АННОТАЦИЯ

к диссертационной работе Жунисбекова Аскара Турисовича
на соискание степени PhD по специальности «8D07112/6D07400 - Наноматериалы и нанотехнологии»
на тему «Синтез наноматериалов методом плазмохимического осаждения в высокочастотном емкостном разряде»

Общая характеристика работы.

В настоящей диссертационной работе представлены результаты экспериментов по синтезу наночастиц углерода, кремния и стабильных нанокластеров кремния, исследований их свойств, а также описаны перспективы их использования и применимость в современных прикладных дисциплинах.

Актуальность темы.

Современные научные и технологические вызовы требуют разработки новых материалов с уникальными свойствами. Данная работа посвящена синтезу наночастиц и созданию наноструктурированных материалов с использованием плазменных технологий, что является передовым направлением в современной прикладной науке. Исследование и применение наноматериалов охватывает широкий спектр отраслей, от медицины и фармацевтики до электроники и энергетики, что подчеркивает их значимость и потребность в новых материалах с улучшенными свойствами.

Синтез наночастиц и наноматериалов методом плазмохимического осаждения (в зарубежной литературе упоминается как PECVD метод) широко известен, достаточно хорошо изучен и успешно применяется в различных отраслях науки и технологии. Тем не менее применение прогрессивных подходов и методик открывает массу возможностей как в плане получения совершенно новых наноматериалов, так и в плане улучшения свойств уже известных.

Одним из новаторских аспектов является использование модуляции рабочего цикла плазменного разряда для контроля размеров и свойств наночастиц, что позволяет улучшить процесс их получения и повысить эффективность применения. Использование модулированного плазменного разряда позволяет точно контролировать процессы нуклеации и роста наночастиц, что открывает новые возможности для создания материалов с заданными характеристиками. Это исследование способствует глубокому пониманию механизмов роста нано- и микрочастиц, что крайне важно для развития новых технологических решений. Модуляция рабочего цикла разрядного сигнала является инновационным подходом, позволяющим оптимизировать размер и свойства частиц, что критично для создания высококачественных функциональных покрытий и микроструктур.

Не менее интересны процесс и методы создания гидрофобных и супергидрофобных нанопленок на поверхности различных материалов. Материалы, обладающие супергидрофобными свойствами, известны своими высокими контактными углами, достигающими 150° и более, а также низким

гистерезисом этих углов. Супергидрофобные поверхности, по определению, обладают низкой поверхностной энергией, что снижает адгезивные взаимодействия между поверхностью и жидкостью на ней. Наличие таких характеристик делает разработку и изучение супергидрофобных поверхностей особенно актуальными для прикладных областей. Это направление исследований мотивировано уникальными свойствами этих материалов, которые позволяют воде формировать капли, скатывающиеся с поверхности без пропитывания, эффективно унося с собой загрязнения. Такое свойство создаёт "эффект лотоса", воспроизводя способности некоторых биологических объектов к самоочищению. Важнейшими факторами, влияющими на гидрофобные свойства поверхности, являются химический состав и наноструктура поверхности, которые определяют адгезию капель жидкости к поверхности.

Еще одним применением метода плазмохимического осаждения является синтез стабильных нанокластеров кремния в плазме низкого давления. При определенных параметрах разряда эти частицы могут обладать постоянным дипольным моментом. Под действием внешнего постоянного электрического поля частицы при осаждении на поверхность можно ориентировать вдоль линий электрического поля, что в свою очередь позволяет изменять работу выхода электронов с поверхности в достаточно широких пределах. Следует также отметить, что, предложенное покрытие суперкластерами кремния не только снижает работу выхода, но также предотвращает испарение материала подложки и защищает его от враждебных сред. Этот метод – большой шаг к созданию недорогих, энергетически и экономически эффективных, экологичных источников электронов.

Цель диссертационной работы заключалась в синтезе наночастиц углерода и кремния различными способами, в том числе методом модуляции ВЧ сигнала, получение пленок, обладающими свойствами супергидрофобности, в контролируемом синтезе ультрастабильных нанокластеров кремния.

Задачи исследования.

Изучить влияние модуляции высокочастотного разряда на размер и свойства синтезируемых частиц в плазме низкого давления.

Определить оптимальные параметры для получения стабильных, прозрачных супергидрофобных покрытий, устойчивых к атмосферному влиянию, воздействию умеренно агрессивных сред и ультрафиолетового излучения.

Исследовать синтезированные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы ультрастабильные нанокластеры кремния с постоянным дипольным моментом.

Объект исследования.

Наночастицы углерода и кремния, полученные методом плазмохимического осаждения, супергидрофобные поверхности, полученные при низком и атмосферном давлениях, нанокластеры кремния с постоянным дипольным моментом.

Предмет исследования.

Свойства синтезированных наночастиц и гидрофобных покрытий, влияние размера и структуры нанокластеров углерода, осажденных на поверхность, на величину работы выхода электронов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Изменение частоты модуляции высокочастотного емкостного разряда смеси аргон/метан от 1 Гц до 10 кГц приводит к увеличению среднего размера синтезируемых наночастиц от 26 нм до 61 нм при сохранении значений других параметров плазмы.

2. Синтезированные в плазме высокочастотного емкостного разряда атмосферного давления при значениях мощности 200 Вт, потока газа Ar/HMDSO (40 sccm/1,2 sccm) супергидрофобные пленки обладают светопропускающей способностью не менее 90% и имеют угол смачивания не менее 160^0.

3. Синтез методом PECVD в плазме ВЧ разряда смеси газов аргон/силан (98%/2%) мощностью 10 Вт, давлении 63 Па, потока газа 20 sccm, времени включения плазмы от 25 мс до 50 мс и количества циклов, равным 1000, позволяет получать ультрастабильные кремниевые нанокластеры с постоянным электрическим дипольным моментом в диапазоне размеров от 4,0 нм до 6,7 нм, что при нанесении их на поверхность материалов приводит к значительному снижению работы выхода электронов.

Основные результаты исследования, полученные и установленные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Был проведен синтез наночастиц в плазме высокочастотного разряда методом химического осаждения из газовой фазы при различных потоках буферного и реакционного газов, а также при различных модуляциях рабочего цикла высокочастотного сигнала. Так, при мощости разряда 100 Вт, давлении 1 торр и частоте модуляции 100 Гц усреднённый размер синтезируемых частиц был равен 47 нм. При увеличении частоты модуляции до 1 кГц средний размер частиц составил уже 60 нм. Также были определены оптимальные параметры (концентрация газов, частота модуляции) для получения нанопленок с различной морфологией поверхности. Выявлено влияние вышеуказанных условий на свойства гидрофобности полученных поверхностей.
2. Проведены обширные серии экспериментов по синтезу наночастиц углерода и кремния при низком и атмосферном давлениях. Получены пленки, обладающие свойствами гидрофобности. Доказано, что при синтезе методом PECVD при низком давлении в смеси газов аргон/метан, аргон/ацетилен морфология получаемой поверхности зависит от концентрации реактивного газа. Так при концентрации метана 7% синтезированная нанопленка обладает углом смачивания не менее 150^0, что позволяет отнести ее к супергидрофобной.

Для синтеза гидрофобных поверхностей на поверхности различных материалов при атмосферном давлении была собрана экспериментальная установка на основе плазма-джет (plasma jet) с использованием паров HMDSO в качестве прекурсора и аргона, как плазмообразующего газа. Для автоматизации процесса нанесения нанопленки и получения равномерного слоя был использован небольшой станок ЧПУ в качестве плоттера. Синтезированные поверхности обладали контактными углами не менее 160°. Также они были устойчивы к агрессивно умеренным химическим веществам, ультрафиолетовому излучению, высокой температуре, погодным явлениям, механическому воздействию. Было показано, что поверхности не теряют свойств при нагреве до 300°C, а также сохраняют гидрофобность на протяжении не менее 18 месяцев нахождения на открытом воздухе. При однократном нанесении нанослоя частиц светопропускающая способность была не менее 90%, что в совокупности со свойством самоочищения открывает перспективы для использования подобных покрытий для защиты поверхности солнечных элементов от пыли. Эксперименты показали, что подобного рода наноплёнки можем наносить на различные материалы такие как пластик ткани бумага стекло металлы и другие.

3. Для синтеза нанокластеров кремния в плазменной среде при низком давлении была доработана и усовершенствована экспериментальная установка. Была разработана и успешна применена система автоматизации с контролем количества циклов, длительности импульсов плазмы (время экспозиции) и времени, необходимого для осаждения частиц. Был интегрирован в систему автоматизации источник внешнего постоянного напряжения через гальваническую развязку.

   Нанокластеры кремния синтезировались в высокочастотном емкостном разряде в смеси газов силана SiH_4 и аргона Ar с временем экспозиции от 25мс до 50мс на различные типы подложек (кварц, стекло, кремний, алюминий, медь). Полученные на кремниевых подложках образцы показали уменьшение работы выхода электронов с поверхности. Это связано с наличием постоянного дипольного момента у нанокластеров кремния. Наименьшая работа выхода была измерена у образца с временем экспозиции 40мс. XPS анализ показал отсутствие кристаллической структуры нанопленки у образцов с временем экспозиции 25мс, 30мс, 40мс. Однако при времени экспозиции 50мс начинают зарождаться нанокристаллы, а они, как известно, не имеют дипольного момента. С этим, вероятно, связан рост работы выхода электронов.

Экспериментальные и теоретические методы.

Для характеристики среды проводились:

- расчет концентрации и температуры электронов в плазме из эмиссионных спектральных линий

- электрическая диагностика плазмы путем получения вольтамперной характеристики, определения напряжения самосмещения (self-bias voltage) при различных экспериментальных параметрах
- измерения с использованием метода резонансной полосы (microwave cavity method) для анализа состава плазмы и мониторинга изменения в ее структуре.

Полученные результаты исследовались с помощью аналитического оборудования, такого как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рамановская спектроскопия, спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра (UVI-VIS) для исследования оптических свойств полученных наноматериалов и определения электронной структуры и взаимодействия со светом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для анализа поверхности полученных наноматериалов и получения сведений о химическом составе, в том числе изучения композицию элементов на поверхности полученных образцов кремниевых нанокластеров (XPS)

Личный вклад автора заключается в том, что весь объем выполненной диссертационной работы, выбор методики проведения исследований, решения задач, модернизация экспериментальной установки проделан автором единолично. Постановка задач и обсуждение полученных экспериментальных результатов проводились совместно с научными консультантами.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в журналах дальнего зарубежья с высоким импакт-фактором и в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, а также в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

Апробация работы и публикации. Результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались:

– на международной конференции по физике сильно-связанных кулоновских систем «SCCS-2017» (2017г., г. Киль, Германия)

– на международной конференции по перспективным наноматериалам «ANM-2017» (2017г., г. Авейру, Португалия)

– на международный семинар Dusty Plasma Workshop (2018г., г. Балтимор, США)

– на международной конференции по прикладным нанотехнологии и нанонауке «ANNIC 2017» (2017 г., г. Рим, Италия)

– на международной конференции по наноматериалам и передовым системам хранения энергии «INESS-2017» (2017г., г. Астана, Казахстан)

– на международный семинар по нанотехнологиям для молодых ученых «IWYS-2016» (2016 г., г. Путраджайя, Малайзия)

– на международном конференции «JSAP-2017» (2017г., Япония).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ: 2 в журналах из Перечня ККСОН МОН РК для опубликования основных результатов диссертации на соискание степени PhD и 7 статей в журналах дальнего зарубежья с ненулевым импакт-фактором, входящих в базу международных информационных ресурсов Web of Science и Scopus; 8 работ в материалах Международных научных конференций.

Список публикаций

1. Ussenkhan S.S., Kyrykbay B. A., Yerlanuly Y., Orazbayev S.A., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., **Zhunisbekov, A.T.,** Utegenov A.U., Fabricating durable and stable superhydrophobic coatings by the atmospheric pressure plasma polymerisation of hexamethyldisiloxane // Helion – 2024 – Vol. 10, P. E23844 (Q1, Percentile 86%)

2. Orazbayev S.A., Zhumadilov R.E., **Zhunisbekov, A.T.,** Yerlanuly Y., Gabdullin M.T., Utegenov A.U., Ramazanov, Super hydrophobic carbonous surfaces production by PECVD methods // Applied Surface Science – 2020 – Vol. 515, P. 146050 (Q1, Percentile 94%)

3. Orazbayev, S.A., Zhumadylov, R.E., **Zhunisbekov, A.T.,** Ramazanov, T.S., Gabdullin, M. T Yerlanuly Y., Obtaining of copper nanoparticles in combined RF+DC discharge plasma // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 20. – P. 329 - 334.

4. Zhumadilov, R., Orazbayev, S., **Zhunisbekov, A.T.,** Ramazanov, T., Raiymkhanov, Z. Synthesis of silicon nanoparticles for hydrogen gas production // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 31. – P. 444 - 448.

5. Orazbayev, S.A., Utegenov A.U., **Zhunisbekov, A.T.,** Slamyiya M., Dosbolayev M.K., Ramazanov T.S. Synthesis of carbon and copper nanoparticles in radio frequency plasma with additional electrostatic field // Contributions to Plasma Physics. – 2018. – Vol. 58. – P. 961-966. (Q3, Percentile 39%)

6. Orazbayev, S., Gabdullin, M., Ramazanov, T., Dosbolayev, M.K., **Zhunisbekov, A.T.,** Omirbekov, D., Otarbay, Z. The method of synthesizing of superhydrophobic surfaces by PECVD // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 987. – P. 012004.

7. Orazbayev, S.A., **Zhunisbekov, A.T.,** Ramazanov, T.S., Omirbekov, D., Dosbolayev, M.K., Gabdullin, M.T., Zhumadylov, R.E. Synthesis of carbon nanoparticles in combined RF-DC plasma // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5. – P. 22819 – 22824.

8. Жумадилов Р.Е., **Жунисбеков А.Т.,** Оразбаев С.А., Габдуллин М. Т. Получение наночастиц меди в плазме комбинированного ВЧ+DC разряда // Вестник КазНИТУ – 2021 – No 4 – с. 76-81

9. **Жунисбеков А.Т.,** Жумадилов Р.Е., Оразбаев С.А., Әлішеров Н., Габдуллин М. Т., Ибрашев К.Н., Үсенхан С.С. Получение гидрофобной поверхности в плазме атмосферного давления // КазНИТУ – 2020 – No 1 (137) – с. 584-589