

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет
информационных технологий
и электроники
наименование факультета

Кафедра
Нано – и микроэлектроника
наименование кафедры

Направление подготовки 11.03.04. Электроника и нанoeлектроника
код и наименование

Профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»
наименование профиля

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ПензГУ 02. 11.03.04. 006 ПЗ
обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему

Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова -
диоксид кремния

тема бакалаврской работы

Студент группы 21ПД1
номер группы

А.Г. Лавриков 09.06.25
подпись, дата

Лавриков А.Г.
фамилия, иниц.

Руководитель К.Ф. - М.И. ДРЧЕНТ
должность наименование организации

А.А. Карманов 09.06.25
подпись, дата

Карманов А. А.
фамилия, иниц.

Нормоконтролер ст. преподаватель
должность

Т.Н. Рыжова 17.06.25
подпись, дата

Рыжова Т.Н.
фамилия, иниц.

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 09.06.25 № 10)

Заведующий кафедрой

И.А. Пронин 09.06.25
подпись, дата

Пронин И.А.
фамилия, иниц.

Работа защищена с оценкой хор (протокол ГЭК от 20.06 № 10)

Секретарь ГЭК

А.А. Вольсков 20.06.25
подпись, дата

Вольсков А.А.
фамилия, иниц.

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка к ВКР содержит 71 страницу, 8 рисунков, 2 формул, 1 таблицы, 3 приложения и список использованных источников из 54 наименований.

Ключевые слова: золь-гель технология, диоксид олова, диоксид кремния, комбинированные золь-гель системы, самоорганизация, самосборка, инфракрасная спектроскопия, растровая электронная микроскопия

Цель ВКР – исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова – диоксид кремния современными методами нанодиагностики для создания на их основе газовых сенсоров с улучшенными характеристиками сенсорного отклика и быстродействия.

Задачи исследования:

1. Проанализировать современные методов исследования процессов самоорганизации и самосборки золь-гель систем
2. Провести спектроскопические и микроскопические исследования комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния
3. Проанализировать потенциально опасные и вредные производственные факторы при работе в производственных помещениях.

Объем исследования – комбинированные золь-гель системы диоксид олова – диоксид кремния, полученные путем смешения зольей с различным временем созревания

Предмет исследования – особенности качественного состава и морфологии поверхности образцов, определенные на основании экспериментальных данных инфракрасной спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Полученные результаты могут представлять интерес при разработке газовых сенсоров нового поколения с улучшенными характеристиками сенсорного отклика и быстродействия

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	
1 Аналитический обзор методов исследования процессов самоорганизации и самосборки золь-гель систем.....	6
1.1 Фундаментальные принципы самоорганизации и самосборки золь-гель систем.....	6
1.2 Методы изучения кинетики и структурообразования золь-гель систем.....	15
1.3 Современные инструментальные и вычислительные методы анализа золь-гель систем.....	20
2 Спектроскопические и микроскопические исследования комбинированных золь-гель систем диоксид олова- -диоксид кремния.....	26
2.1 Разработка методики синтеза комбинированных золь-гель систем диоксид олова- диоксид кремния.....	26
2.2 Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии.....	31
2.3 Исследование адсорбции ОН-групп на поверхности золь-гель систем диоксид кремния - диоксид олова.....	35
3 Безопасность жизнедеятельности при работе с оборудованием нанодиагностики.....	40
3.1 Анализ потенциально опасных и вредных производственных факторов.....	40
3.2 Мероприятия по обеспечению безопасных условий труда.....	41
3.3 Действия в аварийных ситуациях.....	43
Заключение.....	45
Список использованных источников.....	47
Приложение А. Лист задания ВКР.....	52

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

Приложение Б. Заявление и протокол проверки на антиплагиат.....	56
Приложение В. Презентация ВКР.....	60

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов с заданными функциональными свойствами является одним из ключевых направлений современной науки и технологий. Особое место в этой области занимают материалы, получаемые золь-гель методом, благодаря его универсальности, гибкости и возможности контролировать структуру и состав на наноразмерном уровне.

Фундаментальное понимание процессов самоорганизации и самосборки, происходящих в золь-гель системах, является краеугольным камнем для целенаправленного дизайна и оптимизации свойств конечных материалов. Эти процессы, охватывающие множество иерархических уровней – от молекулярных взаимодействий до формирования макроскопических структур, – определяются тонким балансом химических реакций (гидролиз, конденсация), физических явлений (агрегация, перколяция) и внешних условий синтеза.

Настоящий аналитический обзор посвящен исследованию методов изучения процессов самоорганизации и самосборки золь-гель систем, с акцентом на комбинированные системы диоксид олова-диоксид кремния ($\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$). В первой части обзора будут рассмотрены фундаментальные принципы самоорганизации и самосборки, а также методы изучения кинетики и структурообразования золь-гель систем, включая современные инструментальные и вычислительные подходы. Во второй части будет представлен детальный анализ спектроскопических и микроскопических методов, применяемых для характеристики комбинированных золь-гель систем $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, что позволит глубже понять их структуру, фазовый состав, межфазные взаимодействия и, как следствие, функциональные свойства. Особое внимание будет уделено тому, как различные методы дополняют друг друга, предоставляя комплексную картину исследуемых объектов

					ПГУ 2.11.03.04.006 ПЗ		
Изм.	Лист	Надокум	Подп.	Дата	ВВЕДЕНИЕ		
Разраб.		Лавриков					
Пров.		Карманов					
Н.контр		Рыжова		28.06.25			
Утв.					Лит. Лист Листов		
						5	71
					гр. 21ПД1		

1 Аналитический обзор методов исследования процессов самоорганизации и самосборки золь-гель систем

1.1 Фундаментальные принципы самоорганизации и самосборки золь-гель систем

Золь-гель процесс, являясь одним из наиболее универсальных и гибких подходов к синтезу неорганических и гибридных материалов, основывается на серии химических реакций в растворах, которые инициируют переход от молекулярных прекурсоров к коллоидным дисперсиям (золям), а затем к трехмерным сетчатым структурам (гелям) [1].

Золь-гель метод синтеза является очень распространенным жидкостным методом синтеза различных нано материалов. Интересно отметить, что первые документированные попытки преднамеренного получения гелей поликремневой кислоты относятся к 1640 году, когда Ван-Гельмонт, сплавля кремнезем с избытком соды, приготовил растворимую в воде массу. При действии кислоты на такой раствор происходило выделение белого аморфного осадка. В 1648 году Иоганн Глаубер получил гель поликремниевой кислоты при действии на раствор жидкого стекла солей различных металлов. Он тогда тщетно пытался найти применение этому процессу, что было обусловлено низким уровнем развития промышленности. Наиболее широкое практическое применение золь-гель процесс получил еще в середине прошлого века как эффективный метод для промышленного производства различных оптических покрытий.

Основу золь-гель метода получения материалов составляют физико-химические процессы образования гелей из растворов исходных компонентов. На рисунке 1.1 приведена схема, иллюстрирующая эволюцию структуры материала на различных стадиях золь-гель синтеза.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ			
Изм.	Лист	№ докум	Подп.	Дата	Аналитический обзор методов исследования процессов самоорганизации и самосборки золь-гель систем	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Лавриков						
Пров.		Карманов					6	71
Н.контр		Рыжова		18.06.25		гр. 21ПД1		
Утв.								

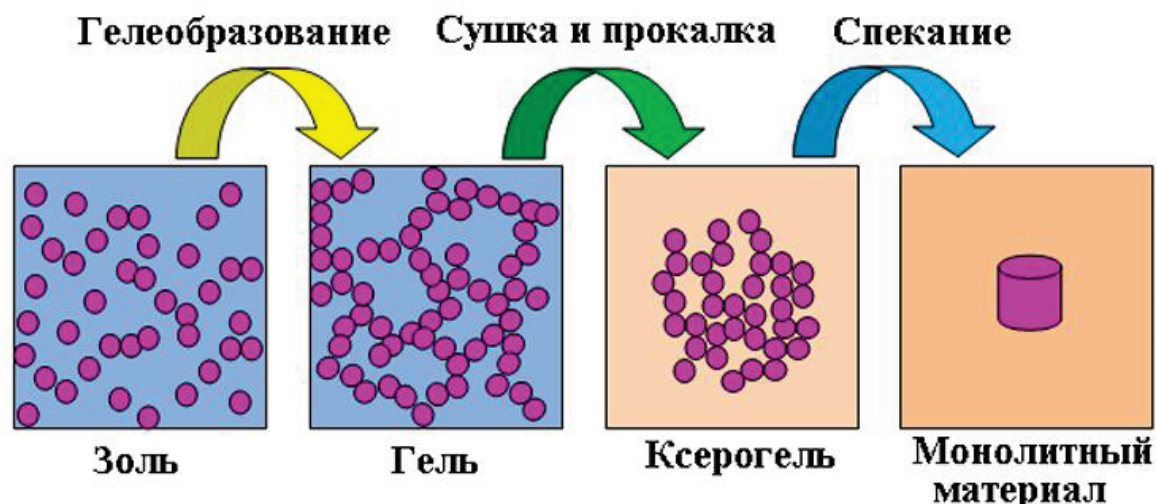


Рисунок 1.1 - Схема, иллюстрирующую превращение материала в процессе золь-гель синтеза

Суть процесса заключается в контролируемом гидролизе и последующей конденсации прекурсоров, чаще всего алкоксидов металлов или неметаллов. Классическими примерами являются тетраэтоксисилан (*TEOS*) или тетраметоксисилан (*TMOS*) для получения диоксида кремния (SiO_2), а также хлориды или алкоксиды олова для синтеза диоксида олова (SnO_2). Эти реакции приводят к формированию полимерной или частичной полимерной сетки, которая инкапсулирует растворитель, образуя гель.

Центральными явлениями, определяющими архитектуру и функциональные свойства золь-гель материалов, являются самоорганизация и самосборка. Самоорганизация – это спонтанное формирование упорядоченных структур из изначально неупорядоченных компонентов системы без прямого внешнего управления или шаблонирования [2].

Под процессом самоорганизации (диссипативной самоорганизации) понимают самопроизвольное, не требующее внешних организующих усилий образование в неравновесных диссипативных системах устойчивых регулярных структур. Диссипативность – особое состояние системы, когда процессы, протекающие на микроуровне, своеобразно проявляются на макроуровне. В этих

системах энергия одних движений необратимо переходит в энергию

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

других движений. Неравновесные диссипативные системы являются открытыми, динамическими и отличаются тем, что могут обмениваться энергией и веществом с внешней средой.

Термин «самоорганизация» применительно к динамическим системам был введен У. Эшби в 1947 г. Первые исследования явления самоорганизации были проведены И.Р. Пригожиным (1917), который в 1960-е гг. выдвинул принцип: источником упорядочения открытых систем может служить их неравновесность.

Явления самоорганизации изучаются областью науки, называемой синергетикой. Основателем этой науки является Г. Хакен, который дал такое определение (1985 г.): «самоорганизация – процесс упорядочения (пространственного, временного или пространственно-временного) в открытой системе за счет согласованного взаимодействия множества элементов, ее составляющих».

В контексте золь-гель процесса это проявляется на множестве иерархических уровней: от образования первичных наночастиц и их последующей агрегации до формирования сложной пористой структуры геля и, в конечном итоге, до макроскопической морфологии и формы материала.

Самосборка, тесно связанная с самоорганизацией и часто используемая как синоним, акцентирует внимание на специфических взаимодействиях между строительными блоками, которые направляют их спонтанное объединение в более крупные, упорядоченные соединения [3]. Эти взаимодействия включают широкий спектр межмолекулярных сил, таких как водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы силы, электростатические взаимодействия, а также более специфические химические связи и координационные взаимодействия.

В процессах самосборки могут участвовать молекулы и наночастицы. Молекулярная самосборка – предмет супрамолекулярной химии, основателем которой считается Ж.-М. Лен. В 1987 г. он ввел термины самоорганизация и

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

самосборка для описания явлений упорядочения в системах высокомолекулярных

соединений при равновесных условиях.

В супрамолекулярных системах наблюдается процесс молекулярного распознавания, который подразделяют на статическое и динамическое распознавание. Статическое молекулярное распознавание предполагает взаимодействие комплементарных молекул по типу «ключ–замок», своеобразное считывание информации молекулы-партнера. Комплементарность – взаимное соответствие формы, размеров, способности образовывать водородные связи и др. К этому классу взаимодействий принадлежат процессы образования хелатов, клатратов, интеркалатов и вообще соединений «гость-хозяин» (разд. 2.1). Динамическое молекулярное распознавание – более сложный процесс, который предполагает привязывание второго «гостя» к соответствующему второму центру только в случае привязывания первого «гостя» к первому центру. Молекулярное распознавание играет большую роль в биологических процессах.

При напылении тонких слоёв полупроводников на подложки и последующем отжиге в вакууме самопроизвольно образуются квантовые точки в виде островков определённой формы и размера. Так, Ge на Si(001) и InS на GaAs(001) по механизму Странски-Крастанова формируют чётко огранённые пирамидки или заметно большие по размеру куполообразные многограники.[4]

Некоторые фундаментальные принципы самосборки:

- создание наноструктурного упорядочения обеспечивается конкуренцией сил взаимодействия;
- основная задача при реализации самосборки — повлиять на параметры системы и так задать свойства отдельных частиц, чтобы они организовывались с образованием желаемой структуры;
- «инструкции», как собирать большие объекты, «закодированы» в структурных особенностях отдельных молекул.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

Механизмы самоорганизации в золь-гель системах глубоко укоренены в тонкой химии прекурсоров и условиях синтеза. Параметры, такие как pH среды, температура, концентрация прекурсора, тип растворителя, наличие и природа катализаторов (кислотных или основных), а также присутствие функциональных добавок (например, поверхностно-активных веществ или полимеров), играют решающую роль в управлении кинетикой реакций и, как следствие, морфологией образующихся структур.

Создание коллоидного раствора (золя). Жидкостные коллоидно-химические методы синтеза имеют принципиально важное ограничение, связанное с химическим составом формирующихся наночастиц. Наиболее целесообразно использовать этот метод для формирования наночастиц химических веществ, обладающих низкой растворимостью в жидкой фазе. Для водных растворов примером таких веществ являются кремниевая кислота (формируются наночастицы кремнезема), гидроксиды различных металлов, халькогениды тяжелых металлов. Согласно классическим представлениям коллоидной химии первой стадией формирования наночастиц является образование в растворах зародышей новой фазы, имеющих размер, превышающий критический. Для образования зародышей новой фазы необходимо, чтобы раствор являлся пересыщенным компонентом, т.е. его концентрация превышала предел растворимости. Скорость процесса образования зародышей прямо пропорциональна относительному пересыщению S и может быть выражена формулой:

$$v = k \cdot S = k \cdot (c_{\text{пер}} - c_{\text{нас}}) \quad (1.1)$$

Формула 1.1 – Уравнение скорости образования зародышей

где k – коэффициент пропорциональности, $c_{\text{нас}}$ – концентрация насыщенного раствора; $c_{\text{пер}}$ – концентрация пересыщенного раствора.

Изменение свободной энергии Гиббса системы при образовании новой фазы выражается уравнением:

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{V}kT \ln S + 44 \cdot \pi r^2 \gamma \quad (1.2)$$

Формула 1.2 – Уравнение изменения свободной энергии Гиббса

где V – молекулярный объем новой фазы, T – абсолютная температура, S – степень перенасыщения, r – радиус зародыша, k – постоянная Больцмана, γ – удельная поверхностная энергия.

Первый член в правой части уравнения (2) отражает снижение энергии системы за счет химической (объемной) составляющей и его значение зависит от радиуса зародыша в третьей степени. Второй член связан с работой, затрачиваемой на образование новой поверхности раздела между образующейся частицей и окружающим раствором.

В соответствии с уравнением (2) зависимость суммарного изменения свободной энергии Гиббса от радиуса зародыша является немонотонной.

После формирования в растворе зародышей частиц происходит их рост путем присоединения дополнительных количеств вещества непосредственно из раствора или за счет растворения более мелких частиц, обладающих большей избыточной поверхностной энергией. Процессами роста частиц можно управлять изменением химического состава и pH раствора, а также введением специальных химических добавок.

Для изготовления коллоидных растворов могут быть использованы различные компоненты. Так, для создания золей кремнезема или двуокиси титана часто используются элементоорганические соединения (алкоксиды). Для получения золей кремнезема также используются растворы силикатов щелочных металлов, промышленно выпускаемые золи кремнезема.

На рисунке 1.2 приведена иллюстративная схема формирования энергетического барьера образования зародыша новой фазы в растворе

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

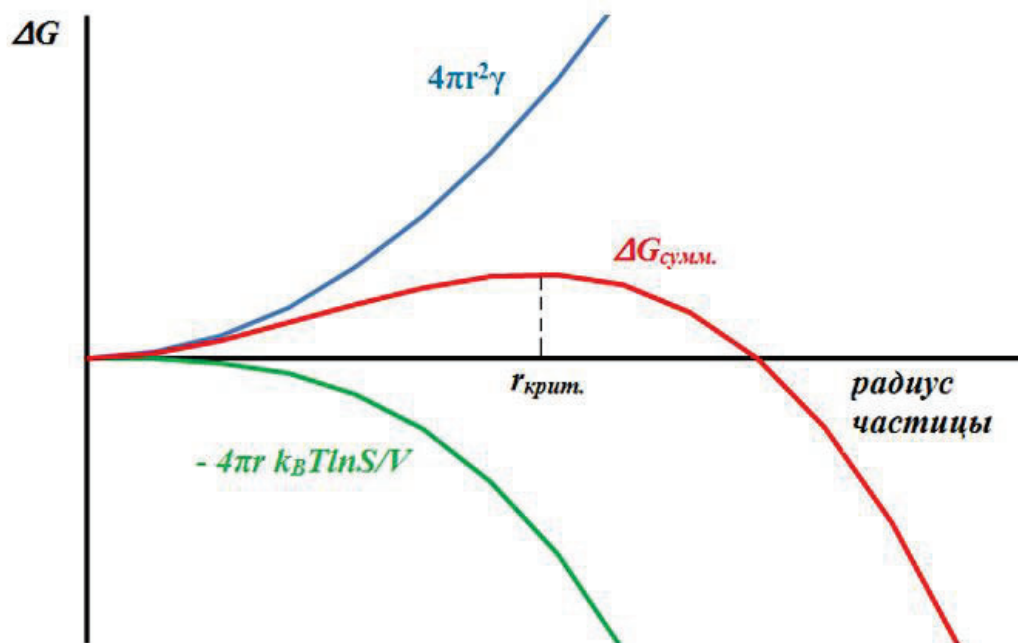


Рисунок 1.2 - Зависимость свободной энергии Гиббса от радиуса зародышей, формирующихся в растворе

Во многих случаях для получения однородного и стабильного пленкообразующего раствора необходимо введение в его состав нескольких модифицирующих компонентов. Вводимые компоненты могут иметь различное функциональное назначение. Так, введение дополнительных растворителей уменьшает объемную концентрацию наночастиц, замедляя процессы их агрегации и увеличивая время образования геля. Поверхностно-активные вещества способствуют стабилизации коллоидного раствора, адсорбируясь на поверхности формирующихся наночастиц.

Формирование геля. Образование геля из коллоидного раствора достигается его дестабилизацией, обычно осуществляемой путем изменения рН коллоидного раствора. При образовании геля формируется объемная сетка частиц и раствор теряет текучесть. Продолжительность перехода из золя в гель определяется условиями и может составлять от нескольких секунд до многих месяцев.

Сушка геля. Процесс сушки гелей заключается в удалении жидкости, заполняющей пространство между частицами, составляющими его сетку. На

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

этой стадии исходно механически непрочный сырой гель претерпевает огромную усадку и приобретает свойства твердого тела. При синтезе монолитных материалов сушка является наиболее важной стадией процесса, в сушащемся монолитном геле возникают огромные напряжения, происходит растрескивание и разрушение монолитных образцов. В результате интенсивных исследований были созданы теоретические модели, описывающие эволюцию монолитного геля в процессе сушки, предложены физико-химические механизмы, описывающие эволюцию материала и разработаны практические технологические приемы, обеспечивающие получение бездефектных монолитных образцов.

Некоторые вещества (*Drying Control Chemical Additives (DCCA)*) способствуют уменьшению напряжений в структуре геля при его сушке, тем самым предохраняя его от растрескивания и обеспечивая сохранность монолитности изделий. Часто в качестве *DCCA* используются некоторые органические амины и амиды (формамид, диметилформамид и другие). В процессе термообработки высушенного материала происходит полное термическое разложение *DCCA* и удаление газообразных остатков.

Термообработка геля и его спекание. Для удаления остатков исходных компонентов и упрочнения структуры материала высушенные гели подвергают термообработке при медленном увеличении температуры. Процесс термообработки должен исключать резкие перепады температур во избежание растрескивания золь-гель материала.

Влияние pH:

1. При низких значениях pH (кислый катализ) гидролиз протекает медленно, а конденсация – относительно быстро. Это способствует образованию слаборазветвленных, линейных или цепочечных полимеров, которые затем могут агрегировать, образуя более плотные и компактные структуры с меньшим размером пор. Кислотный катализ способствует образованию более однородных по размеру частиц.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

2. При высоких значениях pH (основной катализ) гидролиз протекает быстро, а конденсация – медленнее. Это приводит к образованию сильно разветвленных, сферических или глобулярных частиц, которые затем агрегируют в более крупные кластеры. Основной катализ часто приводит к формированию более открытых, пористых структур с широким распределением пор по размерам.

3. В нейтральных условиях реакции гидролиза и конденсации протекают медленно, что может приводить к образованию крупных, слабоагрегированных частиц.

4. Влияние концентрации прекурсора: Высокая концентрация прекурсора обычно ускоряет гелеобразование и приводит к образованию более плотных гелей, тогда как низкая концентрация замедляет процесс и способствует формированию более разреженных структур.

5. Влияние температуры: Увеличение температуры, как правило, ускоряет как гидролиз, так и конденсацию, сокращая время гелеобразования и влияя на степень полимеризации и морфологию конечного материала.

6. Влияние растворителя: Выбор растворителя (например, этанол, метанол, вода) влияет на растворимость прекурсоров, скорость реакций и межмолекулярные взаимодействия, что, в свою очередь, сказывается на структуре геля.

Особое значение для самоорганизации имеет включение органических компонентов в гибридные золь-гель материалы (*organic-inorganic hybrids*). Эти материалы, сочетающие в себе свойства органических полимеров и неорганических оксидов, открывают новые горизонты для управляемой самоорганизации [5]. В таких системах органические и неорганические фазы могут самопроизвольно разделяться на наноразмерные домены или, наоборот, образовывать ковалентно связанные гибридные сетки.

Это определяется природой и взаимодействием функциональных групп органических полимеров (например, амидных, карбоксильных, эпоксидных) с

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

неорганической сеткой. Например, введение полимеров, таких как полиэтиленгликоль (*PEG*) или поливинилпирролидон (*PVP*), может выступать в качестве темплатов (*templates*) или структурообразующих агентов, направляя рост неорганической фазы и способствуя формированию мезопористых материалов с упорядоченной пористой структурой [6]. После удаления органического темплата (обычно путем термообработки) остается высокопористая структура с контролируемым размером и распределением пор, что критически важно для создания катализаторов, сорбентов и мембран.

Понимание фундаментальных принципов самоорганизации и самосборки является краеугольным камнем для рационального дизайна материалов с заранее заданными свойствами. Целенаправленно контролируя параметры синтеза, исследователи могут влиять на кинетику химических реакций, морфологию образующихся частиц, пористость, удельную поверхность и механические свойства конечного продукта.

Это, в свою очередь, определяет функциональность материала для широкого спектра применений, включая высокоэффективные катализаторы, селективные сорбенты, чувствительные сенсоры, защитные и функциональные покрытия, а также биосовместимые материалы.

1.2 Методы изучения кинетики и структурообразования золь-гель систем

Изучение кинетики и структурообразования золь-гель систем представляет собой сложную, но крайне важную задачу для полного понимания процессов самоорганизации и самосборки, которые определяют конечные свойства материалов. Эти процессы охватывают широкий спектр временных и пространственных масштабов, начиная от быстропротекающих реакций гидролиза и конденсации на атомном уровне (порядка наносекунд) и заканчивая многочасовым или даже многодневным созреванием геля и синерезисом на макроскопическом уровне. Для получения всесторонней картины необходимо применять комплексный подход, комбинируя различные экспериментальные

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

методы, каждый из которых предоставляет уникальную информацию о динамике и морфологии системы.

Химический процесс метода золь-гель заключается в том, чтобы сначала диспергировать исходные материалы в растворителе, а затем провести реакцию гидролиза для образования активного мономера. Активный мономер полимеризуется и начинает превращаться в сол, после чего формируется гель с определенной пространственной структурой. После сушки и термической обработки осуществляется приготовление наночастиц и необходимых материалов.

1.2.1 Методы изучения кинетики. Кинетика золь-гель процесса, в частности скорости реакций гидролиза, конденсации и последующей агрегации, может быть эффективно изучена с использованием различных спектроскопических и рассеивающих методов, позволяющих мониторить изменения в химическом составе и размере частиц в реальном времени.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР): Метод *NMR* (*Nuclear Magnetic Resonance*) является одним из наиболее мощных инструментов для *in situ* мониторинга химических превращений в растворе. В контексте кремнийорганических золь-гель систем, ^{29}Si *NMR* позволяет детально отслеживать образование различных типов силоксановых связей (Q^n единиц, где n обозначает количество связей *Si-O-Si* у атома кремния) и степень гидролиза. Изменения в химических сдвигах и интенсивностях сигналов предоставляют количественную информацию о степени полимеризации, разветвленности образующейся полимерной сетки и соотношении различных структурных единиц [7, 8]. Например, сигналы, соответствующие Q^0 (мономер), Q^1 (концевые группы), Q^2 (линейные цепи) и Q^3 (разветвленные структуры), позволяют проследить путь от мономерного прекурсора до трехмерной сети. Аналогично, ^{119}Sn *NMR* может быть применен для изучения процессов гидролиза и конденсации в системах на основе олова, предоставляя

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

информацию о координационном окружении атомов олова и формировании *Sn-O-Sn* связей [9].

Инфракрасная спектроскопия (*ИК*) и Рамановская спектроскопия методы *FTIR* (*Fourier-Transform Infrared*) и Рамановской спектроскопии являются комплементарными инструментами для идентификации функциональных групп и химических связей, которые формируются, изменяются или исчезают в ходе золь-гель процесса. Например, в кремнийорганических системах исчезновение пиков, соответствующих алкоксидным группам (*Si-OR*), и появление пиков, характерных для силанольных групп (*Si-OH*) и силоксановых связей (*Si-O-Si*), служит прямым доказательством протекания гидролиза и конденсации соответственно [10, 11]. Мониторинг интенсивности этих пиков во времени позволяет не только качественно, но и количественно оценить кинетические параметры реакций, такие как константы скоростей. Рамановская спектроскопия, особенно чувствительная к колебаниям симметричных связей, может предоставить дополнительную информацию о структуре полимерной сетки и степени ее упорядоченности.

Малоугловое рентгеновское рассеяние (*МУРР*) метод *SAXS* (*Small-Angle X-ray Scattering*) является мощным неразрушающим методом для изучения размера, формы и распределения частиц, а также их агрегации в золе и ранних стадиях гелеобразования [12, 13]. Изменения в кривых рассеяния со временем (т.н. *time-resolved SAXS*) позволяют отслеживать рост первичных частиц, формирование кластеров и переход от золя к гелю. Анализ кривых *SAXS* позволяет определить радиус инерции частиц, фрактальную размерность агрегатов и другие параметры, характеризующие их морфологию и упаковку.

Вискозиметрия и реология: измерение вязкости золя в процессе гелеобразования является простым, но эффективным методом для определения времени гелеобразования (*gelation time*) – момента, когда система теряет текучесть и приобретает упругие свойства [14, 15]. Резкое увеличение вязкости свидетельствует о наступлении точки гелеобразования, которая соответствует

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

образованию перколяционной сети из частиц. Более сложные реологические измерения, такие как осцилляционная реология, позволяют отслеживать изменения модулей упругости (G') и потерь (G'') в процессе гелеобразования и созревания, предоставляя информацию о механических свойствах формирующейся сетки.

Динамическое светорассеяние (*ДСР*) метод *DLS* (*Dynamic Light Scattering*) широко используется для измерения гидродинамического размера частиц в золях, а также для оценки их распределения по размерам [16, 17]. *DLS* позволяет в реальном времени отслеживать рост частиц и агрегатов, что критически важно для понимания кинетики формирования золя, его стабильности и предсказания времени гелеобразования.

1.2.2 Методы изучения структурообразования. После формирования геля и его последующей обработки (сушка, термообработка, кальцинация) для характеристики конечной структуры материала используются различные методы, позволяющие исследовать морфологию, пористость, фазовый состав и кристалличность.

Электронная микроскопия (*ЭМ*): Методы *SEM* (*Scanning Electron Microscopy*) и *TEM* (*Transmission Electron Microscopy*) являются незаменимыми для визуализации морфологии поверхности и внутренней структуры материалов на нано- и микроуровне [18, 19]. *SEM* позволяет получать изображения поверхности с высоким разрешением, выявлять общую морфологию, размер пор, частиц и их агрегатов. *TEM*, в свою очередь, дает более детальную информацию о внутренней структуре, кристалличности отдельных наночастиц, их размере и форме, а также о распределении различных фаз в комбинированных материалах. В сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (*EDX*), *TEM* позволяет проводить элементный анализ и картирование распределения элементов.

Порошковая рентгеновская дифракция (*ПРД*): Метод *XRD* (*X-ray Diffraction*) является стандартным инструментом для определения фазового

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

состава, кристалличности и размера кристаллитов в золь-гель материалах [20, 21]. Дифракционные картины позволяют идентифицировать кристаллические фазы, а по ширине дифракционных пиков (с использованием уравнения Шеррера) можно оценить средний размер кристаллитов. Мониторинг изменений в дифракционных картинах после термообработки позволяет отслеживать процессы кристаллизации аморфных фаз и фазовые переходы.

Адсорбция-десорбция азота (*БЭТ*): Метод *BET* (*Brunauer-Emmett-Teller*), основанный на изотермах адсорбции-десорбции газов (чаще всего азота), позволяет определить удельную поверхность, общий объем пор и распределение пор по размерам (методы *BJH*, *DFT*) в пористых материалах [22, 23]. Эти параметры являются критически важными для таких применений, как катализ (доступность активных центров), адсорбция (емкость сорбента) и сенсоры (скорость диффузии аналита).

Малоугловое рассеяние нейтронов (*МУРН*): Метод *SANS* (*Small-Angle Neutron Scattering*) аналогичен *SAXS*, но использует нейтроны вместо рентгеновских лучей. Он особенно полезен для изучения неоднородностей в материале на масштабах от нанометров до микрометров, а также для исследования гибридных систем, где контраст между органической и неорганической фазами может быть усилен дейтерированием органических компонентов [24, 25]. *SANS* позволяет исследовать структуру пор, полимерных цепей и их взаимодействие с неорганической матрицей.

Атомно-силовая микроскопия (*АСМ*): Метод *AFM* (*Atomic Force Microscopy*) позволяет исследовать топографию поверхности материалов на наноразмерном уровне с высоким разрешением, а также измерять локальные механические свойства, такие как твердость, эластичность и адгезия [26, 27]. *AFM* может быть использован для визуализации отдельных частиц, пор и дефектов на поверхности, а также для изучения процессов роста пленок.

Порозиметрия ртути: Данный метод используется для определения распределения пор по размерам в диапазоне от нанометров до микрометров, а

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

также общего объема пор и плотности материала [28]. Он основан на проникновении ртути под давлением в поры материала.

Комплексное применение этих методов позволяет получить всестороннее и глубокое понимание кинетики реакций, механизмов агрегации и формирования сети, а также конечной пористой, фазовой и морфологической структуры золь-гель материалов. Это знание является основой для оптимизации условий синтеза и целенаправленного создания материалов с заданными свойствами для конкретных применений.

1.3 Современные инструментальные и вычислительные методы анализа золь-гель систем.

Развитие современных инструментальных и вычислительных методов значительно расширило возможности исследования золь-гель систем, позволяя получать более глубокое и многомерное понимание сложных процессов самоорганизации и самосборки на различных иерархических уровнях – от атомного до макроскопического. Эти методы позволяют не только характеризовать конечные материалы, но и отслеживать динамику их формирования в реальном времени, а также предсказывать поведение систем с помощью моделирования.

Тонкопленочные и дисперсные наноматериалы получали золь-гель методом. Пленкообразующие растворы готовили на основе этилового спирта, тетраэтоксисилана, тетраэтоксититана, тетрахлоридтитана, пентахлорида тантала, оксохлоридов и ацетилацетонатов циркония и гафния, с концентрацией растворов 0,3-0,8 моль/л; в качестве непленкообразующих компонентов использовали нитраты и хлориды РЗЭ (где РЗЭ-Y, La, Nd, Ga, Ho, Er), нитрат висмута и порошок ультрадисперсного алюминия. Пленки получали на подложках из стекла, монокристаллического кремния, кварца, поликора, сапфира, хлорида натрия методами центрифугирования и вытягивания. Дисперсные композиционные материалы из ПОР с введением в их состав УДП алюминия.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

Раздел физики, посвященный изучению вязкости, называется вискозиметрией. Наиболее распространены четыре метода измерения вязкости капиллярный метод, метод падающего шара, ротационный метод и ультразвуковой метод. В особую группу следует выделить методы измерения микровязкости, основанные на наблюдении броуновского движения ионов или диффузии частиц.

Разнообразие вискозиметров обуславливается широким диапазоном измеряемых значений вязкости (от 10^{-5} Па*с у газов до 10^{12} Па*с у полимеров), а также возможностью измерения в условиях низких и высоких температур и давлений.

На практике наибольший интерес для оценки старения золей, образования гелей и способности золей к пленкообразованию представляют значения вязкости порядка единиц Па*с. В научно-технической литературе по золь-гель-технологии также используют внесистемную единицу — пуаз, названную в честь ученого Пуазейля ($1 \text{ пуаз} = 0,1 \text{ Па*с}$).

1.3.1 Современные инструментальные методы. Постоянное совершенствование аналитического оборудования и появление новых методов открывают беспрецедентные возможности для изучения золь-гель систем.

— *Эллисометрия*: Этот оптический метод является неразрушающим и позволяет измерять толщину, показатель преломления и другие оптические свойства тонких пленок, получаемых золь-гель методом, с высокой точностью [29, 30]. Мониторинг этих параметров *in situ* в процессе сушки и термообработки дает ценную информацию о плотности пленки, ее пористости, а также о кинетике уплотнения и фазовых превращений. Например, изменение показателя преломления может указывать на удаление растворителя или органических компонентов, а также на рост плотности неорганической сетки;

— *термический анализ (ТА)*: Комплекс методов термического анализа, включающий *TGA (Thermogravimetric Analysis)* и *DSC (Differential Scanning Calorimetry)*, широко используется для изучения термической стабильности

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

золь-гель материалов, определения содержания органических компонентов (например, остаточных алкоксидных групп, растворителя или темплатов), а также для мониторинга фазовых переходов, реакций кристаллизации и других термических эффектов при термообработке [31, 32]. *TGA* позволяет количественно определить потери массы при нагревании, связанные с испарением растворителя, дегидратацией или разложением органических веществ. *DSC* регистрирует тепловые эффекты (экзо- или эндотермические), связанные с фазовыми переходами (например, аморфно-кристаллический переход), реакциями полимеризации или разложения;

— рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС): Метод *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) является поверхностно-чувствительным методом, позволяющим анализировать элементный состав поверхности материалов (глубина анализа составляет несколько нанометров) и химическое состояние элементов [33, 34]. Это критически важно для понимания взаимодействия между различными компонентами в гибридных системах, анализа поверхностных модификаций, определения степени гидролиза или конденсации на поверхности частиц, а также для изучения формирования связей между органической и неорганической фазами;

— синхротронное излучение и нейтронные источники: Использование мощных источников синхротронного излучения и нейтронов открывает беспрецедентные возможности для *in situ* и *operando* исследований золь-гель процессов, позволяя мониторить изменения в структуре и морфологии материалов в реальных условиях синтеза или эксплуатации [35, 36]. Например, *in situ SAXS* или *WAXS* (*Wide-Angle X-ray Scattering*) на синхротроне позволяют отслеживать формирование и рост наночастиц, их агрегацию, а также процессы кристаллизации в процессе синтеза с высоким временным разрешением. Нейтронные методы, такие как *SANS* (уже упомянутый в 1.2.2) и *neutron reflectometry*, особенно полезны для изучения гибридных систем и тонких

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

пленок, где контраст между органической и неорганической фазами может быть усилен дейтерированием;

— спектроскопия комбинационного рассеяния света с усилением на поверхности (*SERS*): Хотя и не является исключительно золь-гель методом, *SERS* (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) может быть использована для изучения адсорбции молекул на поверхности золь-гель материалов, особенно если материал содержит наночастицы благородных металлов. Это позволяет исследовать поверхностные взаимодействия и каталитические свойства [37];

1.3.2 Вычислительные методы. Параллельно с развитием экспериментальных методов, значительный прогресс в вычислительной химии и материаловедении привел к появлению мощных инструментов для моделирования и предсказания поведения золь-гель систем, дополняя и интерпретируя экспериментальные данные.

— молекулярная динамика (МД): Метод *MD* (*Molecular Dynamics*) позволяет моделировать движение атомов и молекул в системе с течением времени, что дает возможность изучать механизмы гидролиза, конденсации, агрегации и формирования сети на атомном уровне [38, 39]. *MD* симуляции могут предсказывать структуру и динамику золь-гель прекурсоров, промежуточных кластеров, а также конечных гелевых структур. Они позволяют исследовать влияние растворителя, температуры и концентрации на кинетику реакций и морфологию образующихся агрегатов;

— методы Монте-Карло: Эти методы широко используются для моделирования процессов агрегации, перколяции и гелеобразования в золь-гель системах [40, 41]. Они позволяют предсказывать время гелеобразования, критические концентрации, а также морфологию образующейся полимерной или коллоидной сети. Методы Монте-Карло особенно полезны для изучения крупномасштабных структурных изменений;

— квантово-химические расчеты (*DFT*): Методы *DFT* (*Density Functional Theory*) являются мощным инструментом для исследования

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

электронной структуры, реакционной способности и энергетических барьеров для элементарных реакций гидролиза и конденсации [42, 43]. Эти расчеты могут помочь понять, почему определенные прекурсоры реагируют быстрее, образуют более стабильные связи или имеют специфические предпочтения в формировании структуры. *DFT* также используется для изучения взаимодействия молекул с поверхностями золь-гель материалов;

— методы конечных элементов (МКЭ): *FEM (Finite Element Method)* применяется для моделирования механических свойств гелей, аэрогелей и ксерогелей, а также для анализа напряжений и деформаций, возникающих в процессе сушки [44, 45]. Это крайне важно для предотвращения растрескивания материалов, особенно при получении тонких пленок или монолитных образцов. *FEM* позволяет оптимизировать условия сушки для получения материалов с заданными механическими свойствами;

— машинное обучение и искусственный интеллект (ИИ): Применение *ML (Machine Learning)* и *AI (Artificial Intelligence)* в золь-гель химии находится на стадии активного развития, но уже демонстрирует значительные перспективы [46, 47]. *ML* модели могут быть обучены на больших массивах экспериментальных данных для предсказания свойств материалов на основе параметров синтеза, для оптимизации условий получения материалов с заданными характеристиками, а также для идентификации скрытых корреляций между условиями синтеза, структурой и свойствами. Это позволяет ускорить процесс разработки новых материалов и снизить количество дорогостоящих экспериментальных исследований;

Интеграция современных инструментальных и вычислительных методов позволяет создавать комплексные, мультимасштабные модели золь-гель процессов, что приводит к беспрецедентно глубокому пониманию механизмов самоорганизации и самосборки. Это знание, в свою очередь, является движущей силой для рационального дизайна, синтеза и оптимизации новых

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

функциональных материалов с улучшенными свойствами для самых разнообразных применений.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

2 Спектроскопические и микроскопические исследования комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния

Комбинированные золь-гель системы, включающие диоксид олова (SnO_2) и диоксид кремния (SiO_2), представляют значительный интерес благодаря синергетическому сочетанию уникальных свойств каждого компонента. SnO_2 известен своими полупроводниковыми свойствами, высокой чувствительностью к газам, что делает его перспективным для газовых сенсоров, а также каталитической активностью и прозрачностью [48, 49]. SiO_2 , в свою очередь, обеспечивает механическую прочность, термическую стабильность, химическую инертность, а также возможность контролировать пористость и удельную поверхность композита. Создание таких композитов золь-гель методом позволяет достичь гомогенного распределения компонентов на наноуровне, что критически важно для улучшения функциональных характеристик. Для всестороннего понимания структуры, морфологии, фазового состава и взаимодействия между компонентами в таких системах необходим комплексный подход, включающий различные спектроскопические и микроскопические методы.

2.1 Разработка методики синтеза комбинированных золь-гель систем диоксид олова- диоксид кремния

Известно, что принцип работы газовых сенсоров хеморезистивного типа заключается в изменении электрического сопротивления чувствительного элемента при химической адсорбции газов на поверхности газочувствительного материала (как правило, полупроводниковых оксидов металлов, например ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и др.). В зависимости от типа электропроводности оксида и окислительно-восстановительных свойств газов электрическое сопротивление может как увеличиваться, так и уменьшаться. Важной особенностью данного

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ			
Изм.	Лист	Надокум	Подп.	Дата	Спектроскопические и микроскопические исследования комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния	Лит.	Лист	Листов
Разраб.	Лавриков						26	71
Пров.	Карманов							
Н.контр	Рыжова			18.06.15		гр. 21ПД1		
Утв.								

типа сенсоров является их простота изготовления, низкая себестоимость, высокая селективность. В целом, работы в области создания газовых сенсоров ведутся уже несколько десятилетий, однако постоянно возникают задачи, для решения которых требуются устройства с существенно улучшенными параметрами, которые недостижимы с использованием известных технологий. Так, в некоторых случаях необходимо одновременно поднять на новый уровень несколько характеристик, например чувствительность и быстродействие, селективность и возможность интеллектуального анализа многокомпонентных газовых смесей. При этом улучшение одной из характеристик неизбежно приводит к ухудшению другой, например рост чувствительности, в большинстве случаев сопровождается уменьшением селективности.

Целью настоящей работы является разработка рационального и научно обоснованного подхода определения оптимальных структурных параметров двухкомпонентной системы диоксид олова – диоксид кремния с точки зрения создания на ее основе сенсорных устройств обнаружения газов. В качестве основного структурного параметра на микроуровне рассматривается размер кристаллитов (зерен), а на макроуровне размер фрактальных агрегатов, образованных из кристаллитов в процессе самосборки и самоорганизации.

Достоверно установлено, что использование только мелких зерен в структуре металлооксидных наноматериалов не является оптимальным решением, так как для такого рода наноматериалов характерно слишком высокое сопротивление (десятки и сотни МОм, а в некоторых случаях ГОм) в кислородной атмосфере. Кроме того, при определенных размерах зерна могут быть непроводящими даже при появлении восстанавливающего газа. Мелкие зерна зачастую обуславливают высокую плотность, т.е. низкую пористость металлооксидного наноматериала, а следовательно, большое время отклика и восстановления. Отдельной проблемой является термическая и временная нестабильность наноматериала. Использовать только большие зерна и/или поры также не является оптимальным решением, так как в этом случае можно

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

ожидать относительно высокое быстроедействие и низкую чувствительность, так как при их спекании образуются области, которые не перекрываются. С точки зрения детектирования восстанавливающих газов оптимальными являются кристаллиты со средним размером, которые образуют перешейки с заданной площадью межкристаллических барьеров, эти перешейки закрыты или почти закрыты в кислородной атмосфере и открываются при контакте с анализируемым газом. Для окислительных газов оптимальными являются другие условия, согласно которым на воздухе каналы открыты, а при контакте с газом-аналитом они перекрываются.

Решение указанных задач возможно в рамках методов и подходов наноструктурной инженерии. В настоящей работе для управления указанными структурными параметрами предлагается использовать принципиально новые методы и подходы, основанные на комбинировании двухкомпонентных золь-гель систем диоксид олова – диоксид кремния с различным временем созревания.

Пленкообразующие золи готовились в рамках модифицированной золь-гель методики. Схема проведенного эксперимента представлена на рисунке 2.1 Следует отметить, что непосредственно перед получением образцов в виде тонких пленок были подготовлены комбинированные золь-гель системы путем смешения золь со временем созревания 1 ч и 24 ч в заданном соотношении 1:1, 1:2, 2:1.

Тонкопленочные образцы готовили путем нанесения пленкообразующих золь на подложки из окисленного монокристаллического кремния КЭФ (100) размером 10×10 мм² методом центрифугирования с последующим отжигом в воздушной атмосфере. Исследование морфологии поверхности образцов, полученных на основе комбинированных золь-гель систем, проводилось с помощью растрового электронного микроскопа VEGA3 SBH (Tescan).

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

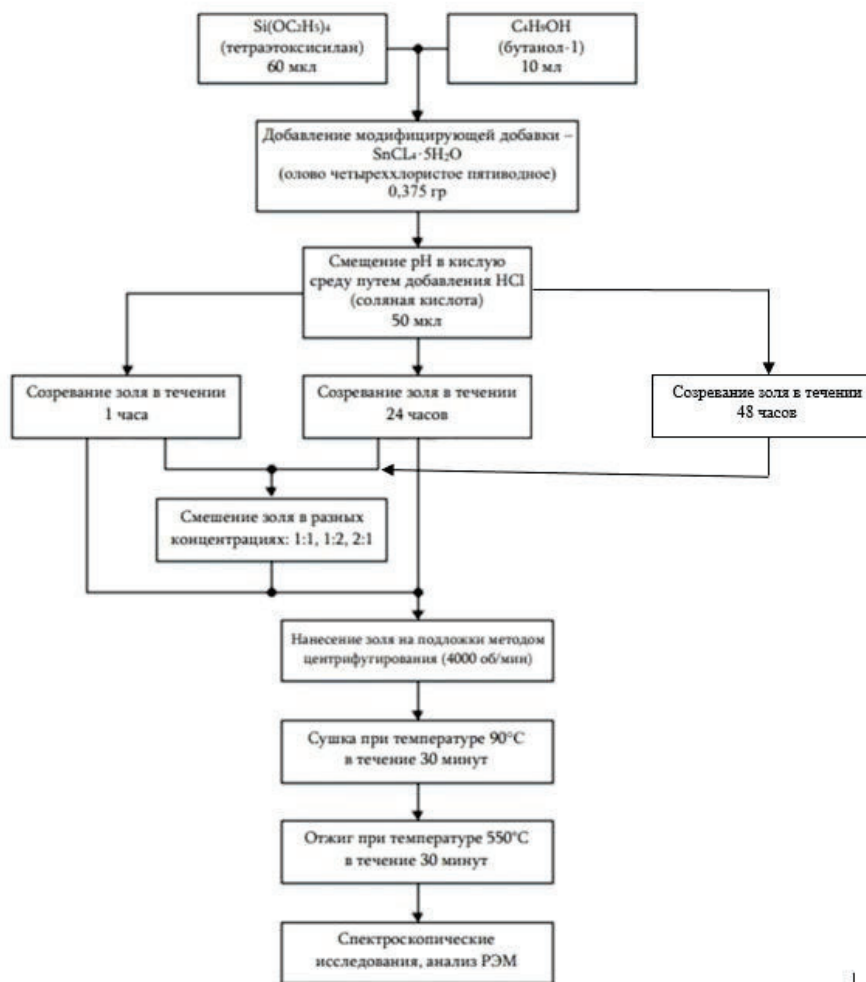
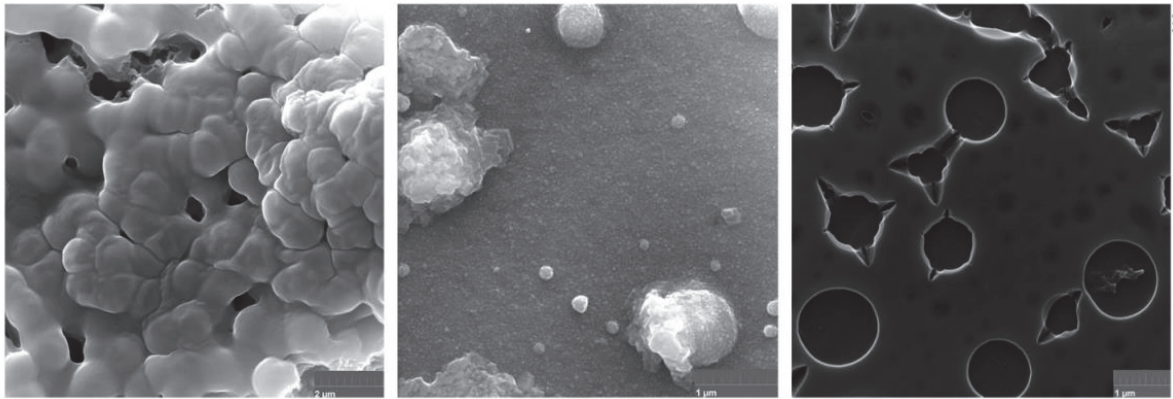


Рисунок 2.1 - Схема эксперимента по получению комбинированных двухкомпонентных золь-гельсистем диоксид олова – диоксид кремния

На рисунок 2.2 представлены результаты исследования морфологии поверхности тонкопленочных образцов, полученных на основе комбинированных двухкомпонентных золь-гельсистем диоксид олова – диоксид кремния.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		



а)

б)

в)

Рисунок 2.2 РЭМ - изображения морфологии поверхности тонкопленочных образцов, полученных на основе комбинированных двухкомпонентных золь-гельсистем диоксид олова – диоксид кремния при смешении пленкообразующих зольей со временем созревания 1 ч и 24 ч в объемном соотношении: а – 1:1; б – 1:2; в – 2:1

Анализ полученных данных показывает, что смешение двухкомпонентных пленкообразующих зольей в заданном объемном соотношении приводит к новому типу морфологии поверхности пленок диоксид олова – диоксид кремния, которая обладает дополнительными уровнями пространственной иерархии. По данным рис. 2, однозначно идентифицируется уровень наноструктур, образованный квазисферическими частицами диоксида олова – диоксида кремния, размером 100 нм и менее, и уровень микроструктур, основу которых составляют фрактальные агрегаты более крупного размера (500 нм и более). Достоверно 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. Данные структуры, полученные на основе комбинированных золь-гель систем, полностью отвечают задачам наноструктурной инженерии и могут использоваться для создания высокочувствительных и быстродействующих сенсорных устройств обнаружения газов.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

2.2 Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии

В последние годы все больший интерес вызывают широкополосные полупроводниковые оксиды металлов, такие как ZnO , SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 и др. Прежде всего, это связано с широкой сферой их практического применения, включающей, среди прочего, решение газочувствительных задач. В то же время становится все более важным разрабатывать новые методы и подходы к разработке наноструктур, которые позволяют управлять свойствами этих материалов как посредством воздействий на макроуровне, так и путем управления процессом их синтеза на самых ранних стадиях. Например, известно, что изменение времени созревания пленкообразующего золя приводит к появлению нового типа микро- и наноструктуры оксидного материала металла.

Комбинированные золь-гель системы SiO_2 – SnO_2 были получены в рамках методов и подходов наноструктурной инженерии, которые были впервые

предложены для управления процессом иерархической самосборки нано- и микроструктур оксида цинка. Основная идея заключается в смешивании пленкообразующих золь с различным временем созревания в заданном объемном соотношении (1:1, 2:1, 1:2). В рамках данного исследования был проведен анализ двухкомпонентного SiO_2 - Получена система SnO_2 с массовой долей диоксида олова 80 мас.%. Синтезированы тонкие пленки на основе комбинированных золь-гель систем путем нанесения пленкообразующих золь на подложки из окисленного монокристаллического кремния *KEF* (100) размером 10×10 мм² центрифугированием (со скоростью 4000 об/мин) с последующим отжигом в атмосфере воздуха (в течение 30 мин при температуре 550°C). Качественный состав пленкообразующих золь, а также процессы иерархической самосборки были изучены методом ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре *FSM 1201* (ООО "Инфраспек", Россия) в рамках метода многократного ослабления полного внутреннего отражения с использованием

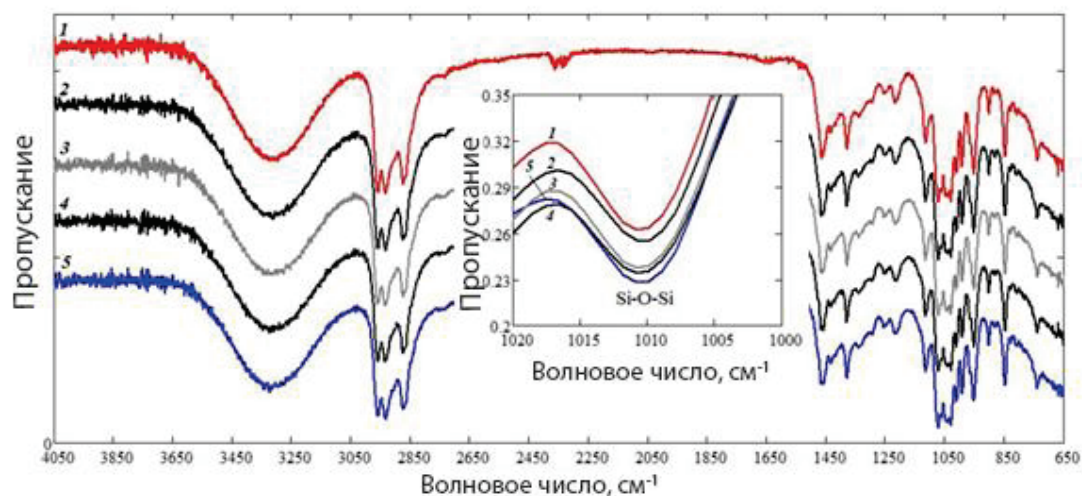
					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

ячейки $MNPVO36$ ZnSe. Морфология поверхности образцов, полученных на основе комбинированные золь-гель системы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа *MIRA3 (Tescan)*.

На рисунке 2.3 представлены ИК-спектры комбинированных золь-гель систем $SiO_2 - SnO_2$ со временем выдержки 1 час (образец № 1). 1) и 24 часа (образец № 5) соответственно, а также ИК-спектры зольей, полученные путем смешивания образцов № 1 и № 5 в объемном соотношении 2:1 (образец № 2), 1:1 (образец № 3) и 1:2 (образец № 4) соответственно.

Анализ представленных ИК-спектров показывает , что смешивание пленкообразующих зольей с разным временем созревания не приводит к появлению новых характерных колебательных мод. Это позволяет сделать вывод о том, что новые химические связи не образуются. образуется, и не происходит заметного изменения качественного состава комбинированных золь-гель систем при смешивании зольей с различным временем созревания. Для анализа процессов самосборки, происходящих в рассматриваемых комбинированных золь-гель системах, наиболее информативным является пик поглощения с максимумом 1010 см^{-1} (врезка на рисунке 2.3), что соответствует результатам предыдущих исследований. Этот режим колебаний соответствует симметричным растягивающим колебаниям Si-O-Si и снижению пропускной способности с увеличением срока созревания время пленкообразования зольей соответствует процессу гидролитической поликонденсации, следствием которой является иерархическая самосборка нано- и микроструктур $SiO_2 - SnO_2$, имеющих фрактальную природу .

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		



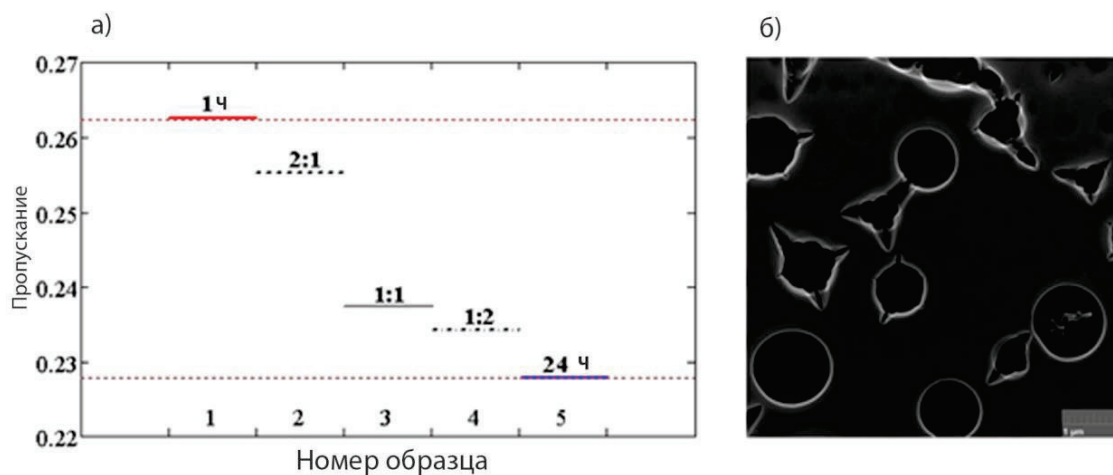
1 соответствует 1 часу, 2 - 1 часу + 24 часам в соотношении по объему 2:1, 3 - 1 часу + 24 часам в соотношении по объему 1:1, 4 - 1 часу + 24 часам в соотношении по объему 1:2, 5 - 24 часам

Рисунок 2.3 – ИК-спектры пропускания комбинированных золь-гель систем с различным временем созревания

На рисунке 2.4, а показана диаграмма, иллюстрирующая взаимосвязь между скоростью ИК-пропускания комбинированных золь-гель систем и временем созревания, а также объемным соотношением смешанных золей. Анализ диаграммы показывает, что для исследуемых комбинированных золь-гель систем увеличение времени созревания приводит к очевидному снижению скорости передачи с 0,263 до 0,229 в течение 1 часа и 24 часов соответственно. Принимая во внимание, что исследуемый колебательный режим соответствует процессу гидролитической поликонденсации, это можно отнести к увеличению фрактальных кластеров в процессе самосборки. Смешивание пленкообразующих золей в заданном объемном соотношении приводит к тому, что на иллюстративной диаграмме минимальная скорость прохождения анализируемой колебательной моды расположена ближе к пленкообразующему золю, соотношение которого больше. Это позволяет предположить, что смешивание золей с различным временем созревания приводит к новому типу распределения фрактальных кластеров по размерам и, в конечном счете, к

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

новому типу структуры тонких пленок, синтезируемых из комбинированных золь-гель систем. В частности, смешивание пленкообразующих золь с созревани^{ем} времени в 1 час и 24 часа в объемном соотношении 2:1 приводит к образованию нано- и микроструктур SiO₂ -SnO₂ (рис. 2.2, б) с иерархической пространственной организацией.



(а) коэффициент прохождения ИК-излучения через комбинированные золь-гель системы и изображение СЭМ

(б) РЭМ-изображения тонкой пленки, синтезированной из комбинированных золь-гель систем, полученных путем смешивания золь со временем созрева^{ния} 1 час и 24 часа в объемном соотношении 2:1.

Рисунок 2.4 – Иллюстративная диаграмма

Таким образом, данное исследование показывает, что инфракрасная спектроскопия является перспективным методом изучения иерархической самосборки нано- и микроструктур SiO₂ -SnO₂ в комбинированных золь-гель системах. Установлено, что перемешивание почв с разным временем созрева^{ния} влияет на интенсивность характерных пиков и полос поглощения, соответствующих процессу гидролитической поликонденсации. Полученные спектроскопические картины были подтверждены экспериментальными данными сканирующей электронной микроскопии тонких пленок, синтезированных из комбинированных золь-гель систем.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

2.3 Исследование адсорбции ОН-групп на поверхности золь-гель систем диоксид олова – диоксид кремния

В последние годы возникает большой интерес к нанокристаллическим материалам. Катализаторы, нанокерамика, композиционные материалы, полимернеорганические нанокомпозиты, нанокристаллические жаропрочные сплавы — вот только начало списка материалов, которые уже сегодня производятся в промышленных объемах и широко используются. Рост интереса к вышеперечисленным материалам стимулировал значительную активность в исследовании их свойств. Экспериментальные для исследования адсорбции ОН-групп образцы были получены в рамках золь-гель технологии, использовались золи на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. Для их приготовления применялись: Тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Дистиллированная вода. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Время созревания зольей 2 часа, а температура - 25°C . Гидролиз проводился в кислой среде (в качестве катализатора использовалась соляная кислота HCl). Подложками для получения пленок служил монокристаллический кремний. Золь на подложки наносился методом центрифугирования при скорости 3000 об/мин в течение 60 с. Отжиг проводился при 100°C - 600°C в течение 30 минут. Для исследования количественного состава образцов $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ использовался метод ИК-спектроскопии, который позволяет определить связи между атомами и их концентрацию в анализируемом материале. Для исследования образцов использовался Фурье-спектрометр марки ФСМ 1201. Типичные спектрограммы образцов, полученных при температурах отжига 100°C , 200°C ... 600°C , представлены на рисунке 2.5.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

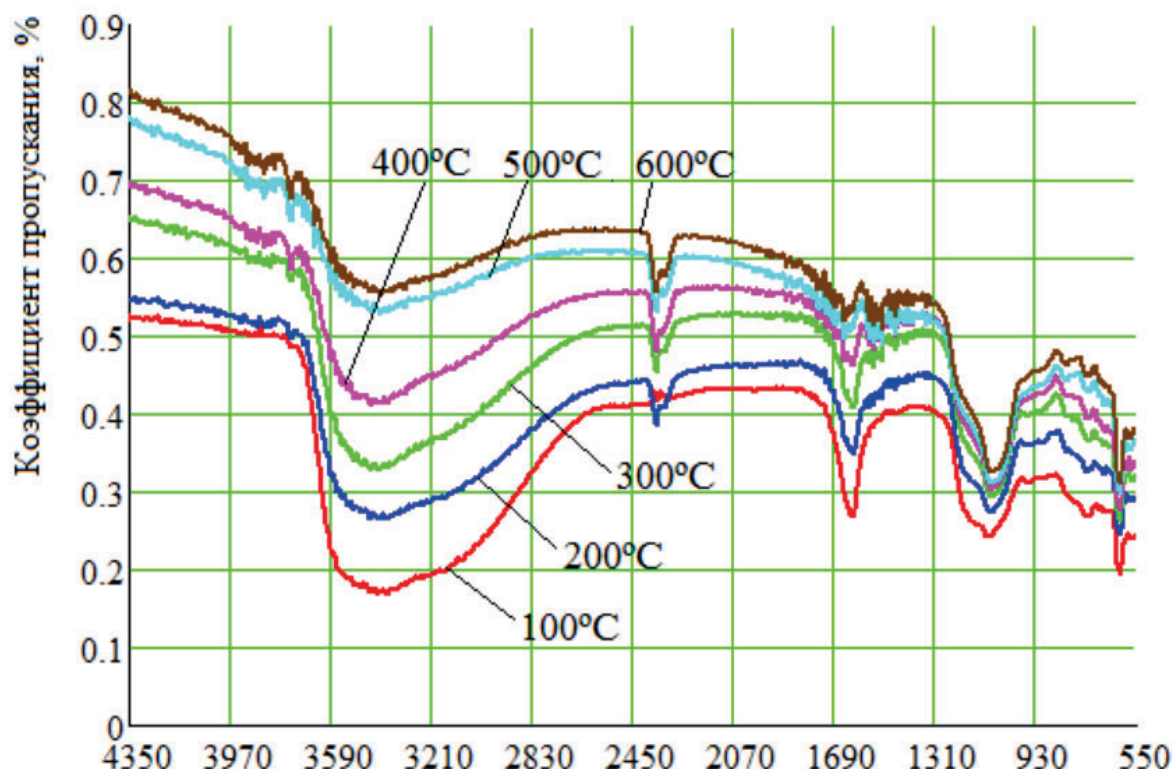


Рисунок 2.5 – ИК спектры золь-гель систем $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, полученных при различной температуре отжига

Детальный анализ качественного состава полученных экспериментальных образцов представлен в работах. Для исследования особенностей адсорбции ОН-групп на поверхности и в объеме пористых наноконпозиционных материалов на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ использовались пики поглощения на обратной длине волны 2590 см^{-1} - 3690 см^{-1} , соответствующие валентным симметричным колебаниям связей О-Н.

Интегральная интенсивность связи (площадь пика) является количественной характеристикой, которая рассчитывается из спектра и отражает изменения, возникающие в структуре пленки. Разработаны методика и универсальная программа расчета концентрации компонентов в образцах, исследуемых методом ИК Фурье-спектроскопии. Методика заключается в следующем:

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

- 1) осуществляется загрузка ИК – спектра в формате *.dat в программном обеспечении MathCad;
- 2) выбирается анализируемый диапазон волновых чисел, в которых лежит исследуемый пик поглощения и устанавливаются исходные данные;
- 3) рассчитывается концентрация химических связей. Определяются индексы массива, соответствующие заданным волновым числам;
4. составляется матрица, с соответствующими заданными волновым числами;
- 5) осуществляется перерасчет коэффициента пропускания в коэффициент поглощения;
- 6) определяется интегральная интенсивность полосы;
- 7) производится выравнивание по базовой линии, разложение сложных пиков на составляющие, расчет и суммирование интегральной интенсивности для каждого типа связи;
- 8) рассчитывается приведенная масса двухатомной системы;
- 9) определяется параметр, по которому можно сравнивать и характеризовать связи молекул между собой. Это - концентрация связей C (плотность колеблющихся осцилляторов), которые можно рассчитать по формуле

$$C = \frac{27 \cdot c^2}{\pi \cdot e^2} \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\sqrt{\epsilon} \cdot \mu}{(\epsilon + 2)^2} \cdot S \quad (2.1)$$

где e – заряд электрона; ϵ – диэлектрическая проницаемость пленки на частоте минимума пропускания; c – скорость света в вакууме; μ – приведенная масса связи; S – интегральная интенсивность полосы (площадь пика под кривой). В таблице 2.1 приведены результаты расчетов концентрации О-Н в зависимости от температуры отжига.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

Таблица 2.1 – Данные расчетов концентрации О-Н в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °С	Концентрация, $\text{С} \cdot 10^{-20}, \text{см}^{-3}$

Рассчитанные и экспериментальные значения концентрации связи в зависимости от температуры отжига приведены на рисунке 2.6

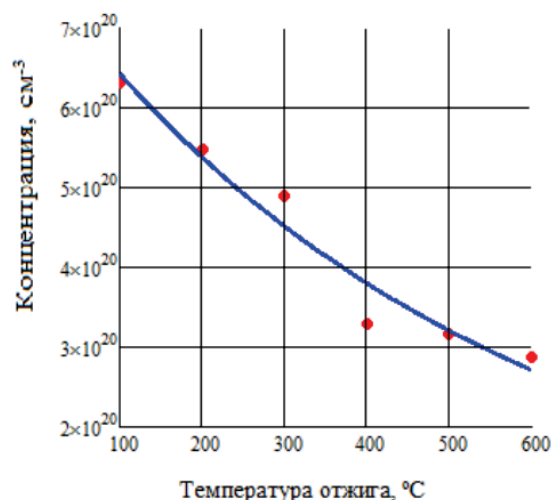


Рисунок 2.6 - Зависимость концентрации связи от температуры отжига

На основе статистической обработки экспериментальных данных найдено уравнение, связывающее концентрацию связей и температуру отжига образцов. Из рисунка 2.6 видно, что наблюдается хорошая корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями, что указывает на правомерность разработанной методики определения концентрации связи. 3

Разработана методика с использованием ИКФурье спектрометра, позволяющая определить концентрацию связей между атомами в исследуемом

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

материале. Установлена корреляция между концентрацией связей О-Н в пленках от температуры отжига. Показано, что с увеличением температуры отжига уменьшается концентрация связей О-Н. Полученные экспериментальные данные и разработанные методики могут быть использованы для разработки приборов нанoeлектроники нового поколения, включая газовые сенсоры и датчики вакуума.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

3 Безопасность жизнедеятельности с оборудованием нанодиагностики

Данный раздел дипломной работы посвящен анализу потенциальных опасностей и вредных факторов, которые могут возникнуть при выполнении исследований, и разработке мер по обеспечению безопасных условий труда в соответствии с действующими нормативными актами Российской Федерации. Работа включает использование химических реактивов, электрооборудования и проведение синтеза наноматериалов, что требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

3.1 Анализ потенциально опасных и вредных производственных факторов

В ходе выполнения дипломной работы студент сталкивается с комплексом опасных и вредных факторов, классифицируемых согласно ГОСТ 12.0.003-2015:

Химические факторы:

1. Токсичные и едкие вещества: Работа проводится с использованием прекурсоров и реагентов:

- тетрозтоксисилан ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Малотоксичное, но горючее вещество. Пары могут вызывать раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей.

- олово четыреххлористое пятиводное ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Едкое вещество, при контакте с кожей и слизистыми вызывает химические ожоги. При гидролизе выделяет хлороводород, обладающий удушающим действием.

- соляная кислота (HCl). Едкая, коррозионно-активная жидкость. Концентрированные растворы выделяют пары хлороводорода, вызывающие раздражение дыхательных путей, кашель, удушье и воспаление слизистых.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ			
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата	Безопасность жизнедеятельности с оборудованием нанодиагностики	Лит.	Лист	Листов
Разраб.		Лавриков					40	41
Пров.		Карманов						
Н.контр		Рыжова		18.06.15		гр. 21ПД1		
Утв.								

- бутанол-1 (C₄H₉OH). Горючая жидкость с наркотическим действием при вдыхании паров в высоких концентрациях; вызывает раздражение глаз и кожи.

- наноматериалы. В процессе синтеза образуются наночастицы диоксида олова и диоксида кремния. Потенциальная опасность наноматериалов заключается в их высокой проникающей способности и не до конца изученном токсикологическом воздействии на организм.

2. Физические факторы:

- электрический ток. Используемое оборудование (центрифуга, печь, РЭМ, ИК-спектрометр) питается от сети напряжением 220/380 В. Поражение электрическим током возможно при нарушении изоляции, отсутствии заземления или нарушении правил эксплуатации;

- повышенная температура поверхностей. Процесс отжига пленок при 550°C и сушки при 90°C создает риск получения термических ожогов при контакте с нагревательными элементами печи и рабочей камерой;

- движущиеся машины и механизмы. Ротор центрифуги, вращающийся со скоростью до 4000 об/мин, представляет механическую опасность;

- ионизирующее излучение: растровый электронный микроскоп является источником побочного (тормозного) рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом.

3. Психофизиологические факторы:

- Напряжение зрения и внимания: Длительная работа на микроскопе и спектрометре, требующая точности и концентрации, может приводить к зрительному утомлению и нервно-эмоциональному напряжению.

3.2 Мероприятия по обеспечению безопасных условий труда

3.2.1 Требования к помещению и организации рабочего места.

Лабораторное помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности (Федеральный закон № 123-ФЗ) и санитарным нормам. Рабочие столы должны иметь химически стойкое покрытие. Помещение должно быть

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, а место для работы с летучими и токсичными веществами – локальным вытяжным шкафом.

3.2.2 Химическая безопасность

1. Все операции с тетраэтоксисиланом, соляной кислотой и бутанолом-1 должны проводиться в вытяжном шкафу.

2. Обязательно использование средств индивидуальной защиты (СИЗ) в соответствии с ГОСТ 12.4.011-89: защитный халат, перчатки из нитрила или неопрена, устойчивые к действию кислот и растворителей, и герметичные защитные очки.

3. Для работы с наноматериалами следует использовать респираторы класса FFP2 или FFP3 для защиты органов дыхания.

4. Химические отходы должны собираться в специальную, герметично закрывающуюся и промаркированную тару для последующей утилизации специализированными организациями.

3.2.3 Электробезопасность

1. Все электрооборудование должно быть заземлено в соответствии с "Правилами устройства электроустановок" (ПУЭ).

2. Запрещается эксплуатация оборудования с поврежденной изоляцией проводов или неисправными корпусами. Перед каждым включением необходимо проводить визуальный осмотр.

3. Подключение и отключение приборов производить только сухими руками, держась за корпус вилки.

3.2.4 Безопасность при работе с оборудованием

Высокотемпературная печь. Загрузку и выгрузку образцов производить с помощью длинных металлических щипцов, надев термостойкие перчатки. Не размещать вблизи печи легковоспламеняющиеся вещества и материалы.

Центрифуга. Пробирки или подложки перед установкой в ротор должны быть статически сбалансированы. Запрещается открывать крышку до полной

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

остановки ротора и превышать максимально допустимую скорость вращения, указанную в паспорте оборудования.

Растровый электронный микроскоп. К работе допускается только персонал, прошедший специальное обучение. Современные микроскопы имеют встроенную радиационную защиту, однако необходимо регулярно проводить дозиметрический контроль на рабочем месте в соответствии с СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)". Запрещается нарушать целостность защитного корпуса прибора.

3.3 Действия в аварийных ситуациях

1. При разливе химикатов:

Кислота: Ограничить зону разлива, засыпать песком или нейтрализующим порошком (сода, вермикулит). После полной абсорбции собрать в контейнер для отходов, используя СИЗ [50]. Место разлива обработать раствором соды и промыть водой.

Горючая жидкость (Бутанол-1, TEOS): Отключить все нагревательные приборы, обесточить оборудование. Засыпать место разлива песком или другим негорючим адсорбентом.

2. При попадании химикатов на кожу или в глаза:

Немедленно промыть пораженный участок большим количеством проточной воды в течение 15-20 минут. При ожоге кислотой можно дополнительно обработать слабым раствором пищевой соды [51]. Срочно обратиться в медпункт.

3. При возгорании:

Обесточить электрооборудование. Сообщить о пожаре руководителю и в пожарную охрану по телефону 101 или 112. Приступить к тушению огня с помощью первичных средств пожаротушения (углекислотный или порошковый огнетушитель) [52].

4. При поражении электрическим током:

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

Немедленно освободить пострадавшего от действия тока, отключив рубильник или используя сухой непроводящий предмет. Вызвать скорую помощь и, при отсутствии признаков жизни, приступить к оказанию первой доврачебной помощи [53].

Соблюдение вышеизложенных правил и инструкций является обязательным условием для обеспечения безопасности и сохранения здоровья при выполнении дипломной работы.

5. Безопасность при работе с оборудованием для нанодиагностики (РЭМ, ИК-спектрометр)

1. Работа на растровом электронном микроскопе и ИК-спектрометре допускается только после прохождения соответствующего инструктажа и под руководством ответственного лица.

2. Современные РЭМ оснащены надежной биологической защитой, которая минимизирует выход рентгеновского излучения за пределы корпуса. Запрещается нарушать целостность корпуса прибора и блокировок безопасности.

3. Для снижения зрительного утомления при длительной работе на микроскопе рекомендуется делать регулярные перерывы (10-15 минут каждый час) [54].

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитический обзор продемонстрировал ключевую роль самоорганизации и самосборки в формировании структуры и свойств материалов, получаемых золь-гель методом. Понимание фундаментальных принципов, лежащих в основе этих процессов, а также использование современных инструментальных и вычислительных методов, является необходимым условием для рационального дизайна и оптимизации функциональных материалов.

В первой части обзора были подробно рассмотрены механизмы самоорганизации, влияние различных параметров синтеза на кинетику гидролиза и конденсации, а также на морфологию образующихся структур. Было показано, как широкий спектр методов, от *NMR* и *FTIR* до *SAXS* и *DLS*, позволяет отслеживать динамику процессов в реальном времени, а электронная микроскопия (*SEM*, *TEM*), рентгеновская дифракция (*XRD*) и методы порометрии предоставляют детальную информацию о конечной структуре. Современные вычислительные подходы, такие как молекулярная динамика, методы Монте-Карло, *DFT* расчеты и машинное обучение, дополняют экспериментальные данные, позволяя моделировать процессы на атомном уровне и предсказывать свойства материалов.

Во второй части обзора был представлен углубленный анализ применения спектроскопических (ИК, Раман, *XPS*, *UV-Vis*, *PL*) и микроскопических (*SEM*, *TEM*, *AFM*, *STM*) методов для исследования комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния (*SnO₂-SiO₂*). Эти методы позволяют не только характеризовать морфологию и фазовый состав композитов, но и выявлять химические взаимодействия на границе раздела фаз, что критически важно для понимания синергетических эффектов и улучшения функциональных свойств.

В целом, интеграция различных методов исследования – как экспериментальных, так и вычислительных – обеспечивает комплексный

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

подход к изучению золь-гель систем. Это позволяет не только глубже понять сложные явления

самоорганизации и самосборки, но и целенаправленно создавать материалы с уникальными и улучшенными характеристиками для широкого спектра применений в различных областях науки и техники. Дальнейшее развитие этих методов и их комбинированное применение будет способствовать прорывам в области материаловедения и нанотехнологий.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Brinker, C. J., & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
2. Whitesides, G. M., & Grzybowski, B. *Self-assembly at all scales*. *Science*, 2002, 295(5564), 2418-2421.
3. Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. VCH, 1995.
4. Livage, J., Coradin, T., & Roux, C. S. *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(10), 818-825.
5. Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., & Popall, M. *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(35-36), 3559-3592.
6. Butler, K. T., Davies, D. W., Hyde, S. M., Van Der Zwaag, J., Sun, C., & Walsh, A. *Machine learning for materials science*. *Nature*, 2018, 559(7715), 547-555.
7. Parashar, V. K., & Sharma, M. K. *FTIR and Raman spectroscopic studies of sol-gel derived silica films*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 45(3), 329-335.
8. Schmidt, P. W. *Small-angle scattering of X-rays by porous materials*. *Journal of Applied Crystallography*, 1991, 24(4), 414-435.
9. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley, 1979.
10. Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, AFM, and STEM*. Springer, 2005.
11. Klug, H. P., & Alexander, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, 1974.
12. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniowska, T. *Reporting physisorption data for gas/solid*

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

systems—with special reference to the determination of surface area and porosity (*Recommendations 1985*). *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4), 603-619.

13. Glatter, O., & Kratky, O. *Small-Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.

14. Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. *Atomic Force Microscope*. *Physical Review Letters*, 1986, 56(9), 930-933.

15. Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Plenum Press, 1985.

16. Azzam, R. M. A., & Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland, 1977.

17. Hohne, G. W. H., Hemminger, W. F., & Flammersheim, H. J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 1996.

18. Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlman, A., Nordberg, R., Hamrin, K., Hedman, J., ... & Bergmark, T. *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, 1967.

19. Als-Nielsen, J., & McMorrow, D. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011.

20. Allen, M. P., & Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1987.

21. Stauffer, D., & Aharony, A. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, 1994.

22. Kohn, W., & Sham, L. J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review*, 1965, 140(4A), A1133-A1138.

23. Zienkiewicz, O. C., & Taylor, R. L. *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals*. Butterworth-Heinemann, 2000.

24. Maciel, G. E., & Sindorf, D. W. *Silicon-29 nuclear magnetic resonance of silica gels and glasses*. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105(2), 295-298.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

25. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan. *Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. Advanced Materials*, 1999, 11(7), 579-585.
26. Engelhardt, G., & Michel, D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. Wiley, 1987.
27. Davies, J. A., & Smith, P. J. *Tin-119 NMR spectroscopy. In NMR of Metal Nuclides*, Wiley, 1990, pp. 19-38.
28. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. Wiley, 2001.
29. Feigin, L. A., & Svergun, D. I. *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, 1987.
30. Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. *An Introduction to Rheology*. Elsevier, 1989.
31. Berne, B. J., & Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover Publications, 2000.
32. Williams, D. B., & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009.
33. Cullity, B. D., & Stock, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001.
34. Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 1982.
35. Lindner, P., & Zemb, T. *Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*. Elsevier, 2002.
36. Bhushan, B. *Handbook of Micro/Nanotribology*. CRC Press, 1999.
37. Webb, P. A., & Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
38. Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

39. Haines, P. J. *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*. Blackie Academic & Professional, 1995.
40. Briggs, D., & Seah, M. P. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1990.
41. Wong, J., & Koningsberger, D. C. *X-Ray Absorption Spectroscopy: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES*. John Wiley & Sons, 1988.
42. Schlücker, S. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(21), 4782-4793.
43. Frenkel, D., & Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
44. Newman, M. E. J., & Barkema, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press, 1999.
45. Parr, R. G., & Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
46. Bathe, K. J. *Finite Element Procedures*. Prentice Hall, 1996.
47. Ramprasad, R., Batra, R., Piliya, G., Mannodi-Kanakkithodi, A., & Kim, C. *Machine Learning in Materials Informatics: Recent Applications and New Frontiers*. *NPJ Computational Materials*, 2017, 3(1), 54.
48. Frank, G., & Kostlin, H. *Electrical properties and defect model of tin dioxide films*. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1984, 34(3), 189-195.
49. Gao, T., & Wang, T. *Gas sensors based on tin dioxide nanostructures*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 100(1-2), 171-175.
50. ГОСТ 12.0.003-2015. "Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация". — Использовался для классификации рисков, связанных с химическими, физическими и психофизиологическими факторами в лаборатории.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

51. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности". — Использовался для определения общих требований к пожарной безопасности лабораторного помещения и действиям при возгорании.

52. ГОСТ 12.4.011-89. "Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация". — На основе этого стандарта были даны рекомендации по выбору и применению средств индивидуальной защиты (СИЗ), таких как перчатки, очки, халаты и респираторы.

53. "Правила устройства электроустановок" (ПУЭ). — Этот документ лег в основу требований по электробезопасности, включая необходимость заземления оборудования и правила его эксплуатации.

54. СанПиН 2.6.1.2523-09 "Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)". — Использовался для формулирования требований безопасности при работе на растровом электронном микроскопе, который является источником побочного ионизирующего излучения.

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)
Лист задания ВКР

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

«Утверждаю»
зав. кафедрой НиМЭ

Пронин И.А.
(фамилия, инициалы)

«05» июня 2025 г.

З А Д А Н И Е на бакалаврскую работу

1. Студент(ка) гр. 21ПД1 факультета информационных технологий и электроники

Направление подготовки 11.03.04. «Электроника и нанoeлектроника»

Профиль Микроэлектроника и твердотельная электроника

Лавриков Александр Геннадьевич

(фамилия, имя, отчество)

2. Руководитель Карманов Андрей Андреевич

(фамилия, имя, отчество)

3. Тема бакалаврской работы Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния

Тема утверждена приказом ПГУ № 582/0 от «25» 04 2025 г.

4. Техническое задание на бакалаврскую работу (вид работы: разработка, проектирование, исследование, и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.)

Провести анализ методов исследования процессов самоорганизации и самосборки золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния. Изучить фундаментальные процессы протекающие при самоорганизации и самосборки золь-гель систем

Синтезировать комбинированные золь-гель системы диоксид олова-диоксид кремния, используя в качестве прекурсоров: олово четырех хлористое пятиводное, бутанол-1, соляная кислота, тетрозтоксисилан. Получить пленки диоксид олова-диоксид кремния, нанеся пленкообразующий золь на поверхность подложек (кремний, стекло, алюминиевая фольга) методом центрифугирования при скорости 3000 об/мин. Отжечь пленки при температуре 550 грЦ в течении 30 минут.

Провести исследование комбинированных систем диоксид олова-диоксид кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии и методом растровой электронной микроскопии. Установить взаимосвязь между временем созревания пленкообразующего золя, его спектрами пропускания, а так же между морфологии поверхности пленок полученных на основе данных зольей.

5. Объем и содержание основной части бакалаврской работы

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

1. Аналитический обзор методов исследования процессом самоорганизации и самосборки золь-гель систем

1.1 Фундаментальные принципы самоорганизации и самосборки золь-гель систем

1.2 Методы изучения кинетики и структурообразования золь-гель систем

1.3 Современные инструментальные и вычислительные методы анализа золь-гель систем

1.3 Современные инструментальные и вычислительные методы анализа золь-гель систем	
2. Спектроскопические и микроскопические исследования комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния	
2.1 Разработка методики синтеза комбинированных золь-гель систем диоксид олова- диоксид кремния	
2.2 Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии	
2.3 Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния методом растровой электронной микроскопии	
3. Безопасность жизнедеятельности при работе с оборудованием нанодиагностики	
5.2. Иллюстративная часть (перечень и содержание чертежей и слайдов презентации)	
Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния	слайд 1
Цель работы	слайд 2
Основные методы самосборки и самоорганизации	слайд 3
Основные методы исследования процессов самосборки и самоорганизации	слайд 4
Методика синтеза комбинированных золь-гель систем диоксид олова диоксид кремния	слайд 5
Результаты исследования качественного состава комбинированных золь-гель систем	слайд 6
Результаты исследования комбинированных золь-гель систем методом растровой электронной микроскопии	слайд 7
Взаимосвязь параметров синтеза комбинированных золь-гель систем и коэффициента пропускания ИК-излучения	слайд 8
Исследование адсорбции ОН-групп на поверхности пленок диоксида олова-диоксида кремния	слайд 9
Концентрация ОН-групп на поверхности пленок диоксида олова-диоксида кремния	слайд 10
Выводы	слайд 11
Спасибо за внимание	слайд 12

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

Консультант _____

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
Изм.	Лист	№докум	Подп.	Дата		

7. Календарный график по выполнению бакалаврской работы

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
1. Аналитический обзор методов исследования процессов самоорганизации и самосборки золь-гель систем	34%	05.06.2025	
2. Спектроскопические и микроскопические исследования комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния	17%	06.06.2025	
3. Безопасность жизнедеятельности при работе с оборудованием нанодиагностики	9%	08.06.2025	
Иллюстрационная часть	23%	09.06.2025	
Оформление пояснительной записки	17%	09.06.2025	

Руководитель бакалаврской работы

подпись

Карманов А.А.

фамилия, инициалы

Дата выдачи задания

«05»

июня

2025 г.

Задание к исполнению принял

подпись

Лавриков А.Г.

фамилия, инициалы

«05»

июня

2025 г.

Бакалаврскую работу к защите допустить

Декан факультета

подпись

Кревчик В.Д.

фамилия, инициалы

« 18 »

06

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Заявление и протокол проверки на антиплагиат

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		

Ректору Пензенского государственного
университета Гулякову А.Д.
студента 4 курса ФИТЭ очной формы
обучения

Лавриков Александр Геннадьевич

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Лавриков Александр Геннадьевич, студент 4 курса очной формы обучения направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» бакалаврской выпускной квалификационной работы на тему «Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова - диоксид кремния», 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 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.


Подпись студента

ВКР представлена на проверку 17.06.2025

Руководитель ВКР


Карманов А.А.

Протокол

Проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной магистерской работы на тему «Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова – диоксид кремния»

студента 4 курса Лавриков А.Г..

направления подготовки 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника,

профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Руководитель ВКР Карманов А.А.

**АНТИПЛАГИАТ**
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

СПРАВКА
о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Томский государственный
университет»

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Лавриков Александр Геннадьевич
Самодитирование
рассчитано для: Лавриков Александр Геннадьевич
Название работы: Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра «Нано- и микроэлектроника»

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ СЧЕТ О ПРОВЕРКЕ ЗАВЕРШЕН. НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДОКУМЕНТА

СОБЛАДЕНИЕ	42.94%	СОБЛАДЕНИЕ	42.94%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	57.66%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	57.66%
ЦИТИРОВАНИЕ	0%	ЦИТИРОВАНИЕ	0%
САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 17.06.2025

ДАТА И ВРЕМЯ ЗАВЕРШЕНИЯ: 17.06.2025 14:30

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть с 2-34, введение с 1-7, выводы с 34-35

Модуль поиска: Коллекции ИБЭ; Цитирование: IEEE; Перефразирование по коллекциям IEEE; Патенты СССР, РФ, СНГ; Периодические заимствования: Медицина, Инженерия, Наука; Публикации в IBRARY (переводы и перефразирование); СМИ России и СНГ; Шаблонные фразы; ИПС Адвент; Диссертация ИБЭ; Публикации в IBRARY; Коллекция вузов (переводы и перефразирование); Публикации РГБ; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Сводная коллекция ЭБС; Переводные заимствования по коллекции Гарант; Аналитика; Переводные заимствования IEEE; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирование по СПС ГАРАНТ; Аналитика; Публикации РГБ (переводы и ..

Работу проверил: Голованов Алексей Николаевич
ДНО подписавшего: 17.06.25 г.

Дата подписи: 17.06.25 г.

Подпись преподавателя



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

Ответ на вопрос, является ли заимствование заимствованием корректным, система составляет на основании предоставленной информации на основании использования в компьютерных целях.

Руководитель ВКР

«17» 06 2025 год

подпись

Карманов А.А.
фамилия, инициалы



АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Пензенский государственный
университет"

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Лавриков Александр Геннадьевич
Самоцитирование
рассчитано для: Лавриков Александр Геннадьевич
Название работы: Исследование комбинированных золь-гель систем диоксид олова-диоксид кремния
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

СОВПАДЕНИЯ		42.34%	СОВПАДЕНИЯ		42.34%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		57.66%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		57.66%
ЦИТИРОВАНИЯ		0%	ЦИТИРОВАНИЯ		0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 17.06.2025

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 17.06.2025 14:30

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть с.7-34, введение с.1-7, выводы с.34-35

Модули поиска: Коллекция НБУ; Цитирование; IEEE; Перефразирования по коллекции IEEE; Патенты СССР, РФ, СНГ; Переводные заимствования; Медицина; Кольцо вузов; Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования); СМИ России и СНГ; Шаблонные фразы; ИПС Адилет; Диссертации НББ; Публикации eLIBRARY; Кольцо вузов (переводы и перефразирования); Публикации РГБ; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Сводная коллекция ЭБС; Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования IEEE; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Публикации РГБ (переводы и...

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

17.06.25

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 В
(обязательное)
Презентация ВКР

					ПГУ 2. 11.03.04. 006 ПЗ	Лист
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№докум</i>	<i>Подп.</i>	<i>Дата</i>		