АҢДАТПА

«8D07112/6D07400 – Наноматериалдар и нанотехнологиялар»
бағдарламасы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесіне ізденіс

ЖУНИСБЕКОВ АСКАР ТУРИСОВИЧ

ЖОҒАРЫ ЖИІЛІКТІ СЫЙЫМДЫЛЫҚТЫ РАЗРЯДТА ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ ӘДІСІМЕН НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы.
Бұл диссертация көміртегі, кремний нанобөлшектерін және кремнийдің тұрақты нанокластерлерін синтездеу, олардың қасиеттерін зерттеу бойынша эксперименттердің нәтижелерін ұсынады, сонымен қатар оларды қолдану перспективалары мен заманауи қолданбалы пәндерде қолданылуын сипаттайды.

Тақырыптың өзектілігі.

Заманауи ғылыми және технологиялық сын-қатерлер бірегей қасиеттері бар жаңа материалдарды әзірлеуді талап етеді. Бұл жұмыс нанобөлшектерді синтездеуге және плазмалық технологияларды қолдана отырып наноқұрылымды материалдарды жасауға арналған, бұл қазіргі қолданбалы ғылымның озық бағыты болып табылады. Наноматериалдарды зерттеу және қолдану медицина мен фармацевтикадан электроника мен энергетикаға дейінгі көптеген салаларды қамтиды, бұл олардың маңыздылығы мен жақсартылған қасиеттері бар жаңа материалдарға деген қажеттілігін көрсетеді.

Плазмохимиялық тұндыру әдісімен нанобөлшектер мен наноматериалдардың синтезі (шетелдік әдебиеттерде pecvd әдісі деп аталады) кеңінен танымал, жақсы зерттелген және ғылым мен технологияның әртүрлі салаларында сәтті қолданылған. Дегенмен, прогрессивті тәсілдер мен әдістерді қолдану жаңа наноматериалдарды алу тұрғысынан да, бұрыннан белгілі қасиеттерді жақсарту тұрғысынан да көптеген мүмкіндіктер ашады.

Инновациялық аспектілердің бірі - нанобөлшектердің мөлшері мен қасиеттерін бақылау үшін плазмалық разрядтың жұмыс циклінің модуляциясын қолдану, бұл оларды алу процесін жақсартуға және қолдану тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Модуляцияланған плазмалық разрядты қолдану нанобөлшектердің нуклеациясы мен өсу процестерін дәл бақылауға мүмкіндік береді, бұл берілген сипаттамалары бар материалдарды жасауға жаңа мүмкіндіктер ашады. Бұл зерттеу жаңа технологиялық шешімдерді дамыту үшін өте маңызды нано және микробөлшектердің өсу механизмдерін терең түсінуге ықпал етеді. Разряд сигналының жұмыс циклін модуляциялау бөлшектердің мөлшері мен қасиеттерін оңтайландыруға мүмкіндік беретін инновациялық тәсіл болып табылады, бұл жоғары сапалы функционалды жабындар мен микроқұрылымдарды құру үшін өте маңызды.

Әр түрлі материалдардың бетінде гидрофобты және супергидрофобты нанофильмдерді жасау процесі мен әдістері бірдей қызықты. Супергидрофобты қасиеттері бар материалдар 150° немесе одан жоғары жоғары Байланыс бұрыштарымен, сондай-ақ осы бұрыштардың төмен гистерезисімен танымал. Супергидрофобты беттердің анықтамасы бойынша беттік энергиясы төмен, бұл бет пен ондағы сұйықтық арасындағы жабысқақ әрекеттесуді азайтады. Мұндай сипаттамалардың болуы супергидрофобты беттерді әзірлеу мен зерттеуді қолданбалы аймақтар үшін ерекше маңызды етеді. Зерттеудің бұл бағыты осы материалдардың бірегей қасиеттерімен қозғалады, бұл судың ластануды өзімен бірге тиімді алып жүре отырып, сіңдірусіз бетінен тамшылар түзуіне мүмкіндік береді. Бұл қасиет кейбір биологиялық объектілердің өзін-өзі тазарту қабілетін көбейту арқылы "лотос әсерін" тудырады. Беттің гидрофобты қасиеттеріне әсер ететін маңызды факторлар-сұйық тамшылардың бетіне адгезиясын анықтайтын беттің химиялық құрамы мен наноқұрылымы.

Плазмохимиялық тұндыру әдісінің тағы бір қолданылуы төмен қысымды плазмадағы тұрақты кремний нанокластерлерінің синтезі болып табылады. Белгілі бір разряд параметрлерінде бұл бөлшектер тұрақты дипольдік моментке ие болуы мүмкін. Сыртқы тұрақты электр өрісінің әсерінен бөлшектерді жер бетіне тұндыру кезінде электр өрісінің сызықтары бойымен бағыттауға болады, бұл өз кезегінде электрондардың бетінен шығуының жұмысын жеткілікті кең шектерде өзгертуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ, кремний суперкластерлерімен ұсынылған жабын шығудың жұмысын төмендетіп қана қоймай, сонымен қатар субстрат материалының булануына жол бермейді және оны дұшпандық ортадан қорғайды. Бұл әдіс арзан, энергетикалық және үнемді, экологиялық таза Электрон көздерін құруға үлкен қадам болып табылады.

Диссертацияның мақсаты көміртегі мен кремний нанобөлшектерін әртүрлі тәсілдермен синтездеу болды, соның ішінде РЖ сигналын модуляциялау, ультра тұрақты кремний нанокластерлерінің бақыланатын синтезінде супергидрофобты қасиеттері бар пленкаларды алу.

Зерттеу міндеттері:

Төмен қысымды плазмадағы синтезделген бөлшектердің мөлшері мен қасиеттеріне жоғары жиілікті разряд модуляциясының әсерін зерттеу.

Атмосфералық әсерге, орташа агрессивті ортаға және ультракүлгін сәулеленуге төзімді тұрақты, мөлдір супергидрофобты жабындарды алудың оңтайлы параметрлерін анықтаңыз.

Газ фазасынан плазмохимиялық тұндыру әдісімен синтезделген тұрақты диполь моменті бар ультра тұрақты кремний нанокластерлерін зерттеу.

Зерттеу нысаны:

Плазмохимиялық тұндыру арқылы алынған көміртегі мен кремний нанобөлшектері, төмен және атмосфералық қысымда алынған

супергидрофобты беттер, тұрақты диполь моменті бар кремний нанокластерлері.

Зерттеу пәні:

Синтезделген нанобөлшектер мен гидрофобты жабындардың қасиеттері, бетіне тұндырылған көміртегі нанокластерлерінің мөлшері мен құрылымының электрондар шығысының жұмыс көлеміне әсері.

Қорғауға шығарылатын ережелер:

1. 1 Гц-тен 10 кГц-ке дейінгі аргон/метан қоспасының жоғары жиілікті сыйымдылық разрядының модуляция жиілігінің өзгеруі, басқа плазма параметрлерінің мәндерін сақтай отырып, синтезделген нанобөлшектердің орташа мөлшерінің 26 нм-ден 61 нм-ге дейін ұлғаюына әкеледі.
2. 200 Вт қуат, Ar/HMDSO газ ағыны (40 sccм/1,2 sccм) мәндерінде атмосфералық қысымның жоғары жиілікті сыйымдылық разрядының плазмасында синтезделген супергидрофобты пленкалар кем дегенде 90% жарық өткізгіштікке ие және ылғалдандыру бұрышы кемінде 160^0 болады.
3. Аргон/силан газдарының қоспасының (98%/2%) PECVD әдісімен разрядты плазмасындағы синтезі, қысымы 63 Па, газ ағыны 20 sccm, 25 мс-ден 50 мс-ге дейінгі плазманы қосу уақыты және 1000-ға тең циклдар саны диапазонында өлшемдері 4,0 нм-ден 6,7 нм-ге дейін, тұрақты электрлік диполь моменті бар ультра тұрақты кремний нанокластерлерін алуға мүмкіндік береді, бұл оларды материалдардың бетіне қолданған кезде электрондардың шығу жұмысын айтарлықтай төмендеуіне әкеледі.

Диссертациялық жұмысты орындау барысында алынған және белгіленген зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Жоғары жиілікті разрядты плазмадағы нанобөлшектердің синтезі әртүрлі буферлік және реакциялық газ ағындарында, сондай-ақ жоғары жиілікті сигналдың жұмыс циклінің әртүрлі модуляцияларында газ фазасынан химиялық тұндыру әдісімен жүргізілді. Сонымен, разряд қуаты 100 Вт, қысымы 1 торр және 100 Гц модуляция жиілігі кезінде синтезделген бөлшектердің орташа мөлшері 47 нм болды. Модуляция жиілігі 1 кГц-ке дейін ұлғайған кезде бөлшектердің орташа мөлшері 60 нм болды. Сондай-ақ, бетінің морфологиясы әртүрлі наноқабықша алу үшін оңтайлы параметрлер (газ концентрациясы, модуляция жиілігі) анықталды. Жоғарыда аталған жағдайлардың алынған беттердің гидрофобтылық қасиеттеріне әсері анықталды.
2. Төмен және атмосфералық қысымда көміртегі мен кремний нанобөлшектерін синтездеу бойынша көптеген тәжірибелер жүргізілді. Гидрофобтылық қасиеттері бар пленкалар алынды. Аргон/метан, аргон / ацетилен газдарының қоспасында төмен қысымда pecvd синтезінде алынған беттің морфологиясы реактивті газдың концентрациясына тәуелді екендігі дәлелденді. Сонымен, метанның 7% концентрациясында

синтезделген нанопленка кем дегенде 1500 ылғалдандыру бұрышына ие, бұл оны супергидрофобты деп жіктеуге мүмкіндік береді.

Гидрофобты беттерді синтездеу үшін әртүрлі материалдардың беттерінде атмосфералық қысымда HMDSO буларын прекурсор және аргон, плазма түзуші газ ретінде қолдана отырып, плазма-реактивті (plasma jet) негізіндегі эксперименттік қондырғы жиналды. Нанофильмді қолдану процесін автоматтандыру және біркелкі қабат алу үшін Плоттер ретінде шағын CNC машинасы қолданылды. Синтезделген беттерде кемінде 160°байланыс бұрыштары болды. Олар сондай-ақ агрессивті қалыпты химиялық заттарға, ультракүлгін сәулеленуге, жоғары температураға, ауа райы құбылыстарына, механикалық әсерге төзімді болды. Беттер 300°C дейін қызған кезде қасиеттерін жоғалтпайтыны, сондай-ақ ашық ауада кемінде 18 ай бойы гидрофобтылығын сақтайтыны көрсетілген. Бөлшектердің наноқабатын бір рет қолданған кезде жарық беру қабілеті кем дегенде 90% болды, бұл өзін-өзі тазарту қасиетімен бірге күн батареяларының бетін шаңнан қорғау үшін осындай жабындарды қолдануға мүмкіндік береді. Тәжірибелер көрсеткендей, мұндай нанофильмдерді әртүрлі материалдарға қолдануға болады мысалы, пластик мата қағаз шыны металдар және басқалар.

3. Төмен қысымды плазмалық ортада кремний нанокластерлерін синтездеу үшін эксперименттік қондырғы жетілдіріліп, жетілдірілді. Циклдар санын, плазма импульстарының ұзақтығын (экспозиция уақыты) және бөлшектердің тұндыру уақытын бақылайтын Автоматтандыру жүйесі әзірленді және сәтті қолданылды. Гальваникалық айырбастау арқылы сыртқы тұрақты кернеу көзі автоматтандыру жүйесіне біріктірілген.

Кремний нанокластерлері sih4 силан және аргон Ar газдарының қоспасында жоғары жиілікті сыйымдылық разрядында синтезделді, экспозиция уақыты 25мс-тан 50мс-қа дейін субстраттардың әртүрлі түрлеріне (кварц, шыны, кремний, алюминий, мыс). Кремний субстраттарында алынған үлгілер бетінен электрондардың шығуының төмендеуін көрсетті. Бұл кремний нанокластерлерінде тұрақты диполь моментінің болуына байланысты. Шығарудың ең аз жұмысы 40мс экспозиция уақытымен үлгіде өлшенді. XPS талдау 25ms, 30ms, 40ms экспозиция уақыты бар үлгілерде нанофильмнің кристалдық құрылымының жоқтығын көрсетті. Алайда, 50мс экспозиция уақытында нанокристалдар пайда бола бастайды және олардың дипольдік моменті жоқ екені белгілі. Электрондардың шығуының өсуі осыған байланысты болуы мүмкін.

Эксперименттік және теориялық әдістер.

Ортаны сипаттау үшін:

- эмиссиялық спектрлік сызықтардан плазмадағы электрондардың концентрациясы мен температурасын есептеу

- әртүрлі эксперименттік параметрлерде вольтамперлік сипаттаманы алу, өздігінен орын ауыстыру кернеуін (self-bias voltage) анықтау арқылы плазманың электрлік диагностикасы
- плазманың құрамын талдау және оның құрылымындағы өзгерістерді бақылау үшін резонанстық жолақ әдісін (microwave cavity method) қолдана отырып өлшеу.

Нәтижелер сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), жоғары ажыратымдылықтағы электронды микроскопия (ПЭМ), атомдық күштік микроскопиясы (АСМ), Раман спектроскопиясы, ультракүлгін және көрінетін спектрлік аймақтардағы спектроскопия (UVI-VIS) сияқты аналитикалық жабдықпен зерттелді. Алынған наноматериалдардың оптикалық қасиеттерін зерттеу және алынған наноматериалдарды анықтау алынған наноматериалдардың бетін талдауға және химиялық құрамы туралы мәліметтер алуға арналған рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS), соның ішінде кремний нанокластерлерінің алынған үлгілерінің бетіндегі элементтердің құрамын зерттеу жүргізілген.

Автордың жеке үлесі-орындалған диссертациялық жұмыстың барлық көлемін, зерттеу әдістемесін таңдауды, мәселелерді шешуді, эксперименттік қондырғыны модернизациялауды автор жалғыз өзі жасағандығында. Міндеттер қою және алынған эксперименттік нәтижелерді талқылау ғылыми кеңесшілермен бірлесіп жүргізілді.

Алынған нәтижелердің дұрыстығы мен негізділігі алыс шетелдердің импакт-факторы жоғары журналдарында және ҚР БҒМ Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған басылымдарда, сондай-ақ жақын және алыс шетелдердің халықаралық ғылыми конференцияларының еңбектерінде жарияланымдармен расталады.

Жұмысты және басылымды апробациялау. Диссертацияда алынған нәтижелер баяндалды және талқыланды:

- "SCCS-2017" қатты байланысты кулондық жүйелер физикасы бойынша халықаралық конференцияда (2017ж., Киль қ., Германия)
- "ANM-2017" перспективалы наноматериалдар жөніндегі халықаралық конференцияда (2017ж., Авейро қ., Португалия)
- Dusty Plasma Workshop халықаралық семинарына (2018ж., Балтимор қ., АҚШ)
- қолданбалы нанотехнология және наноғылым бойынша "ANNIC 2017" халықаралық конференциясында (2017 ж., Рим қ., Италия)
- "INESS-2017" Наноматериалдар және Энергияны сақтаудың озық жүйелері жөніндегі халықаралық конференцияда (2017ж., Астана қ., Қазақстан)
- "IWYS-2016" жас ғалымдарға арналған нанотехнология бойынша халықаралық семинарға (2016 ж., Путраджая қ., Малайзия)
- "JSAP-2017" халықаралық конференциясында (2017ж., Жапония).

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыс материалдары бойынша 17 баспа жұмысы жарияланды: 2 PhD дәрежесін алу үшін диссертацияның негізгі

нәтижелерін жариялау үшін ҚР БҒМ БҒСБК тізбесіндегі журналдарда және web of Science және Scopus халықаралық ақпараттық ресурстар базасына кіретін нөлдік емес импакт-факторы бар алыс шетел журналдарында 7 мақала; халықаралық ғылыми конференциялар материалдарында 8 жұмыс.

Жарияланымдар тізімі

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