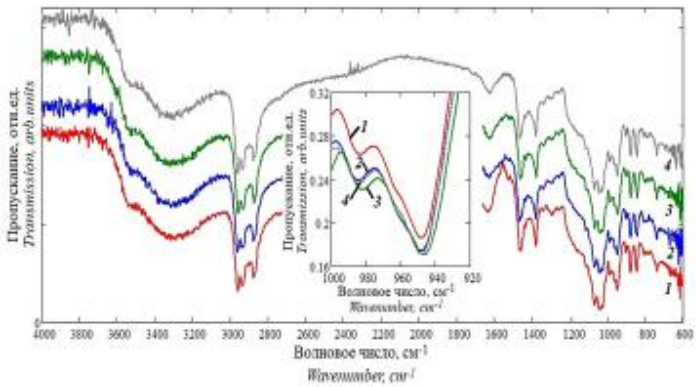


ZnO



SiO_2-SnO_2

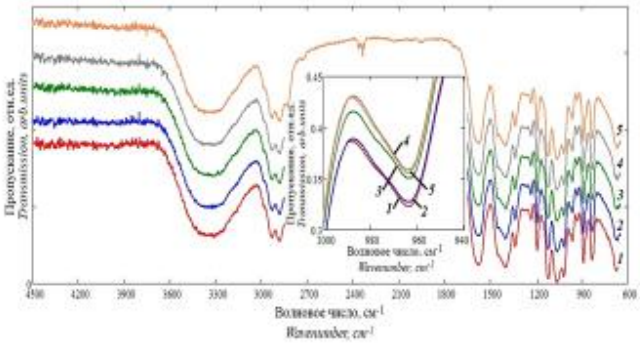
ИК-спектры золя ZnO



1 – до облучения; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 70 мин

Волновое число, $см^{-1}$	Тип колебаний
3650-3050	Валентно симметричные ОН-колебания
2930	Валентно симметричные колебания CH_2
2880	Валентно симметричные колебания CH_3
2820	Валентные колебания $O-CH_3$
1337	Деформационные колебания C-O-H
1122	Валентные колебния C-O-C
960	Колебания $R-COO^-$ ацетата
890, 830	Вне плоскостные вибрации N-H
670	Веерообразный NH_2

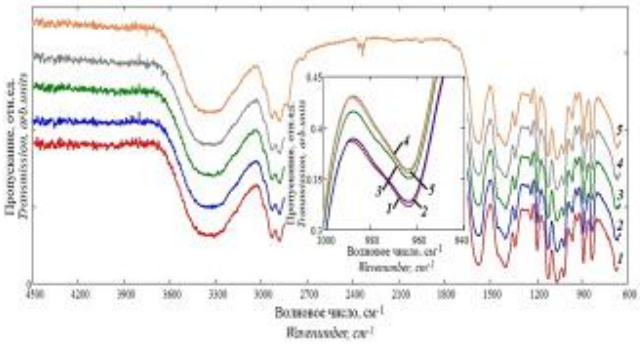
ИК-спектры золя двухкомпонентной системы



1 – до облучения; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 70 мин

Волновое число, $см^{-1}$	Тип колебаний
3650-3050	Валентно симметричные OH-колебания
2960	Валентно симметричные колебания CH_3
2930, 2870	Валентно симметричные колебания CH_2
1460	Асимметричные колебания мостикового кислорода Si–O–Sn
1377	Деформационные симметричные колебания CH3
1111, 1070	Асимметричные колебания мостикового кислорода Si–O–Si
950	Валентные симметричные колебания Si–OH
740	Деформационные колебания C–O–H
615	Валентные колебания Si-Si

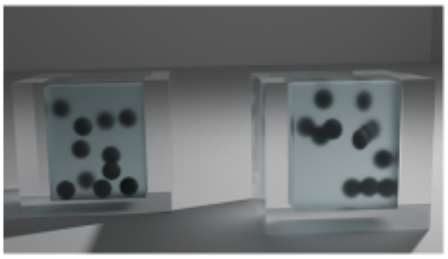
ИК-спектры золя двухкомпонентной системы

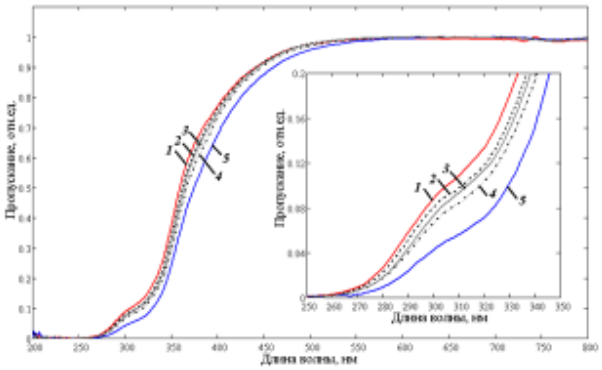


1 – до облучения; 2 – 15 мин; 3 – 30 мин; 4 – 70 мин

Волновое число, $см^{-1}$	Тип колебаний
3650-3050	Валентно симметричные OH-колебания
2960	Валентно симметричные колебания CH_3
2930, 2870	Валентно симметричные колебания CH_2
1460	Асимметричные колебания мостикового кислорода Si–O–Sn
1377	Деформационные симметричные колебания CH3
1111, 1070	Асимметричные колебания мостикового кислорода Si–O–Si
950	Валентные симметричные колебания Si–OH
740	Деформационные колебания C–O–H
615	Валентные колебания Si-Si

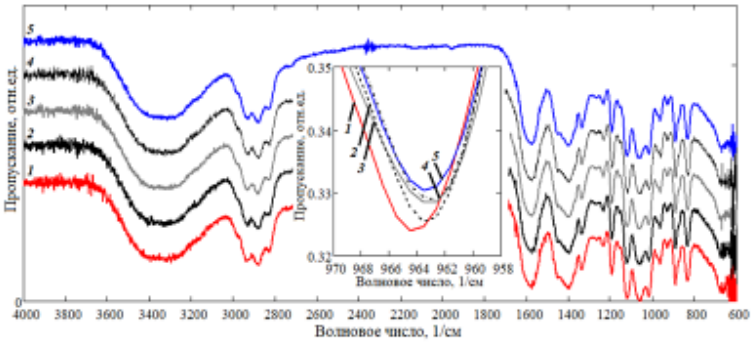
Управление самосборкой фрактальных агрегатов оксида цинка в комбинированных золь-гель системах





1 – 1 ч; 2 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 2:1;
3 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:1;
4 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:2; 5 – 24 ч

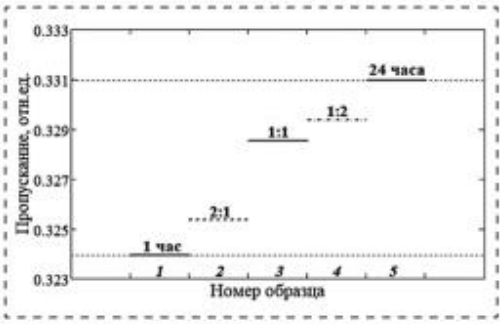
ИК-спектры золя оксида цинка комбинированного состава

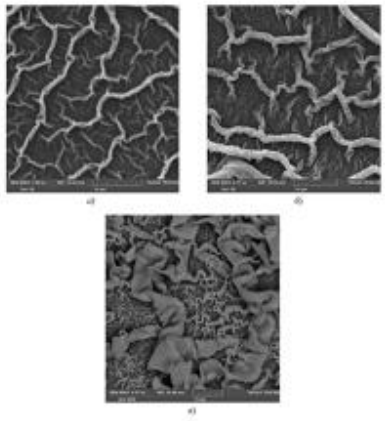


1 – 1 ч; 2 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 2:1;
3 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:1;
4 – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:2; 5 – 24 ч

Волновое число, $см^{-1}$	Тип колебаний
835, 890	Валентные C-C, внеплоскостные N-H
940, 964	Группа, чувствительная к гидролизу R-COO^-, деформационные O-H
1020, 1065	Валентные C-CH_3
1120	Валентные C-O-C
1190	Валентные C-N
1230	Валентные C-O-CH_3
1335	Деформационные C-O-H, валентные симметричные COO^-
1400	Деформационные –CH_2-CO^-
1575	Валентные асимметричные COO^-
2360	Атмосферный CO_2
2835	Валентные симметричные CH_2
2880	Валентные симметричные CH_3
2935	Валентные асимметричные CH_2

Результаты изучения управления самосборкой фрактальных агрегатов оксида цинка в комбинированных золь-гель системах





а – 1 ч; б – 24 ч;
в – 1 ч + 24 ч в объёмном соотношении 1:1

Заключение

- В ходе данной выпускной квалификационной работы была разработана методика и подходы фотоактивационного управления самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах.
- Изучая современную литературу, были проанализированы факторы влияющие на стабильность пленкообразующих золей различного состава.
- Изучая современную литературу, были проанализированы фотохимические процессы, протекание которых возможно в золях различного состава под действием УФ-излучения.
- С использованием разработанной методикой были проведены исследования самосборки фрактальных агрегатов и их закрепления на перколяционно-стягивающем кластере с учетом воздействия жесткого УФ-излучения.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОТЗЫВ
РУКОВОДИТЕЛЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Магистерская работа на тему: «Комплексные исследования процессов, протекающих в активированных золь-гель наносистемах»

Выполнена студентом Лыков Евгений Александрович

Факультет ИТЭ

Кафедра «Нано- и микроэлектроника» Группа 22 ПДм1

Направление подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника», профиль «Нано- и микроэлектроника»

Квалификация (степень) Магистр

Руководитель к.ф.-м.н. Карманов Андрей Андреевич

Качества выпускника, выявленные в ходе выполнения магистерской работы:

В ходе выполнения магистерской диссертации Лыков Е.А. показал отличные навыки работы с научно-технической литературой, в том числе индексируемой в базах данных Web of Science и Scopus, лабораторным оборудованием и средствами нанодиагностики. Продемонстрированы отличные знания в области микро- и наноэлектроники, в том числе предложены методы и подходы фотоактивационного управления самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах. Проведены спектроскопические исследования процессов самосборки и самоорганизации в комбинированных золь-гель системах, полученных путем смешения золей с различным временем созревания. Результаты исследовательской работы опубликованы в ведущих российских изданиях, в том числе индексируемых в RSCI.

Заключение:

Выполненная выпускником магистерская диссертация полностью соответствуют техническому заданию. Степень соответствия подготовленности выпускника отвечает требованиям к результатам освоения программы магистратуры ФГОС ВО по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника». На основании вышеизложенного считаю, что магистерская диссертация заслуживает оценки «отлично», а ее автор, Лыков Е.А., присвоения квалификации «магистр» по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника».

«24» июня 2024 г.

Руководитель Карманов А.А.

РЕЦЕНЗИЯ

на выпускную квалификационную работу

Лыкова Евгения Александровича

На тему: «Адаптация золь-гель технологии для гибкой электроники»,
по направлению 11.04.04 – Электроника и наноэлектроника

Целью рецензируемой работы является разработка методов и подходов фотоактивационного управления самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах и их спектроскопические исследования

Оксид цинка сделан из экологически чистых элементов, которые распространены в природе, но при этом обладает чрезвычайно полезными свойствами. Обычно он действует как широкозонный полупроводник *n*-типа с высокой подвижностью заряда и с широким спектром применений в тонкопленочных устройствах, включая фотоэлектрические элементы, датчики и транзисторы. Большая энергия связи экситона при комнатной температуре также делает ZnO перспективным люминесцентным материалом для оптоэлектронных устройств, таких как УФ-лазеры и светодиоды.

Ключевой аспект практической значимости результатов работы заключается в разработке новых методов и подходов к управлению самосборкой фрактальных агрегатов в золь-гель наносистемах при помощи УФ-излучения, а также смешением пленкообразующих золей с различным временем созревания, что приводит к изменениям интенсивности поглощения излучения и к формированию золь-гель систем с новым типом распределения фрактальных кластеров по размеру, которое зависит от объёмных соотношений исходных золей. Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов исследования, включая ИК-Фурье-спектроскопию, оптической спектрофотометрии и растровую электронную микроскопию.

Работа выполнена в полном соответствии с техническим заданием, на высоком уровне, отражает уверенное владение автором положениям общетехнических и специальных дисциплин, современной техникой исследований

В целом считаю, что выпускная квалификационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям по направлению подготовки 11.04.04 – «Электроника и наноэлектроника», заслуживает оценки «отлично», а ее автор Лыков Евгений Александрович, присвоения квалификации магистр по данному направлению обучения.

ООО НПК «Крона», директор-главный конструктор Ханбеков В.Г.