

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Сейтханұлы Нұршат

«Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды
дайындау және зерттеу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру
бағдарламасы

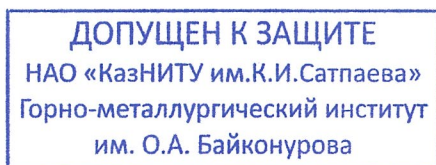
Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы



ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МНЖИФ кафедра меңгерушісі
 Какимов У.К.
«05» 06 2025 ж.

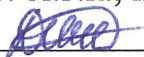
ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды
дайындау және зерттеу»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»

Орындаған:

Сейтханулы Н.

Пікір беруші:
Фотоэлектрлік құрылғылар
мен құбылыстар
зертханасының меңгерушісі
ф.-м.ғ.к., профессор
 Дмитриева Е.А.



Ғылыми жетекші:
PhD докторы, аға оқытушы
 Алихайдарова Э.Ж.

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

БЕКІТЕМІН

«Материалтану,
нанотехнологиялар және
инженерлік физика»

кафедрасының меңгерушісі

 Какимов У.К.

«05» 06 2025 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Сейтханұлы Нұршат

Тақырыбы: «Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш
қабыршақтарды дайындау және зерттеу»

Университет ректорының «29» қаңтар 2025 жылғы №26-П/Ө
бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі "05" 06 2025 ж.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

Титан диоксиді (TiO_2) негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды алу әдістері және олардың құрылымдық, морфологиялық, оптикалық қасиеттері жан-жақты зерттелді. Қабыршақтардың қалыптасуына әсер ететін синтез параметрлері мен термиялық өңдеу режимдерінің материал қасиеттеріне ықпалы қарастырылды.

Ұсынылған негізгі әдебиет 85 атаудан тұрады.

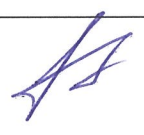
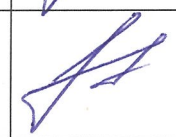
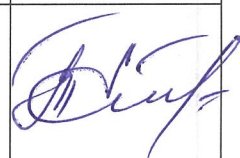
1. Thompson T.L., Yates J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO_2 –New Photochemical Processes // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106, № 10. – P.4428–4453.

2. Гусев В.Б. К оценке ширины запрещенной зоны двуокиси титана по ее спектрам диффузного отражения. / В.Б. Гусев, Л.М. Ленев, И.И. Калиниченко // Журнал прикладной спектроскопии. – 1981. – Т. 34, Вып. 5. – С. 939-941.

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	04.01.2025-28.01.2025	
Тәжірибелік бөлім	29.01.2025-10.03.2025	
Зерттеу нәтижелері және оларды талдау	01.04.2025-20.04.2025	
Алдын-ала қорғау	29.04.2025	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма
бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған
қолтаңбалары (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты- жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Алихайдарова Э.Ж доктор PhD, аға оқытушы	28.01.2025	
Тәжірибелік бөлім	Алихайдарова Э.Ж доктор PhD, аға оқытушы	10.03.2025	
Зерттеу нәтижелері және оларды талдау	Алихайдарова Э.Ж доктор PhD, аға оқытушы	20.04.2025	
<u>Нормоконтролер</u>	Етиш Т.Е. Техника ғылымдарының магистрі	02.06.2025	

Ғылыми жетекшісі



Алихайдарова Э.Ж.

Тапсырманы орындауға білім алушы



Сейтханулы Н.

Күні

« 05 » 06 - 2025

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

«Дипломдық жұмыс» бойынша

Сейтханұлы Нұршат
6B07109- Инженерлік физика және материалтану

Тақырып: «Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды дайындау және зерттеу»

Сейтханұлы Нұршаттың дипломдық жұмысы қазіргі таңда электроника, фотокатализ және жаңартылатын энергетика салаларында сұранысқа ие TiO_2 негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды дайындау мен зерттеуге арналған.

Жұмыста студент қабыршақтарды алудың екі түрлі әдісін – spin-coating және doctor-blading – салыстыра отырып, олардың нәтижесінде алынған үлгілердің морфологиясы мен оптикалық қасиеттеріндегі айырмашылықтарды жүйелі түрде зерттеген. Зерттеу барысында қазіргі заманғы ғылыми жабдықтар – сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ), БЭТ анализі, УК-спектрофотометрия – сәтті қолданылып, алынған нәтижелер сапалы өңделген және талданған.

Студенттің жұмысында: әдебиеттерге сауатты шолу жасалған; тәжірибелік бөлім мазмұнды әрі логикалық тұрғыдан дұрыс құрылған; алынған деректер терең талданған; зерттеу мақсаты мен міндеттері толық орындалған.

Сейтханұлы Нұршаттың дипломдық жұмысы мазмұны жағынан толық, құрылымы жүйелі, қойылған ғылыми және тәжірибелік міндеттер толық орындалған. Студент өзін жауапты, ізденімпаз, эксперименталды жұмысқа бейім маман ретінде көрсете алды.

Бағалау: 90% – «өте жақсы». Студент Сейтханұлы Нұршат 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы бойынша бакалавр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.

Ғылыми жетекші:

PhD докторы, аға оқытушы

 Алихайдарова Э.Ж.
(қолы)

« 05 » 06 2025 ж.

РЕЦЕНЗИЯ

Дипломдық жұмыс бойынша

Сейтханұлы Нұршат

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырып бойынша: «Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды дайындау және зерттеу»

Орындалды:

- а) Графикалық бөлім 18 парақтарда
б) түсіндірме жазба 53 беттерінде

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Дипломдық жұмыс электроникада, фотокатализде және күн энергетикасында кеңінен қолданылатын TiO_2 негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды жасауға және зерттеуге арналған. Жұмыста қабыршақтарды тұндырудың екі әдісі қарастырылады - spin-coating және doctor-blading, олардың материалдардың құрылымы мен оптикалық қасиеттеріне әсері.

Зерттеудің мақсаты – титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды дайындау және зерттеу болып табылады. Студент TiO_2 қабыршақтарының құрылымы, қасиеттері және алу әдістері туралы әдебиеттерге шолу жасады, сонымен қатар қазіргі заманғы жабдықты пайдалана отырып, кеңейтілген эксперименттік бөлімді жүргізді: сканерлеуші электронды микроскоп, БЭТ талдау және спектрофотометрия.

Нәтижесінде айналдыру кезінде айналуды жылдамдығы қабыршақтардың қалыңдығы мен құрылымына әсер ететіні көрсетілді. Doctor-blading әдісі тығыздық және біркелкі жабындарды алуға мүмкіндік береді. Кеуектілік, қабат қалыңдығы және кеуек өлшемдерінің таралуы зерттелді. Оптикалық қасиеттер сонымен қатар тұндыру технологиясы мен синтез параметрлеріне тәуелділігін көрсетті.

Жұмысты бағалау

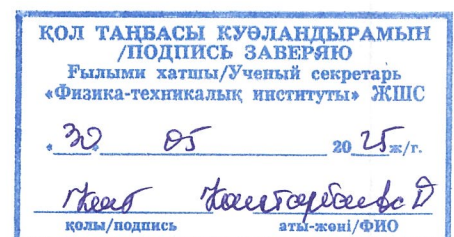
Барлық қойылған ғылыми және эксперименттік міндеттерді студент толық орындаған. Дипломдық жұмыс толығымен аяқталған құрылымды, стандартқа сәйкес келетін ғылыми еңбек болып табылады.

Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, жұмысты 90% – «өте жақсы» деп бағалаймын. Сейтханұлы Нұршат 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы бойынша бакалавр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.

Рецензент

Фотоэлектрлік құрылғылар мен
құбылыстар зертханасының меңгерушісі,
ф.-м.ғ.к., профессор,

Дмитрисева Е.А.
«30» 05 2025 г.



**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагиаттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Сейтханулы Нуршат

Тақырыбы: Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды дайындау және зерттеу

Жетекшісі: Алихайдарова Э.Ж.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 0,73

2-ұқсастық коэффициенті (5): 0

Дәйексөз (35): 0.16

Әріптерді ауыстыру: 12

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 1

Ақ белгілер: 0

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

☒ Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

☐ Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

☐ Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

Негіздеме:

Күні

04.06.2025



Кафедра меңгерушісі

Какимов У.К.

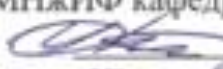
ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы



ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
МНЖИФ кафедра меңгерушісі
 Какимов У.К.
«05» 06 2025 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды
дайындау және зерттеу»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»

Орындаған:

Сейтханұлы Н.

Пікір беруші:
Фотоэлектрлік құрылғылар
мен құбылыстар
зертханасының меңгерушісі,
ф.-м.ғ.к., профессор
 Дмитриева Е.А.



Ғылыми жетекші:
PhD докторы, аға оқытушы
 Алихайдарова Э.Ж.

Алматы 2025

АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыста күн батареяларында, фотокатализде және басқа да оптоэлектрондық құрылғыларда кеңінен қолданылатын титан диоксиді (TiO_2) негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды алу және зерттеу процесі қарастырылды. Зерттеу барысында TiO_2 -нің негізгі физика-химиялық қасиеттері, қабыршақтарды синтездеу әдістері және технологиялық параметрлердің олардың құрылымы мен оптикалық сипаттамаларына әсері жан-жақты талданды.

Эксперименттік бөлімде қабыршақтар центрифугалау (spin-coating) және шыны таяқша арқылы жағу (doctor-blading) әдістерімен алынды. Центрифугалау жылдамдығын өзгерту арқылы қабыршақ қалыңдығын 1,5-тен 25 мкм-ге дейін реттеуге болады, ал айналу жылдамдығы артқанда алынатын қабаттар жұқа әрі біртекті болады. Doctor-blading әдісі арқылы 40 мкм-ге дейін қалыңдығы бар, біркелкі және кеуекті қабаттар алынды, әсіресе 1–2 қабатты жағу кезінде.

Қабыршақтардың морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскоппен зерттелді, ал олардың меншікті беті БЭТ әдісімен өлшенді. Қабыршақтар құрылымы негізінен 50–70 нм диаметрлі кеуектермен сипатталды. Меншікті бет ауданы $85 \text{ м}^2/\text{г}$, ал кеуек көлемі — $0,327 \text{ см}^3/\text{г}$ құрады. Зерттелген үлгілер жақсы оптикалық қасиеттер мен құрылым тұрақтылығын көрсетті.

Бұл нәтижелер TiO_2 негізіндегі нанокұрылымды жабындарды нанотехнология және фотоэнергетика салаларында қолдануға мүмкіндік береді.

АННОТАЦИЯ

В данной дипломной работе рассмотрен процесс получения и исследования полупроводниковых пленок на основе диоксида титана (TiO_2), который широко применяется в солнечных элементах, фотокатализе и других оптоэлектронных устройствах. В рамках исследования изучены основные физико-химические свойства TiO_2 , методы синтеза пленок и влияние технологических параметров на их структуру и оптические характеристики.

Экспериментально получены пленки методом центрифугирования (spin-coating) и нанесением с помощью стеклянной палочки (doctor-blading). Показано, что изменение скорости вращения при центрифугировании позволяет регулировать толщину образующихся пленок от 1,5 до 25 мкм, а повышение скорости приводит к более тонким и однородным покрытиям. Метод doctor-blading позволил получить более толстые слои (до 40 мкм) с хорошей равномерностью и пористостью, особенно при нанесении 1–2 слоёв.

Проведён морфологический анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа и измерения удельной поверхности методом БЭТ. Выявлено, что структура плёнок пористая, с преобладанием пор диаметром 50–70 нм. Удельная поверхность достигала $85 \text{ м}^2/\text{г}$, а общий объём пор — $0,327 \text{ см}^3/\text{г}$. Исследованные образцы продемонстрировали хорошие оптические характеристики и стабильность структуры.

Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей разработки эффективных наноструктурированных покрытий на основе TiO_2 для различных применений в области нанотехнологий и фотоэнергетики.

ABSTRACT

This thesis explores the synthesis and investigation of semiconductor films based on titanium dioxide (TiO_2), which is widely used in solar cells, photocatalysis, and other optoelectronic devices. The study examined the key physicochemical properties of TiO_2 , film synthesis methods, and the effects of technological parameters on their structure and optical characteristics.

Experimentally, the films were obtained using spin-coating and doctor-blading techniques. It was shown that adjusting the spin speed during spin-coating allows control of the film thickness from 1.5 to 25 μm , with higher speeds resulting in thinner and more uniform coatings. The doctor-blading method enabled the formation of thicker layers (up to 40 μm) with good uniformity and porosity, especially when applying 1–2 layers.

Morphological analysis was carried out using a scanning electron microscope, and specific surface area measurements were made using the BET method. The films exhibited a porous structure dominated by pores with diameters of 50–70 nm. The specific surface area reached 85 m^2/g , and the total pore volume was 0.327 cm^3/g . The studied samples demonstrated good optical properties and structural stability.

These results can be utilized in the further development of efficient TiO_2 -based nanostructured coatings for various applications in nanotechnology and photovoltaics.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	11
1	ДЕРЕКТЕРГЕ ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1	Титан диоксидінің аймақтық құрылымы	12
1.2	Титан диоксиді нанокұрылымдарының оптикалық қасиеттері	15
1.3	Титан диоксиді негізінде қабыршақтарды алу әдістері	20
2	ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ	29
2.1	Зерттеу объектілері	29
2.2	Титан диоксиді негізінде нанокұрылымды жартылай өткізгіш қабыршақтарды синтездеу әдістемесі	29
2.3	Аспаптар және зерттеу әдістері	30
2.4	Үлгілердің оптикалық сипаттамаларын зерттеу әдістері	34
3	Титан диоксиді негізіндегі жартылайөткізгіш қабыршақтардың қасиетін зерттеу	39
3.1	Spin-coating әдісімен дайындалған TiO_2 жартылайөткізгіш қабыршақтарын алу және зерттеу	39
3.2	Doctor-blading әдісімен TiO_2 нанобөлшектері негізінде жартылайөткізгіш қабыршақтарды жағу параметрлерін анықтау және олардың оптикалық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу	42
	ҚОРЫТЫНДЫ	46
	ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР	47
	ПАЙДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	48

КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта электрониканың элементтік базасын үлкен миниатюралау жүріп жатыр, нанометрлік өлшемдегі физикалық нысандарды алу мен зерттеудің жаңа технологиялары пайда болады. Нанотехнологияларды қарқынды дамыту наноэлектроникадағы және наноэлектромеханикалық жүйелерді құрудағы қазіргі заманғы жетістіктерді негіздейді. Қазіргі заманғы нанотехнологиялардың жаңа мүмкіндіктері жаңа нанообъектілерді алу әдістерін ашуға және әзірлеуге алып келді. Бірегей электрондық және механикалық қасиеттері бар объектілер техника мен ғылымның түрлі салаларында қолдану үшін перспективалы болып саналады.

Титан диоксиді (TiO_2) жоғары балқу температурасы, химиялық инерттілік, фототүзудің жоғары тиімділігі және фототұрақты сияқты физикалық және оптикалық қасиеттеріне байланысты кең көлемді жартылай өткізгіштердің арасында ерекше орын алады [1]. Тыйым салынған аймақтың ені 3,2 эВ титан диоксиді УК диапазонында орналасқан 380 нм төмен толқын ұзындығы бар жарыққа ғана сезімтал. Дегенмен, ол жоғары қышқылдық қоршаған ортаға қатысты жоғары тотығу қабілеті мен химиялық тұрақтылығының арқасында ең танымал фотокатализатор болып табылады [2]. Фотокатализде және басқа да фото-қосымшаларда TiO_2 кеңінен қолдану үшін оны қолайлы төсемеге иммобилизациялау қажет. Осы мақсатта басқа авторлармен активтендірілген көмір, күйе, көміртекті жіптер, нанотүтіктер сияқты түрлі табиғаттағы көміртекті материалдар зерттелді [3]. Сондай-ақ графен пайдаланылды, бұл туралы жұмыста хабарланған [4].

Зерттеу нәтижелері суда органикалық қоспалардың фотодеградациясы, судың фотоыдырауы және сутегі отынын алу үшін жаңа материалдарды әзірлеу кезінде, сондай-ақ фотодетекторлардың сезімтал элементі ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Бұл жұмыстың мақсаты титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды дайындау және зерттеу болып табылады.

Қойылған мақсатқа жету үшін жұмысты орындау барысында келесі міндеттер шешілді:

- Титан диоксиді нанобөлшектері негізінде жартылай өткізгіш қабатты алу;
- Титан диоксиді негізінде қабыршақтарды алу әдісін әзірлеу, сондай-ақ олардың құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу.

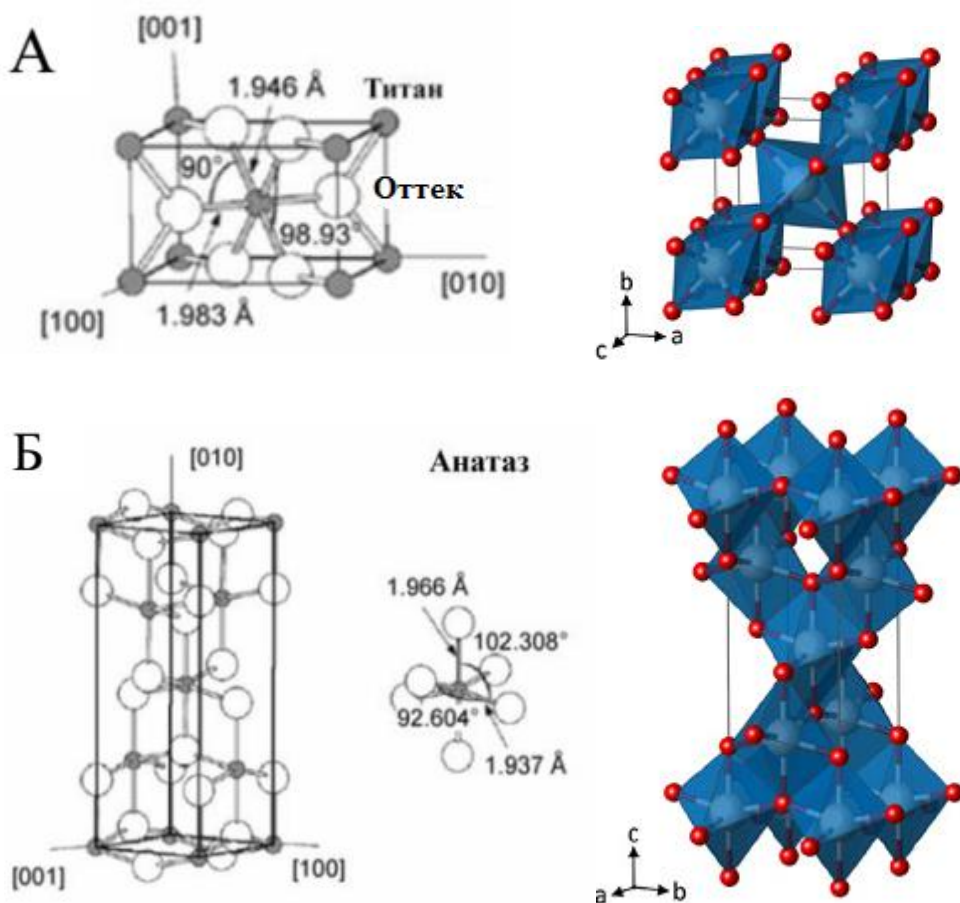
Зерттеу нысандары Титан диоксиді ұнтағы болып табылады.

Зерттеу әдістері: эксперименттік зерттеулер абсорбциялық спектроскопия, сканерлеуші электронды микроскопия, төмен температуралы газ адсорбциясы (БЭТ), лазерлік динамикалық жарық шашырауы әдістерімен жүргізілді. Қабыршақтар қатты төсеменің бетінде spin-coating және doctor-blading әдісімен қалыптасты.

1 ДЕРЕКТЕРГЕ ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Титан диоксидінің аймақтық құрылымы

Титан диоксиді өтпелі металдар оксиді класына жатады. Табиғатта анатаз (тетрагональды), брукит (ромбикалық), рутил (тетрагональды) құрылымдарымен титан диоксиді жиі кездеседі, сирек TiO_2 (B) моноклинді құрылымымен титан диоксиді кездеседі, сондай-ақ жасанды түрде голландит құрылымымен PbO_2 және TiO_2 (H) құрылымымен TiO_2 (II) алынды [5–6]. Тамақ және бояғыштар өнеркәсібінен басқа титан диоксиді газ сенсоры ретінде, суды ыдырату үшін және сенсублизацияланған күн ұяшықтарында кеңінен қолданылады. Практикада анатаз және рутил модификациясы бар титан диоксиді жиі қолданылады, олардың құрылымы 1-суретте келтірілген.



a – рутил, б – анатаз

1 сурет - Титан диоксидінің кристалдық құрылымының құрылысы [21]

Суреттен, құрылымдар TiO_6 октаэдр тізбектерінен тұрады, онда төрт валентті титанның әрбір иондары алты оттегінің атомдарымен қоршалған. Суретте көрсетілгендей, рутил мен титан диоксиді анатазының кристалдық құрылымы сингониямен және элементарлық ұяшықтың параметрлерімен

ерекшеленеді.

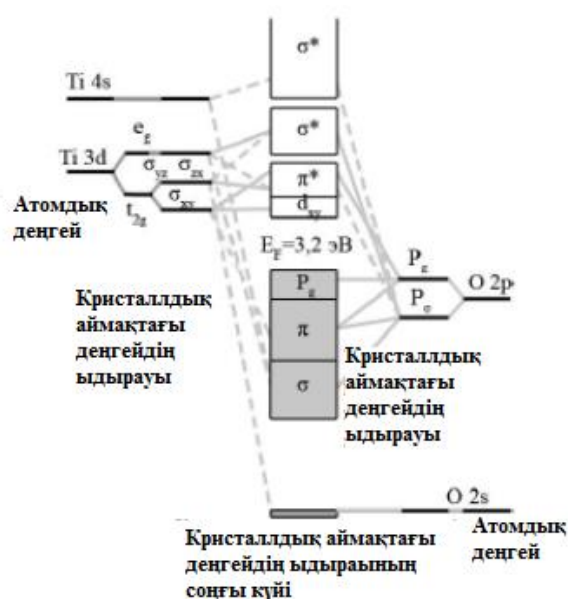
1-кестеде титан диоксидінің наноқұрылымының кристалды торларының негізгі сипаттамалары келтірілген.

1 кесте - TiO_2 кристалды тор параметрлері

Сипаттамалары	Рутил	Анатаз
Кристаллдық құрылым	Тетрагональды	Тетрагональды
Элементарлық тор параметрлері, нм	$a = 0,45936$ $c = 0,29587$	$a = 0,3784$ $c = 0,9515$
Ұяшықтағы бірлік саны	2	2
Кеңістіктік топ	$P4/mnm$	$L4/amd$
Тығыздығы, г/см ³	4,13	3,79
Байланыс ұзындығы Ti–O, нм	0,1949(4) 0,1980(2)	0,1937(4) 0,1965(2)
Байланыс бұрышы O–Ti–O	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°

Анатазда титан атомдары арасындағы қашықтық артық, ал Ti–O қашықтығы рутилге қарағанда аз. Әрбір октаэдр рутила он көрші октаэдрмен, ал анатазда сегізмен байланыста. 400-ден 10000 С дейінгі температуралық диапазонда термиялық өңдеу кезінде анатаз қайтарымсыз рутилге ауысады [7].

Титан диоксидінің кристалды торларындағы айырмашылықтар тығыздығы, салмағы және титан диоксидінің электрондық аймақтық құрылымында айырмашылықты тудырады. Анатаз құрылымы үшін тыйым салынған аймақтың ені 3,2 эВ, ал рутил үшін-3.0 эВ (2-сурет) [8].



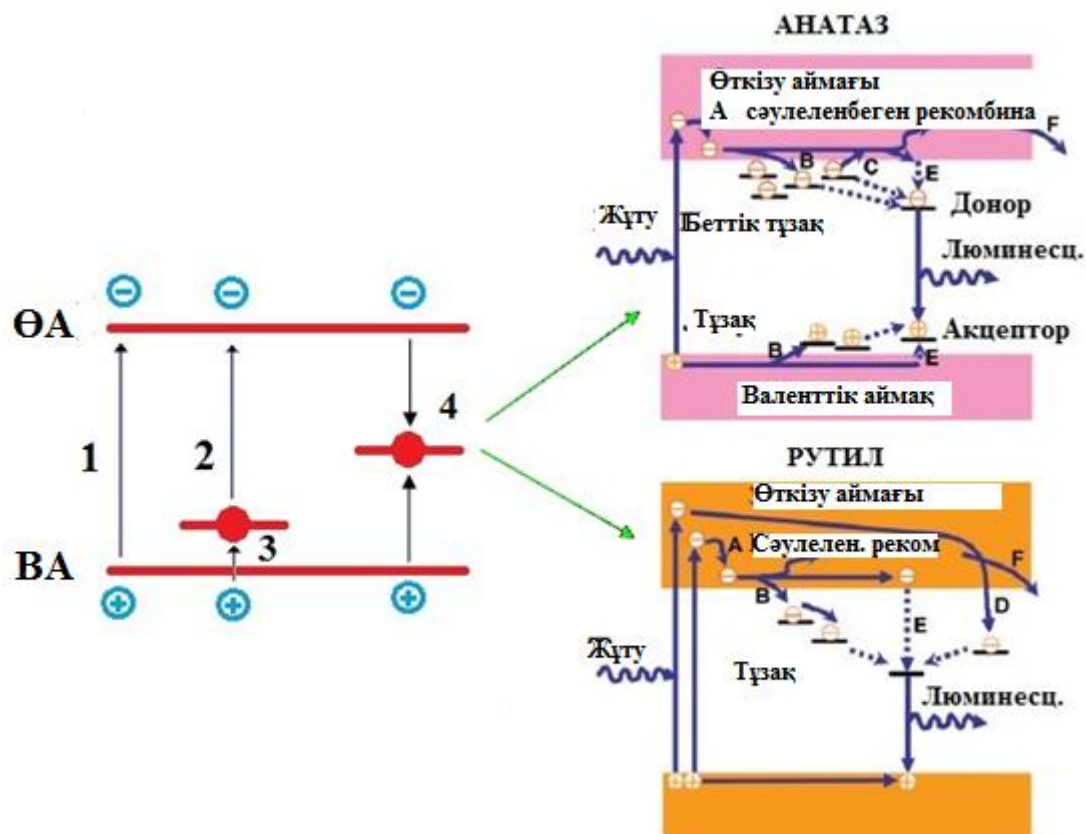
2 сурет – Титан диоксидінің аймақтық құрылымын қалыптастыру [9]

TiO_2 жай-күй тығыздығының электрондық құрылымы $\text{Ti } eg$, $\text{Ti } t_{2g} (dyz, dzx \text{ және } dxy)$, $\text{O } p\sigma$ (Ti_3O кластерінің жазықтығында) және $\text{O } p$ (Ti_3O кластерінің жазықтығынан тыс) тұрады. – 2-суретте титан диоксидінің молекулалық-орбиталық байланыс диаграммасы келтірілген. Титан диоксидінің валентті аймағы (ВА) негізінен оттегінің сыртқы электрондарымен, ал титан иондарымен өткізгіштігі аймақтары [10]. Титан диоксидінің меншікті өткізгіштігі ішінара қалпына келтірілген Ti_3^+ титанына қатты байланысты. Оның деңгейі өткізу аймағынан 0,2-0,8 эВ төмен орналасқан [11]. Таза рутил мен анатаз үшін салыстырмалы кедергі 10^4 - 10^7 Ом·М құрайды [12].

Кванттардың энергиясымен сәулеленген кезде титан диоксидінің электрондық қозу энергиясы көп болғанда, оның электрондық жүйесі біркелкі емес күйге ауысады. Зонааралық өткелдердің қозу энергиясы тыйым салынған E_g аймағының еніне тең немесе одан көп. Жарық квантын жұтып, валентті аймақтың электроны өткізгіштік аймаққа өтеді, ал валентті аймақта тесік қалады (3-сурет, 1-өту). Бұл процесс кезінде тепе-тең емес тасушылар бумен жасалады, сондықтан $\Delta n = \Delta p$.

TiO_2 -де жарықты жұтудың басқа да тетіктері бар – олардан еске салу керек-қоспалы жұтылу. Бұл жағдайда жарық энергиясы жартылай өткізгіштегі қоспа атомдарын иондауға жұмсалады. Осы уақытта, аймақтардың бірінде еркін тасушы пайда болады, ал атом қоспа қарсы белгінің зарядын ион-ға айналдырады. Бұдан әрі, электронның ЖҚ-дан осы ион-ға жылу ауысуы нәтижесінде осы аймақта еркін тасушы пайда болады және қоспалы атомның регенерациясы болады (3-сурет 2-өту). Жарық қоспалы жұтылу кезінде фототүшіру энергиясы титан диоксидінің тыйым салынған аймағының енінен аз және қоспалы жұтылу Жарық кванттарының аз энергияларында байқалады, өз жұтылу әлі орын жоқ.

Стационарлық жағдайда құру процесі жарықпен артық салыстырғанда равновесными, тасығыштарды заряд өтеледі кері процесті, олардың жойылып кету қаупі бар рекомбинацией (3-сурет, ауысуы 4). Нәтижесінде электрондар мен тесіктер концентрациясының кейбір тұрақты мәндері уақыт бойынша орнатылады. Рекомбинация тыйым салынған аймақта жергілікті деңгейлердің қатысуымен ең маңызды арна бірнеше арналар бойынша өтуі мүмкін. Рекомбинация орталықтары кейбір қоспалардың атомдары, құрылымдық ақаулар және т. б. болуы мүмкін. Әсіресе ақаулар кристаларалық шекараларда, сондай-ақ жартылай өткізгіштің бетінде пайда болады, онда олардың концентрациясы елеулі болуы мүмкін. Кристалдық құрылымдағы ақаулар электрондардың тасымалына кедергі келтіретін немесе көмектесетін тыйым салынған аймақтың енінде орналасқан тұзақ жай-күйіне әкеледі. Титан оксидінің өткізгіштігі аймағына жақын орналасқан тұзақтар, осылайша өткізгіштікті арттыра отырып, жай-күй тығыздығын арттыруға көмектесе алады. Неғұрлым терең тұзақтар, электрондарды басып, рекомбинациялық процестердің ықтималдығын арттыруы және электрондарды тасымалдауға кедергі келтіруі мүмкін.



3 сурет - Жарықпен индукцияланған электрондық өтпелер (1-3) және TiO_2 – дегі тыйым салынған аймақтың деңгейлері арқылы рекомбинация схемасы:

1 – меншікті сіңіру; 2 – қоспалық сіңіру; 3-акцептордың деңгейін валентті аймақтың электронымен толтыру; 4-рекомбинация[28]

3-суретте титан диоксидінің анатазды және рутильді модификациясының тұзақтары арқылы рекомбинация механизмдері келтірілген. Сурет бойынша, құрылымның тікелей өткізгіштігі аймағының түбінде, сондай-ақ тыйым салынған аймақтың тереңдігінде орналасқан тұзақ деңгейлері бар. Сонымен қатар, рутильді модификация үшін ұстағыштардың деңгейі анатазға қарағанда төмен орналасқан.

Жартылай өткізгішті титан диоксидінің нанокұрылымдарының кристалдық құрылымының ұқсастығына қарамастан, оптикалық, фотокаталитикалық, фотовольттық және электр тасымалдау қасиеттері өте ерекшеленеді. Өзгерістер көптеген факторларға байланысты болуы мүмкін: алу процесі мен әдісіне, қоспалардың болуына, геометрияға, морфологияға, нанокұрылымдардың меншікті бетіне.

1.2 Титан диоксиді нанокұрылымдарының оптикалық қасиеттері

Соңғы бірнеше онжылдықтарда көптеген зерттеушілер титан диоксиді негізіндегі нанокұрылымдардың сенсорлық, адсорбциялық, оптикалық, фотокаталитикалық және фотовольттық қасиеттерін зерттеумен белсенді айналысады. Наноматериалдардың келесі түрлерін ажырату қабылданды:

1) нано кеуекті құрылымдар (0D-өлшеуіш);

2) нанобөлшек (0D–өлшеуіш, бөлшектердің диаметрі 5-тен 100 нм-ге дейін, атомдар саны $\approx 10^3$ - 10^6 атомдарды құрайды);

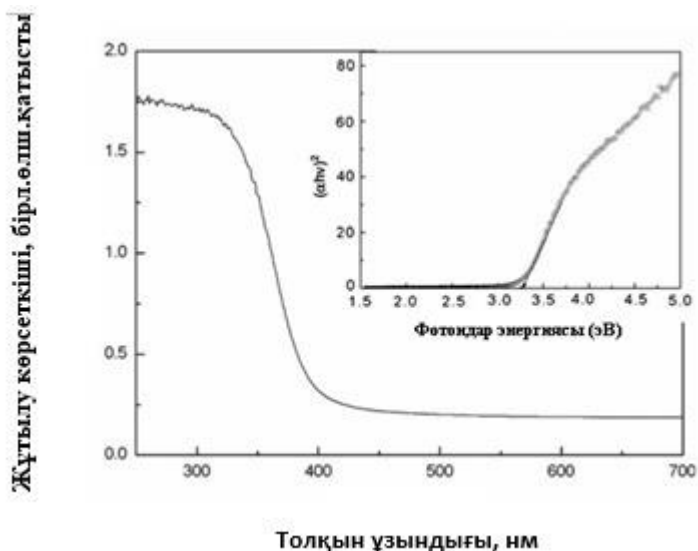
3) нанотүсіргіштер, наностержендер және наноталшықтар (1D-бір өлшемді);

4) нанодисперсиялар немесе коллоидтер;

5) нанокұрылымды беттер мен үлдірлер (2D-өлшеуіш);

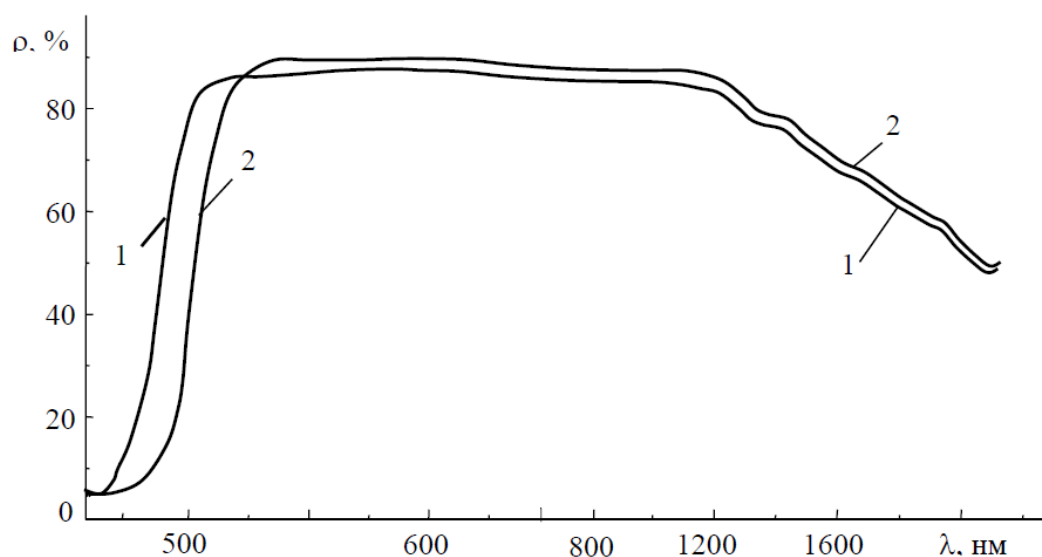
6) нанокристаллдар мен нанокластерлер (0D-өлшегіш, мөлшері 1-ден 5 нм-ге дейінгі немесе 1000 атомнан тұратын бөлшектер) [13].

Титан диоксиді жартылай өткізгіш қосылыс болғандықтан оның кристаллдық модификациясы өзінің тыйым салу аймағының енімен сипатталады: рутил - 3,0 эВ; анатаз - 3,2 эВ; брукит - 3,3 эВ. Берілген мәндер келтірілген модификациялар күн сәулесін тек 380 нм дейінгі спектрдің ультракүлгін облысында ғана жұтатындығын айқындайды. Күн спектріндегі ультракүлгін сәулелердің үлесі 7 %-дан аспайды [14].



4 сурет - Анатаз құрылымды TiO_2 жұтылу спектрі

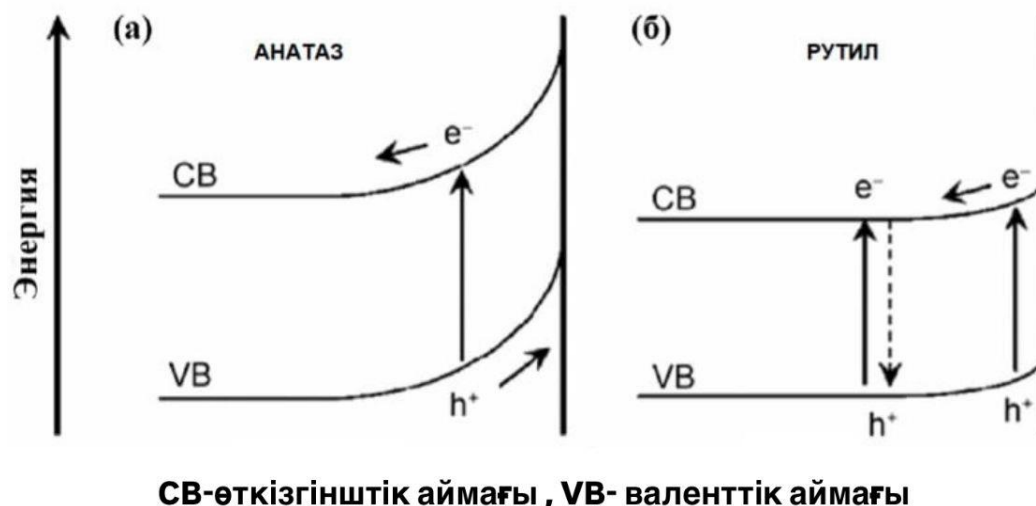
Көріну облысындағы сәулелену энергиясын пайдалану үшін TiO_2 жұтылу спектрін кеңейту қажет. Бұл күн сәулесін фотокаталикалық үрдістерде пайдалану мүмкіншілігін беретін еді. Титан диоксиді ұнтағы жоғары шағылу қасиетіне ие, ол көріну облысында 90% жетсе, жақын ИҚ облыста шағылу көрсеткіші кеміп, 2200 нм толқын ұзындығында 50% құрайды (1.5 сурет) [15, 16, 17].



5 сурет- Анатаз (1) және рутил (2) құрылымды TiO_2 шағылу спектрлері.

Диапазоны 380-410 нм ультракүлгін облыста анатаздың рутилмен салыстырғанда шағылу қасиеті жоғары, себебі анатаздың негізгі жұтылу спектрі қысқа толқынды облысқа қарай ығысқан. $T=300\text{K}$ температурада ол анатаз үшін 384 нм тең болса, рутил үшін 410 нм тең, яғни тыйым салу аймақтары сәйкесінше 3,23 және 3,02 эВ тең [18,19,20,21]. 400 нм облысында анатаздың шағылу коэффициенті 82 % құраса, рутилдің шағылу коэффициенті 46 %-ға тең [22]. Көріну және жақын ИҚ облыстарында дәстүрлі технологиялар бойынша алынған анатаздың шағылу коэффициенті рутилмен салыстырғанда төмен.

Титан диоксидінің электрондық құрылымы түрлі әдістер арқылы оқылып, зерттелді [23,24]. TiO_2 валенттік аймағы сыртқы р-оттегі электрондарынан тұрады, ал өткізу аймағының түбі қозған титан иондарымен толтырылған [5]. Титан диоксидінің электронды қасиеті үшін негізгі мәселе ол донор ретінде қолданылатын, өткізу аймағынан $\sim 0,2 - 0,8$ эВ төмен орналасқан деңгейдегі жартылай қалыптастырылған титан (Ti^{3+}) [25]. Ti^{3+} болуы көп жағдайда TiO_2 өткізгіштік қасиетін анықтайды. Легірленбеген анатаз бен рутилдің меншікті кедергілері $10^4 - 10^7 \Omega \cdot \text{см}$ диапазонында жатады, бірақ Ti^{3+} қалпына келген соң ол диапазон анатаз үшін $10^{-1} \Omega \cdot \text{см}$ -ге дейін қысқарса, рутил үшін $10^2 \Omega \cdot \text{см}$ дейін қысқарады [6]. Нанотүтікшелі құрылымда TiO_2 өткізгіштік қасиеті маңызы зор болып табылады, себебі ол нанотүтікше бойымен өтетін электрондардың эффективтілігін анықтайды. Осылайша, TiO_2 электронды қасиеттері Ti^{3+} ионының бар болуымен және кристаллдық құрылымымен анықталады. Титан диоксиді жартылай өткізгіштер тобына тән жартылай өткізгіш/электролит шекарасында кеңістіктік заряд облысында майысу сызығына ие. Берілген майысу сызығы ерікті түрде пайда болады және рутилға қарағанда анатаздың майысу сызығы тік сызыққа жақын болады (6-сурет) [7].



6 сурет - Рутил және анатаз құрылымды TiO_2 валенттік және өткізу аймақтары

Анатаз құрылымды TiO_2 титан диоксидінің жоғарғы бетімен кемтіктерді басып алу үрдісі басым. Себебі зарядтардың кеңістікті бөлінуі бөлшек бетіне фотогенерацияланған кемтіктердің өтуі нәтижесінде жүзеге асырылады. Бұл уақытта рутил фазасында электрондар мен кемтіктердің көлемді рекомбинациясы жүреді, ал бетіне тек жақын орналасқан генерацияланған кемтіктер ғана беріледі. Заряд тасымалдаушылардың концентрациясы көлемді заряд облысының тереңдігін анықтайды [8]. TiO_2 құрылымында басқа қоспалардың бар болуы электрондар мен кемтіктер концентрацияларының өсуіне не кемуіне әкелуі мүмкін. Сондықтан басқа қоспалардың бар болуы көлемдік заряд облысындағы майысу сызығының тереңдігіне және TiO_2 ФК белсенділігіне әсер етеді.

Титан диоксиді барлық қасиеттерге ие жартылай өткізгіш материалдардың бірі болып табылады. Титан оксидінің негізінде наноқұрылымдарды алу үшін түрлі әдістер қолданылады: гидротермалды [26], сольвотермиялық [27], золь-гель [28], бу фазасынан химиялық тұндыру [29], сонохимиялық әдіс [30], микротолқынды [31], титанның электрохимиялық тотығу әдісі [32]. Жоғарыда сипатталған әдістер әртүрлі морфологиясы мен модификациясы бар титан диоксидінің наноқұрылымдарын алуға мүмкіндік береді. Золь-гель әдіспен, сонохимиялық әдіспен және бу фазасынан химиялық тұндыру арқылы титан диоксидінің нанобөлшектерін алады. Гидротермалдық және сольвотермиялық синтездеу әдісін пайдалана отырып, титан диоксидінің наноұстағыштар мен нанотүсіргіштерді алады. Металл фольганы электрохимиялық Анодтау әдісімен титан диоксидінің нанотрубкаларын алады. Мұндай қабыршақтардың физикалық-химиялық қасиеттері алу әдісіне байланысты және бөлшектердің мөлшері мен формасымен, ақаулық, фазалық құраммен, қабыршақтарының құрылымы мен бүліну өлшемдерімен анықталады.

Кристалдылық, бөлшектер өлшемі, бет ауданы және басқа факторлар синтезделген TiO_2 функционалдық ерекшеліктері мен қолданылуын анықтайды. TiO_2 бөлшектерінің өлшемі оның спектралды қасиеттеріне әсер етеді, олардың өлшемі Экситон өлшемімен (Q –Өлшем әсері деп аталады) салыстырылатын болады. Әдебиетте титан диоксидінің коллоидты нанобөлшектері мөлшерінің олардың фотофизикалық қасиеттеріне әсерін зерттеуге арналған бірқатар жұмыстар бар [33-34].

1987 жылы Анпо бірлескен авторлықта [35] TiO_2 коллоидты бөлшектерінің мөлшерлерінің фотокаталитикалық белсенділікке әсері бойынша жұмыс жариялады. Анатазды және рутильді модификациясының әртүрлі диаметрімен титан диоксидінің нанобөлшектері синтезделді. Бөлшектер мөлшері 10-нан 500 нм-ге дейін өзгерді. Нанобөлшектердің фотокаталитикалық белсенділігі олардың диаметрінің азаюымен анатазды, сондай-ақ рутильді модификациялар үшін де көбейетіні анықталды. Алайда анатаза нанобөлшектерінің реакциялық қабілеті рутилге қарағанда жоғары екендігі анықталды. Нанобөлшектерді сіңіру спектрлерін өлшеу кезінде нанобөлшектердің диаметрінің ұлғаюымен, сіңіру спектрінің максимум спектрі ультракүлгін аймақтан электромагнитті шкаланың ұзын толқынды бөлігіне жылжытылатыны көрсетілді. Егер диаметрі 10 нм болатын бөлшектер үшін сіңіру спектрінің максимумы 371 нм болса, онда диаметрі 500 нм болатын бөлшектер үшін оның шамасы 390 нм құрады. Титан диоксидінің нанобөлшектерінің тыйым салынған аймағының ені әртүрлі модификациялы және өлшемдерімен сіңіру спектрінің иілу шеті бойынша анықталды. Аз мөлшердегі бөлшектермен анатазды модификация үшін тыйым салынған аймақтың ені 3,18 эВ құрады, ал үлкен диаметрі 0,156 эВ-ға аз бөлшектер үшін ~3,0 эВ құрайды. Бөлшектердің ұқсас өлшемдері бар рутильді модификация бөлшектері үшін тыйым салынған аймақтың ені 2 есе аз өзгереді. Бөлшектер фотолюминесценциясының спектрлерінде де елеулі айырмашылықтар байқалады. Осылайша, анатаз үлгілерінің толқын ұзындығы 300 нм, фотолюминесценцияның максимум спектрінің фототүсірілуінде бөлшектердің көлеміне байланысты 10 және 500 нм бөлшектері үшін 408-ден 420 нм-ге дейін жылжыды. Орташа диаметрі 38 нм болатын анатазды модификациялы титан диоксидінің нанобөлшектері бетінің үлестік ауданының шамасы $1026 \text{ м}^2/\text{г}$ құрайды, ал диаметрі 530 нм бөлшектер үшін оның шамасы $26 \text{ м}^2/\text{г}$ құрады. Осылайша, рутильді модификациядағы титан диоксидінің бөлшектері үшін көлемі 55 нм, бетінің меншікті ауданы $533 \text{ м}^2/\text{г}$, ал бөлшектер үшін 400 нм $26 \text{ м}^2/\text{г}$ құрады. Алынған деректер анатазды модификацияның нанобөлшектері рутильді құрылым бөлшектеріне қарағанда жоғары фотокаталитикалық белсенділікке ие екендігін көрсетеді.

Ұқсас нәтижелер титан диоксидінің басқа түрлері үшін де алынды. D. Feng (d.Fang) бірге. электрохимиялық Анодтау әдісімен ішкі арнаның түрлі диаметрімен НТ диоксидінен титан қабыршақтарын синтездеді [36]. Мәселен, түрлі диаметрлі үлдірлер үшін жұтудың оптикалық спектрінде де, фотолюминесценция спектрінде де өзгерістер байқалды. Үлгілердің

ультракүлгін сәулеленуімен сәулеленуі кезінде поралар диаметрінің ұлғаюымен фотолюминесценция спектрінің максимум спектрі электромагниттік шкаланың ұзын толқынды бөлігіне жылжиды. Бұл қозғалыс кристалды торлардың (анатаз, рутил) диоксиді титанның ерекшеліктерімен, сондай-ақ ішкі арналардың геометриялық өлшемдерімен байланысты. Осылайша, авторлар титан диоксидінің НТ кванттық өлшемдік әсердің болуын дәлелдейді. Титан диоксидінің наноқұрылымдарында квантотүбкелік өлшемдік әсердің болуы инанотрубкисивті талқыланған және көптеген жұмыстарда дәлелденген [37-38], дегенмен, оны терістейтін зерттеушілер тобы бар [39]. Н. Серпан соавттарымен сонымен қатар өз жұмысында жұтылу спектрінің максимумының және ұзын толқынды бөлікке титан диоксидінің бөлшектер мөлшерінің ұлғаюымен фотолюминесценцияның ығысуы байқалды. Авторлардың пікірінше, олардың бақылаулары жұтылу шегі мен фотолюминесценцияның ығысуы туралы, мөлшері ~ 10 нм болатын TiO_2 нанобөлшектерінде өлшемдік квантотүтік әсердің бар болуымен байланысты ерте хабарламалар қате деп болжауға мүмкіндік береді [40].

Авторлар нанобөлшектер мөлшерінің ұлғаюымен жұтылу спектріндегі байқалатын жылжулар шын мәнінде тікелей немесе тікелей емес болатын аймақ аралық өту механизмімен байланысты деп пікірге келді. Титан диоксиді тура емес өтпесі бар жартылай өткізгіштерге жатса да, рутил кристалдары үшін TiO_2 тікелей өтпелер туралы бұрын да айтылды [41].

Наноқұрылымдардың маңызды сипаттамаларының бірі-беттің меншікті ауданы. Наноматериалдар бетінің меншікті ауданы бөлшектер мөлшері аз болған сайын көп екені белгілі.

1.3 Титан диоксиді негізінде қабыршақтарды алу әдістері

Органикалық ластағыштардың фотодеградация процестері соңғы онжылдықтарда көбірек назар аударады. Түрлі оксидті жартылай өткізгіш фотокатализатор, титан диоксиді (TiO_2) арасында ұзақ термин термодинамикалық тұрақтылық, күшті тотықтыратын күш пен салыстырмалы уыттылық салдарынан кең таралған экологиялық қолдануға арналған ең тиісті материал ретінде қаралды. Дегенмен, фотокаталдағыштарды белсендіру үшін ультракүлгін (УК) жарық қажеттілігі ультракүлгін толық спектр ультракүлгін құрамының төмен болғандықтан практикалық қолдану ішінде технологиясын айтарлықтай шектейді. Екінші жағынан, TiO_2 -дегі электрондар мен кемтіктер Кэнтли реакциясының фотокаталитикалық Сигнасының тиімділігін азайтатын тез рекомбинация сынауға болады. Осылайша, фотоиндуцирленген электрондар мен тесіктерді рекомбинациялауды тежеу үшін және жарық жұтуын үлкейтеді көрінетін жарық аймағы TiO_2 фотокаталитикалық белсенділігін жақсарту үшін негізгі факторлар. 2004 жылы ашылған сәттен бастап, 5 графен, екі өлшемді, sp^2 -көміртегінің бекітілген материалы, механикалық, электрлік, термалдық және

оптикалық қасиеттерге аса назар аударды. Басқа материалдарды графенлистерге отырғызу-композиттік материалдарды құрастырудың және графеннің бірегей қасиеттерін пайдалану арқылы осы материалдардың қасиеттерін жақсартудың тиімді тәсілі. Бұған дейін TiO_2 композиттері мен көміртегі, оның ішінде белсендірілген көмір, көміртекті нанотрубкалар мен фуллерендер, нанобөлшектер ауадағы әлеуетті фотокатализатор және суды тазарту ретінде қарастырылады. Композит бір мезгілде үш тамаша артықшылықтары бар: ластаушы заттардың су сіңіру қабілетін арттыру, жарық сіңіру кеңейтілген диапазоны және жеңіл зарядтау және бөлу. Сәулеленудің УК және көрінетін сәулеленудің астында TiO_2 , ZnO және Ta_2O_5 графен тотығының редуцирленген фотокаталитикалық сипаттамаларын салыстырмалы зерттеу.

Spin coating әдісі

Spin coating — бұл жұқа қабыршақтарды жағу әдісі, ол жазық беттерге біркелкі адгезивтік қабыршақтарды алу үшін қолданылады. Spin coating әдісін қолдануға арналған құрылғы Spin coating машинасы деп аталады [2]. Spin coating әдісі 1958 жылы Эмсли және т.б. тарапынан тұтқыр сұйықтықтың айналмалы дискіде қозғалысын теориялық талдау кезінде терең зерттелген [3]. Олар қабыршақ қалыңдығы айналу жылдамдығы мен заттың тұтқырлығына байланысты екенін көрсететін модель ұсынды. Бұл әдісті кейіннен Данглад-Флорес және т.б. [4] қабыршақ қалыңдығын болжауға арналған жалпы сипаттама енгізу арқылы дамытты, сондай-ақ Уилсон және т.б. [42] spin coating кезіндегі таралу жылдамдықтарын зерттеді. Сол уақыттан бері зерттеушілердің spin coating әдісіне деген қызығушылығы айтарлықтай артты. Фердаус және т.б. 3000 айн/мин жылдамдықпен spin coating жасап, тұрақты қалыңдықтағы жұқа қабыршақтарды төмен шығынмен алуға қол жеткізді [43]. Тағы бір қадамды Фардоуси және т.б. [44] жасады, олар тұрақты ток қозғалтқышымен жабдықталған құрылғы ойлап тапты. Бұл құрылғыда жылдамдықты 350-ден 3800 айн/мин дейін қолмен реттеу мүмкіндігі болды, бірақ жылдамдықты басқару дәл болмағандықтан, алынған қабыршақтар тұрақсыз болды. Маникандан және т.б. LPC 11U24 басқаруышымен жылдамдығы реттелетін жүйе құрып, қажетті қалыңдықтағы біркелкі қабыршақтар алуға мүмкіндік жасады [45]. Өз зерттеулерінде Чжу және т.б. арзан центрифугалау әдісін ауада селен күн батареяларын жасау үшін қалай қолдануға болатынын көрсетті [5]. Күн энергиясын жинау үшін мөлдір күн панельдерін жасау және оларды өндіруде трафареттік басып шығару мен центрифугалау әдістерінің қажеттілігіне Хусейн мен Хасан [46] жақында назар аударды. Олар мөлдір күн панельдерін пайдалану нұсқаларына күн панельдері, биік ғимараттардың терезе әйнектері және көптеген жеңіл әрі икемді электронды құрылғылар кіретінін айтты. Оптоэлектрондық қолданбаларда электрондық карталар, смарт-карталар және басқа да жеңіл, икемді құрылғыларды жасау зерттеулері қарқынды дамып келеді. Бұл құрылғылардың қазіргі құрылғылармен салыстырғанда

көптеген артықшылықтары бар, соның ішінде олар жұқа, ыңғайлы, жеңіл және қолданылмаған кезде бүктеліп сақталуы мүмкін [6]. Мұндай материалдарды жасауға P25 және титан диоксидінің қоспасы сияқты жеңіл қолжетімді және арзан заттар қолданылады. Бұл қоспа фторлы қалайы оксидінен жасалған шыны сияқты негізге трафареттік басып шығару немесе центрифугалау әдістері арқылы жағылады. Мұны жүзеге асыру үшін TiO_2 қабыршақтарының қалыңдығының мөлдірлікке әсерін және золь-гель мен центрифугалау процесін басқарушы параметрлерді дұрыс түсіну қажет [47]. Scopus индексі бойынша, 2000 жылдан 2025 жылға дейін жұқа қабыршақтар жасау үшін спин-коатинг әдісінің қолданылуы айтарлықтай өсті, себебі бұл әдіс арзан, қолдануға оңай, жұқа қабыршақтарды жасауға және сапалы қабыршақтар алуға мүмкіндік береді.

Қазіргі таңда түрлі мақсатта, соның ішінде өздігінен тазаланатын жұқа қабыршақтар, күн батареялары және басқа да электрондық құрылғылар үшін TiO_2 металл жұқа қабыршақтарын синтездеудің түрлі әдістерін зерттеуге үлкен қызығушылық бар. Бұл материалдар бірнеше әдістермен синтезделген, олардың кейбіреулері: шашыратып пиролиздеу [8], химиялық ваннада тұндыру (XBT) , трафареттік басып шығару [10], батыру арқылы жабу , иондық жабу , шашырату [48], атом қабатты тұндыру [13], рулоннан рулонға әдісі [26] және импульстік лазерлік тұндыру (PLD) [27] — жұқа қабыршақтарды тұндыру үшін қолданылады. Дегенмен, спин-коатинг ең қарапайым, бақыланатын және арзан әдіс болып табылады [28,29]. Микроэлектроника өнеркәсібі бұл әдісті кремний негіздеріне біркелкі фотолитографиялық және фотосезімтал қабыршақтарды жабу үшін кеңінен қолданды [30,31].

Жұмыс принципі және spin coating процесіне қатысты практикалық қадамдар

Орталықтан тепкіш қондырғы негізінен айналмалы нысан тудыратын центрге тепкіш күшті қолдану арқылы жоғары сапалы тегіс негіздерде қалыңдығы 10 нм-ден аз жұқа қабыршақтарды алу үшін қолданылады. Жабылатын материалдың аз мөлшері төмен жылдамдықпен немесе тыныштықта айналатын тегіс төсеменің ортаңғы бөлігіне мұқият түсіріледі. Содан кейін төсеменің қолданылатын материал баяудан жоғары жылдамдыққа дейін айналады. Тегіс төсеменің бұл жоғары жылдамдықпен айналуы центрифугалық күш пен ерітіндінің беттік керілуін тудырады, бұл сұйық жабынды тартып, оның біркелкі жабынға таралуына әкеледі. Жайылған кезде еріткіш буланып, жұқа қабықша ретінде төсеменің сіңірілген материалды қалдырады. Орталықтан тепкіш қондырғының параметрлерін реттеу мұқият қарастырылуы керек. Севванти және т.б. өздерінің орталықтан тепкіш қондырғысын құрды және оны жұқа қабықпен тұндыру үшін зерттеді. Олардың зерттеуі айналдыру қабыршақтар машинасының техникалық сипаттамаларын өзгерту қабыршақтар жабынының өнімділігінде үлкен өзгерістерге әкелуі мүмкін екенін көрсетті [32]. Ньютондық сұйықтық

теңдеуінен кейін центрифугалау процесінде алынған қабыршақтардың қалыңдығы заттың жабу алдындағы бастапқы қалыңдығына, оның ұзақтығына, центрифугалауға, бұрыштық жылдамдығына және материалдың тұтқырлығының тығыздығына байланысты [33]. Центрифугалау тек жартылай өткізгіштер секторында қолданылғанымен, қоғамдық доменде теориялық зерттеулер өте аз. Центрифугалау теориясын мұқият түсіну оның қолданбаларында процесті жобалау мен басқаруды жақсартады. Дегенмен, математикалық модельдерді құрудағы кез келген прогресс тек Ньютондық процестер ғана емес жағдайларда пайдалырақ болуы мүмкін. Бұл айналдыруды зерттеу модельдерінде бірнеше физикалық сипаттамаларды ескеру қажет екенін көрсетеді. Осылардың негізінде Саху және т.б. материал мен төсеме дайындағаннан кейін процесті төрт қадамға бөлу арқылы центрифугалауды сәтті болжаған [40].

Төсеме және материалды дайындау

Центрифугалау процесін бастамас бұрын төсеме пен қолданылатын материалды дайындау қажет. Материалдың негізге жақсырақ адгезиясын қамтамасыз ету және ластаушы заттардың түсуін болдырмау үшін негізді дұрыс тазалау қажет [50]. Бұған материалды золь-гель арқылы синтездеу, калибрлеу және төсемені тазалау кіреді. Дайындалған төсеме пен иіру процесіне дайын ерітінді содан кейін центрифугалық жабу машинасына беріледі.

Spin coater процесіні бастапқы кезеңі

Spin coating процесі дәл осы сәттен басталады. Бұл кезеңде төсемені спин-коутердің арнайы ұстағышына орнатылады. Жабылатын материал төсемнің үстіңгі бетіне тамызылады. Бұл әрекет кейде spin coater айналып тұрған кезде, кейде әлі қозғалыссыз тұрғанда орындалады. Материалды тамызу үшін пипетка немесе шприц қолданылады, және ол құралдар толығымен таза әрі бөгде қоспалардан таза болуы тиіс.

Төсемені жеделдету кезеңі

Осы сатыда spin coater іске қосылып, төсеме айнала бастайды. Айналу кезінде пайда болатын центрифугалық күш төсеме бетіне жағыла бастаған сұйықтықты сыртқа қарай таратады. Процестің басында төсеме сұйықтыққа қарағанда жылдамырақ айналады, бірақ сұйықтық жұқарып, біркелкі жайылған соң олардың айналу жылдамдығы теңеседі. Бұл айналу сұйықтықтың тұтқырлық күштері мен жылдамдығы теңескенге дейін жалғасады. Осылайша қажетті қабыршақтар қалыңдығы қалыптасады. Спанглар және оның әріптестері бастапқы ерітіндінің тұтқырлығын ескеріп, қабыршақтарының қалыңдығын болжауға арналған эмпирикалық модель жасап шығарған. Бұл модель тәжірибе нәтижелерімен өте жақсы сәйкес келген [51]. Жалпы алғанда, айналу жылдамдығы мен оның ұзақтығы қабыршақтардың соңғы қалыңдығына айтарлықтай әсер етеді: неғұрлым

айналу ұзақ әрі жылдам болса, алынатын қабыршақтар соғұрлым жұқа болады.

Артық материалды кетіру кезеңі (Spinning-off stage)

Бұл сатыда төсеме бетіне тамызылған материал толық жайылады, бірақ оның құрамында әлі де булануға бейім заттар – мысалы, су буы немесе спирт болуы мүмкін. Айналу жалғасқан сайын еріткіштің булануы артып, ерітіндінің концентрациясы жоғарылайды. Бұл – тұтқырлықтың өсуіне алып келеді. Sewanthi және әріптестері осы сатыда төсеме бетінде пайда болатын өрнектер дәл осы тұтқырлықтың әсерінен қалыптасатынын байқаған [32]. Бұл кезеңде сұйықтықтың таралуына тұтқыр күштер басым әсер етеді.

Еріткіштің булану кезеңі

Meyerhofer алғаш рет спин-коатинг процесін шынайы түрде сипаттайтын модельге масса тасымалын (mass transfer) қосуды ұсынды. Ол еріткіштің булану әсерін ескеріп, қабыршақтар қалыңдығын болжауға болатын бірнеше параметрді анықтады [52]. Бұл кезеңде жабынның жұқаруы — тек еріткіштің булануы арқылы реттеледі. Сұйықтықтың қалыңдығы белгілі бір деңгейге жеткенде, оның тұтқырлығы ағынға қатты әсер етпейтіндей болады. Негізгі әрекет — ұшпа еріткіштің буланып, төсеме бетінде қалған материалдың қатуы мен кептірілуі. Қалған ерітіндінің тығыздығы материалды өз орнында "қатып" қалатындай етіп ұстап тұрады. Бұл кезең — қабыршақтар қалыптастыру үшін шешуші сәт, себебі дәл осы кезде кепкен және қатқан материал төсеме бетінде нақты қабыршақтар түрінде қалады [53].

Осылайша, spin coater процесінің басында тұтқыр сұйық ағыны негізгі рөл атқарады, ал соңғы сатысында — булану процесі басқарушы факторға айналады. Қолдану саласына байланысты, бұл процес аяқталған соң қосымша өңдеулер — мысалы, төсемені кальцинациялау (жоғары температурада күйдіру) қажет болуы мүмкін.

Spin coating әдісінде қажетті нәтижеге жету үшін материалды жағу тәсілдерін және олардың нәтижесін жақсы түсіну маңызды. Жалпы алғанда, материалды жағудың екі тәсілі бар: статикалық және динамикалық жағу. Статикалық жағу әдісінде материал спин-коутердің ортасына орналастырылған жазық төсеме бетіне құрылғы айналмай тұрған кезде жағылады. Материал төсеменің бүкіл бетіне толық жайылған соң ғана спин-коутердің айналуы қосылады. Алғашқыда айналу жылдамдығы төмен болады – бұл материалдың біркелкі таралуына көмектеседі. Кейін айналу жылдамдығы қажетті мәнге дейін күрт өсіріледі, осылайша материал жұқара түседі. Бұл жылдамдықты ауыстыру мүмкіндігінше тез орындалады. Динамикалық жағу әдісінде, алдымен спин-коутер төмен айналу жылдамдығымен іске қосылады, ал материал содан кейін төсеменің ортасына тамызылады. Центрге тамызылған сұйықтықты центрипеталдық күш төсеменің шетіне қарай тез таратады. Бұл әдіс арқылы материал үнемделеді,

себебі бүкіл бетке алдын ала көп көлемде сұйықтық құюдың қажеті жоқ - жайылған сұйықтықтың аз мөлшері жеткілікті. Қай әдісті таңдау материалдың тұтқырлығына және көлеміне байланысты. Мысалы, статикалық әдіс жоғары тығыздықтағы және үлкен көлемдегі сұйықтықтарға жақсы сәйкес келеді, ал динамикалық әдіс аз тұтқыр, жеңіл сұйықтықтар үшін қолайлы [34]. Spin coating әдісі көптеген математикалық модельдер арқылы зерттелген. Бірақ жұқа қабыршақтар қалыңдығы мен төсеме радиусы арасындағы қатынас көптеген зерттеулер үшін қиындық тудырған. Сондықтан көп зерттеулер spin coating процесін бір немесе екі өлшемді симметриялы модельге дейін ықшамдап, қабыршақтардың таралуын есептейді [35,36]. Чен өз зерттеуінде еріткіштің булануы мен еріген заттың диффузия коэффициентін ескере отырып, нақты тәжірибелік нәтижелерге қарағанда дәлірек деректер алды [37]. Арскотт шеткі аймақтарда қабыршақтар біркелкі болмай қалатын «edge-bead» әсерін азайту үшін теориялық модель ұсынды. Оның айтуынша, қабыршақтардың соңғы қалыптасуы спин-коатинг кезінде қолданылатын тұтқыр сұйықтықтың физикалық қасиеттерінің тұрақсыздығына тәуелді болады [54]. Spin coating әдісінің шекаралық әсерлерін Ширадори мен Кубокава [55], Кодзука [56] және Ширадори және т.б. [39] зерттеген. Олар орталықтан тепкіш күштің әсерін және оның қабыршақтар қалыңдығына қалай ықпал ететінін есепке алды. Ширадори және әріптестері аналитикалық модель мен эксперименттерді біріктіре отырып, қабыршақтардың шетінде пайда болатын қос шоқылы құрылымның (double-peaked edge bead) механизмін түсіндірді. Олар бұл құбылыстың негізгі себебі еріткіштің булануынан туындайтын капиллярлық ағын екенін көрсетті. Көптеген зерттеулерде қабыршақтардың қалыңдығы шексіз жазық төсемелде зерттеліп келеді, бірақ төсemenің нақты геометриясы ескерілмеген. Қазіргі таңда әртүрлі беттерде ығысу күші мен еріткіш булануының әсерін зерттеу жалғасып жатыр [40].

Spin coating әдісін қолдану кезіндегі қауіпсіздік шаралары

Золь-гельге негізделген spin coating тәсілі оңай басқарылатын және қарапайым көрінгенімен, жоғары сапалы жұқа қабат алу үшін бірнеше маңызды сақтық шараларын сақтау қажет. Түрлі зерттеулер көрсеткендей, айналу параметрлерін өзгерту арқылы қабыршақтардың құрылымын және қасиеттерін басқаруға болады. Бұл – қабыршақтар сапасын оңтайландыруға мүмкіндік береді [41]. Луконг және оның әріптестері золь-гель және спин-коатинг процесіне әсер ететін бірнеше факторларды сипаттаған. Олар тиісті бақылау және технологиялық тәртіпті ұстану арқылы тегіс беттерде сапалы жұқа қабыршақтар жасауға болатынын анықтаған [47]. Нистиконың мәліметінше, әдеттегі жағдайда ерітіндінің тек 5%-ы ғана қабыршақтарға айналып, қалған бөлігі ысырап болады [57]. Бұл шығынды азайту және тиімділікті арттыру үшін зерттеушілер 1-кестеде көрсетілген алдын алу шараларын ұсынған [58,59].

Жұқа қабаттарды жасауда spin coating әдісінің қолданылуы

Жұқа қабаттар жасау кезінде spin coating әдісі ауырлық күшінің әсері елеусіз деп есептеледі. Жүйедегі сұйықтық – ньютондық және сығымдалмайтын, ал оның тығыздығы мен тұтқырлығы өзгеріссіз деп қабылданады. Мұндай шарттарда тұтқыр және центрифугалық күштер тең болады. 1996 жылы Огава осы әдісті жұқа қабыршақтар өндіруге алғаш рет қолдану жайлы есеп жариялаған [60]. Кейінірек Морейра және әріптестері бұл тәсілді биомедицинада – дәрі-дәрмек жеткізу, жара таңғыштар және биосенсорлар жасау үшін қолданғанын мәлімдеген [61]. Сонымен қатар, бұл әдіс медицинада – құрылғылар мен дәрілер дайындауда кеңінен қолданылады, себебі ол құрылғыларды ықшамдап, олардың сенімділігі мен ыңғайлылығын арттырады [62,63]. Сумен тазарту саласында спин-коатинг мембраналық фильтрлер жасау үшін қолданылады [64,65]. Фотокаталитикалық жұқа қабаттар суды сүзу тиімділігін арттыруға көмектеседі [57, 66]. Қазіргі заманғы электроникада бұл әдіс арзан әрі сенімді жартылай өткізгіш қабыршақтар жасауға мүмкіндік береді [67]. Зерттеулер осы қабыршақтардың заряд тасымалдау қасиеттерін арттыру бағытында жүргізіліп жатыр [53]. Нанотехнология және микроэлектроника салаларында жұқа қабаттар құрылғыларды кішірейтіп, өнімділігін арттыруға көмектеседі [68,69]. Полимерлі қабыршақтар өндіруде бұл әдіс - арзандығы мен біркелкілігінің арқасында тиімді құрал болып саналады [70,71]. Мата өнеркәсібінде фотосезімтал қабаттар мен металл оксидтерді жазық беттерге жағу үшін қолданылады [72,73]. Күн панельдері мен фотовольтаикалық құрылғыларда бұл әдіс қарапайымдылығы және бейімделгіштігі арқасында кең қолданыс тапқан [74]. Автоөнеркәсіпте де бұл әдіс – көлік корпусы мен терезе әйнектеріне жұқа жабын жасау үшін пайдаланылады, бұл салмақты азайтып, бөлшектердің қызмет ету мерзімін ұзартуға мүмкіндік береді [75]. Spin coating әдісінің жұқа қабаттар алуудағы тиімділігіне байланысты, бұл технология өзін-өзі тазарта алатын жабындарды жасау саласында кеңінен қолданылып келеді. Мысалы, мөлдір шыны беттеріне кристалды титан диоксиді (TiO_2) мен мырыш оксидінің (ZnO) өте жұқа қабаттарын жағып, оларды бактерияға қарсы әрі өзін-өзі тазалайтын бет ретінде қолдануға болады [76, 77]. Азани және әріптестері өз зерттеуінде графенмен легирленген TiO_2 негізіндегі жұқа қабыршақтарды спин-коатинг әдісі арқылы синтездеп, бұл қабыршақтардың жоғары фотокаталитикалық белсенділікке, электр өткізгіштікке және мөлдірлікке ие екенін көрсетті [78]. Сондай-ақ, бұл әдіс түрлі беттерді жетілдіру және сезгіш құрылғылар (сенсорлар) жасау мақсатында да пайдаланылып жүр [79, 80]. Көп жағдайда spin coating зертханалық деңгейде қолданылып, композитті мембраналар дайындауға мүмкіндік береді. Бұл арқылы алынған мембраналардың қалыңдығы өте аз – шамамен 0.5-тен 30 микрометрге дейінгі аралықта болады. Мұндай жұқа қабаттар басқа әдістермен алынатын жабындарға қарағанда едәуір жіңішке екені байқалған [81].

Spin coating әдісінде еріткіштерді қолдану

Spin coating процесінде қолданылатын материал алдымен гель түрінде синтезделеді. Бұл үшін қажетті материалдың прекурсоры арнайы еріткішпен араластырылады. Қалыптасқан гель кейіннен подложка бетіне спин-коатинг арқылы жұқа қабат түрінде жағылады. Осы еріткіштің сипаты - тұтқырлық, прекурсор концентрациясы және соңғы қабыршақтардың қалыңдығы сияқты параметрлерге айтарлықтай әсер етеді [82, 83]. Данглад-Флорес және әріптестері толуол мен этил ацетатын еріткіш ретінде қолданып, спин-коатинг процесінде полимерлердің айналу жылдамдығы, концентрациясы, тұтқырлығы және қабат жұқару уақытына әсерін зерттеген. Зерттеушілердің айтуынша, қолданылатын еріткіш пен еріген заттың қасиеттерін біле отырып, спин-коатинг нәтижесін - яғни, соңғы қабыршақтардың жабылу сипаттамаларын - алдын ала болжауға болады [84]. Тахериния және оның командасы титан прекурсорының қандай еріткіште ерітілуі TiO_2 нанобөлшектерінің сутек өндіру реакциясындағы фотокаталитикалық белсенділігіне қалай әсер ететінін зерттеді. Әр түрлі еріткіштің бөлшек өлшеміне және фотокаталитикалық белсенділігіне түрліше ықпал ететіні анықталған [4]. Сол сияқты, Джон мен Палати түрлі еріткіштер мен рН деңгейінің TiO_2 нанобөлшектерін көзге көрінетін жарықта белсенді етуге әсерін қарастырған. Олардың нәтижесі бойынша, метанол еріткіші изопропанол мен этанолмен салыстырғанда оптикалық тыйым салынған аймақты (bandgap) едәуір азайтып, ең жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсетті [85]. Рашид және оның әріптестері еріткіштің рН мәнінің бөлшектердің құрылымына және олардың бактерияға қарсы қасиеттеріне әсер ететінін көрсетті. Олар еріткіштің композицияға, қасиеттерге және TiO_2 нанобөлшектерінің антимикробтық белсенділігіне әсерін зерттеді [86]. Золь-гель синтезінде бірнеше түрлі прекурсорлар қолданылады. Ал еріткішті таңдау - бұл прекурсор түріне, spin coating процесінің ұзақтығына және айналу жылдамдығына байланысты [87]. 2-кестеде 30 секундтық spin coating уақытына және ұзақ мерзімді процестерге арналған қолайлы еріткіштердің тізімі келтірілген. Бұл жіктеу еріткіштердің бу қысымы, қайнау температурасы, бөлме температурасы мен ылғалдылық сияқты параметрлерге негізделген.

Spin coating әдісіндегі ақаулар мен оларды жою тәсілдері

Spin coating әдісін қолдану барысында түрлі қиындықтар туындауы мүмкін, егер олар дер кезінде шешілмесе, алынатын жұқа қабыршақтардың сапасына елеулі әсер етуі ықтимал. Бұл әдісті сәтті жүзеге асыру көптеген технологиялық параметрлерге тәуелді, алайда осы параметрлерге байланысты туындайтын мәселелерді шешуге арналған нақты әрі біржақты ережелер әзірге жоқ. Зерттеуші Чжан және оның әріптестері атап өткендей, әсіресе органикалық транзисторлар секілді құрылғылар үшін ультражұқа жартылай өткізгіш қабаттарды spin coating арқылы алу кезінде қабыршақтар қалыңдығын дәл бақылау күрделі міндет болып табылады. Ғалымдар айналу

жылдамдығы, үдету уақыты, қабыршақтар сапасының төмендеуі, қабаттың тым қалың немесе керісінше, тым жұқа болуы, алынған нәтижелердің қайталанбауы және жабдықтағы сору жүйесінің жұмысы секілді мәселелерге ерекше назар аударуды ұсынады. Аталған мәселелерді шешуге бағытталған тәсілдер мен ұсыныстар зертханалық әрі өндірістік жағдайларда қолданылатын спин-коатинг жүйелеріне қатысты ұсынылған. Бұл әдістер spin coating процесінің тұрақтылығын арттырып, алынатын жұқа қабаттардың сапасын жақсартуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты бірқатар зерттеушілер тарапынан жасалған негізгі ұсыныстар мен түзету жолдары арнайы кестелерде жүйеленіп берілген.

TiO₂ жұқа қабыршақтарының спин-коатинг әдісі арқылы өзін-өзі тазарту функциясы

Көптеген салаларда титанды диоксидтің (TiO₂) жұқа қабыршақтары өзін-өзі тазартатын жабын ретінде кеңінен қолданылады. Мұндай кең таралған қолданудың себебі - TiO₂-нің фотокатализдік қасиеттерінің жоғары болуы, арзан әрі химиялық және механикалық тұрақтылығы, сондай-ақ қолжетімділігі. Сонымен қатар, оның сыну көрсеткіші 2.1-ден 2.2-ге дейінгі аралықта болып, әйнектің сыну көрсеткішіне өте жақын, бұл өзін-өзі тазартатын және фотокатализдік қолданбаларда TiO₂-ні тартымды етеді. TiO₂ негізінен 3.25 эВ болатын энергия алшақтығы бар n-типті жартылай өткізгіш болып табылады. TiO₂ күн сәулесінің әсерінен ластаушыларды фотокатализдейтін өте тиімді материал. Ол ылғал және жарық қатысында органикалық қосылыстарды сіңіріп, ыдыратып, тарата отырып, өзін-өзі тазарту қызметін атқарады. TiO₂ материалын spin coating әдісімен қабыршақтар түрінде төсемеге жаю үшін, оны алдымен қолайлы прекурсордан гель түрінде біркелкі етіп синтездеу қажет. 7-кестеде өзін-өзі тазарту қолданбалары үшін соңғы уақытта пайдаланылған TiO₂ прекурсорлары тізімделген. Spin coating арқылы жасалған титанды диоксид қабыршақтары екі кезеңнен тұрады. Біріншіден, тиісті титанды прекурсор ерітінді гелі түрінде синтезделеді, мысалы, 7-кестеде көрсетілген прекурсорлар сияқты. Екіншіден, бұл ерітінді спин-коутерде айналдырыла отырып, әйнек секілді төсемеге жағылады. TiO₂-нің зол-гель синтезі мен spin coating процессін басқаратын параметрлер және осы факторлардың соңғы жұқа қабыршақтарға әсерін түсінуге бағытталған қазіргі зерттеу жұмыстары төменде қарастырылады.

2 ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

2.1 Зерттеу объектілері

Осы жұмыстағы зерттеу объектілері титан диоксиді (TiO_2) болып табылады. Титан диоксиді негізіндегі жартылай өткізгіш қабыршақтарды дайындалды.

Титан диоксиді өтпелі металдар оксиді класына жатады. Табиғатта анатаз (тетрагональды), брукит (ромбикалық), рутил (тетрагональды) құрылымдарымен титан диоксиді жиі кездеседі, сирек TiO_2 (B) моноклинді құрылымымен титан диоксиді кездеседі, сондай-ақ жасанды түрде голландит құрылымымен PbO_2 және TiO_2 құрылымымен TiO_2 алынды. Тамақ және бояғыштар өнеркәсібінен басқа титан диоксиді газ сенсоры ретінде, суды ыдырату үшін және сенсификацияланған күн ұяшықтарында кеңінен қолданылады.

2.2 Титан диоксиді негізінде нанокұрылымды жартылай өткізгіш қабыршақтарды синтездеу әдістемесі

TiO_2 нанобөлшектерінен қабыршақтарды алу

TiO_2 нанобөлшектерінен (НБ) жасалған қабыршақтарды келесі тәсілмен дайындалды: 50 мг коллоидты TiO_2 (Sigma Aldrich, Degussa P25) фарфор ыдыста 2 мл дейонизацияланған су және 0,2 мл ацетон қосылып езілді. Ацетон НБ-ның бірігіп қалуын болдырмау үшін қолданылды. қабыршақтардың жарылып кетуін болдырмау мақсатында пастаның негізгі құрамына полиэтиленгликоль–себацинат полимері қосылды. Полимер пастаға этиленгликольмен бірге TiO_2 -ге қатысты 25 массалық пайыз мөлшерінде қосылды. Полимер этиленгликольде ерімейтіндіктен, бөлме температурасында эмульсия түзеді, сондықтан паста 100 °C температурада дайындалды. Мұндай жағдайда полимер еріп, кейін TiO_2 қосылып, біртекті паста түзу үшін 48 сағат бойы магнитті араластырғышта араластырылды. Дайын паста подложка бетіне “доктор-блейдинг” әдісімен жағылып, 100 °C температурада 30 минут кептірілді. Қабыршақтар қалыңдығы подложка бетіне жабыстырылған шамамен 2 мкм болатын скотч арқылы бақыланды. Жартылай өткізгіш қабыршақтардың қажетті қалыңдығына жету үшін жағу және кептіру процедурасы бірнеше рет қайталанды. Жағылып, кептірілгеннен кейін қабыршақтарды муфельді пеште біртіндеп келесі температуралар мен уақыт тәртібі бойынша қыздырылды: 325°C – 5 минут; 375°C – 5 минут; 450°C – 15 минут; 500°C – 15 минут. НБ титан диоксиді негізіндегі қабыршақтардың СЭМ кескіні 8 - суретте көрсетілген.

Қойылған міндеттерге байланысты әртүрлі геометриялық өлшемдер мен құрамдағы подложкалар таңдалды. Бұл жұмыста 8 Ом/см² (Sigma Aldrich) өткізгіш қабатпен қапталған әйнек подложкалар қолданылды, ал оптикалық өлшеулер үшін люминесценцияланбайтын кварц пайдаланылды.

Қабыршақтар жағылар алдында подложкалар сабынды ерітіндімен мұқият жуылып, дистильденген және дейонизацияланған сумен шайылды. 20 минут қайнатылғаннан және ультрадыбыстық өңдеуден кейін подложкалар дистильденген су және этанолмен қайта жуылды. Соңында подложка беті ВУП–5 әмбебап вакуум қондырғысында плазмалық иондық улау әдісімен тазартылады.

2.3 Аспаптар және зерттеу әдістері

Қабыршақтың құрылымы мен беттік морфологиясын зерттеу

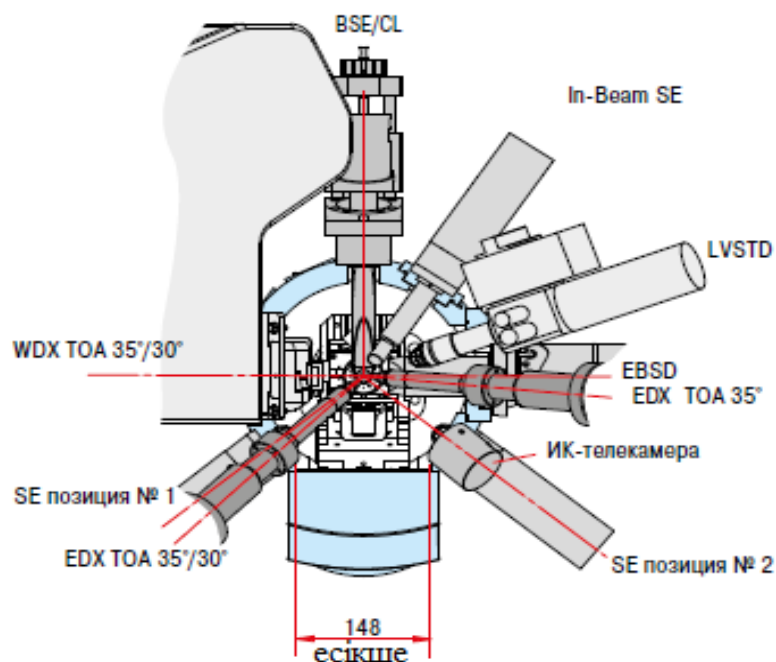
Беттің морфологиясы TescanMira 3 LMU сканерлеу электронды микроскоп арқылы зерттелді. Үдеткіш электродтағы кернеу 20-дан 30 кВ-ға дейін болды. Морфологияны зерттеу қайталама және шағылысқан электрондарды детектеу режимінде жүргізілді. Өткізбейтін үлгілердің бетіне зерттеу алдында қалыңдығы 10 нм көміртегінің қабатын жағады, қондырғыда термиялық тозаңдату әдісімен Q150R ES (Quorum Technologies, Англия).

TESCAN Mira 3 жоғары сапалы сканерлейтін электронды микроскоп, толығымен дербес компьютерден басқарылатын, катод Шотка электронды пушкасымен жабдықталған, жоғары және айнымалы вакуумда жұмыс істеуге арналған (7-сурет).



7 сурет - TESCAN Mira 3 электрондық микроскоп көрінісі

Микроскоптың негізгі ерекшелігі: жоғары ажыратымдылықты, жоғары контрастықты және шу деңгейі төмен суреттерді алу үшін жарықтығы жоғары катод. Микроскоп жоғары өрістету жылдамдығы (10 сурет), үлгінің үлкен аудандарын автоматтандырылған талдау өнімділігі жоғары, мысалы, бөлшектерді автоматты іздеу және сәйкестендіру үшін.



8 сурет - TESCAN Mira 3 электрондық микроскоп Блок-схемасы

Электронды-оптикалық жүйені толық автоматтандырылған баптау және ортаға дәл келтіру жүйесі. СЭМ басқару, суреттерді алу, мұрағаттау, өңдеу және талдау үшін заманауи бағдарламалық қамтамасыз ету. Кіріктірілген диагностика жүйесі және күйге келтіру операциялары үшін қашықтан қол жеткізу мүмкіндігі.

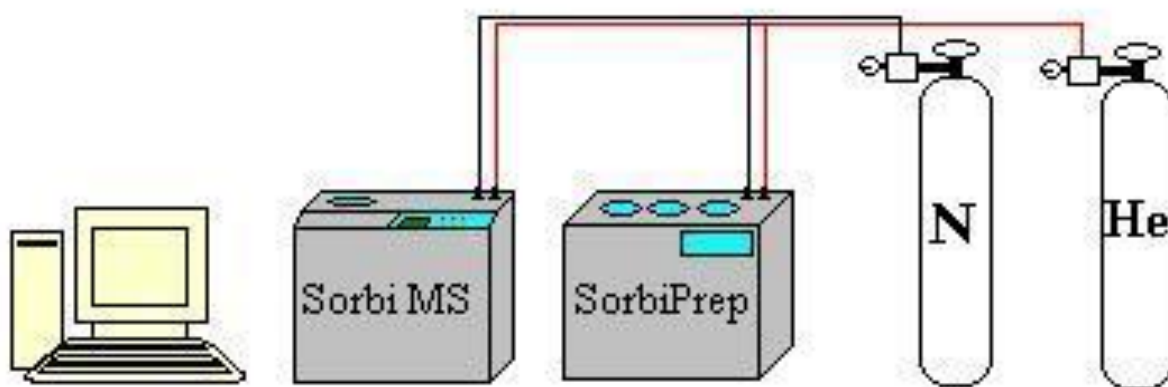
Электрондық шоғырдың үлгінің беттерімен өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын әртүрлі сигналдарды тіркеуге арналған детекторлар жүйесі се қайталама электрондардың детекторы мен BSE және т.б. шағылысқан электрондардың детекторы кіреді. Екінші электрондық детекторы (SE – Secondary Electron) топографиялық контрасты суреттерді алуға мүмкіндік береді. Көрсетілген электрондар (BE – Back Scattered Electron) үлгінің құрамы бойынша контрасты көрсетеді. Төсектерді тазалау сапасы TESCAN Mira 3 сканерлейтін электрондық микроскоп көмегімен тексерілді. TESCAN Mira 3 жоғары сапалы сканерлейтін электрондық микроскоп, дербес компьютерден толығымен басқарылатын, катодты шотпен жабдықталған, жоғары және айнымалы вакуумда жұмыс істеуге арналған.

Микроскоптың негізгі ерекшеліктері: жоғары жарықтандырғыш, сапалы суреттер алу және шу деңгейі төмен суреттерді алу үшін жоғары жарықтықты шот катоды. Микроскоп жоғары өрістету жылдамдығына, үлгінің үлкен аудандарын автоматтандырылған талдаудың жоғары өнімділігіне ие, мысалы, бөлшектерді автоматты іздеу және сәйкестендіру үшін. Электронды-оптикалық жүйені толық автоматтандырылған баптау және ортаға дәл келтіру жүйесі. СЭМ басқару, суреттерді алу, мұрағаттау, өңдеу және талдау үшін заманауи бағдарламалық қамтамасыз ету. Кіріктірілген диагностика жүйесі және күйге келтіру операциялары үшін қашықтан қол жеткізу мүмкіндігі.

Электрондық шоғырдың үлгінің беттерімен өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын әртүрлі сигналдарды тіркеуге арналған детекторлар жүйесі се қайталама электрондардың детекторы мен BSE және т. б. шағылысқан электрондардың детекторы кіреді. Екінші электрондық детекторы (SE – Secondary Electron) топографиялық контрфсты суреттерді алуға мүмкіндік береді. Көрсетілген электрондар (BSE – Back Scattered Electron) үлгінің құрамы бойынша контрасты көрсетеді.

Адсорбциялық спектроскопия

Синтезделген қабыршақтардың меншікті беттік ауданын өлшеу газды адсорбциялау әдісімен жүзеге асырылды. Өлшеу кешені негізгі «Sorbi MS» (META, Ресей) құрылғысынан, үлгілерді алдын ала дайындайтын қосалқы «SorbiPrep» кешенінен және ДК тұрады. Кешеннің жұмысы үшін азот және гелий бар баллондар пайдаланылады (сурет 12).



9 сурет - Меншікті беттік ауданды өлшейтін құрылғының сыртқы көрінісі

Өлшеу жұмыстарын жүргізетін жеке компьютердің техникалық сипаттамалары:

- Оперциялық жүйе Windows XP SP3;
- Оперативті жадта сақтау құрылғысы (ОЗУ) 1Гб;
- HDD 320 Гб және 1 Гб өлшенген мәліметтерді сақтауға арналған бос орын;
- Процессор Intel Pentium (II) 1,8 ГГц.

«Sorbi MS» құрылғысы гелий және азот газдарын жіберу және керсінше сору жүйесінен, газ қоспасының құрамын анықтайтын анализатор-датчигінен және тексерілетін (бақыланатын) үлгілерді ішіне орналастыратын арнайы «Sintex» маркалы шыныдан дайындалған калибрленген колбадан тұрады. Құрылғының беткі панелінде, үлгіге газ қоспасын толтыру және сорып алу жайында ақпарат беретін, жарық диодты индикаторлар орналасқан.

«SorbiPrep» құрылғысы, меншікті беттік ауданды өлшеуге үлгіні алдын ала дайындау үшін арналған, яғни оның негізгі мақсаты, үлгіні ылғалдылықтан және басқа да қоспалардан тазалау үшін, оны 0 ден 450 С⁰ диапазонында қыздыру болып табылады. Үлгідегі артық ылғал олардың массасын анықтауға кері әсерін тигізеді. Себебі, үлгі массасы, меншікті беттік ауданды есептеу теңдеуіне кіреді, сондықтан, массаны анықтаудағы қателіктер, меншікті беттік ауданды анықтауда айтарлықтай әсерін тигізеді.

Адсорбат ретінде азот немесе аргон газдарын пайдалануға болады, себебі, айтылып өткен газдарды пайдалану, меншікті беттік ауданды анықтау нәтижелеріне әсер етпейді. Бірақ, газ таңдауда келесі екі жағдайды ескеру қажет:

- азот молекулалары екіатомды және эллипсоид тәрізді күйге ие, ал аргон молекулалары біратомды және кинетикалық формасы идеал шар болып келеді;

- меншікті беттік ауданды анықтау үшін, тазалығы 99,99% болатын, таза газдар қажет.

Өлшеу кешенінің жұмыс істеу принципі.

Ұнтақ тәрізді және кеуекті материалдардың меншікті беттік ауданын анықтау үшін ең жиі қолданылатын тәсіл — БЭТ әдісі. Бұл әдісті алғаш 1938 жылы Брунауэр, Эммет және Тейлор ұсынған. Өлшеу процесі екі кезеңнен тұрады. Алдымен зерттелетін материалдың бетіндегі адсорбцияланған заттардан тазарту үшін оны алдын ала дайындықтан өткізеді. Бұл жұмыс арнайы «SorbiPrep» құрылғысында жүзеге асады. Тазартылған үлгі келесі кезеңде негізгі «Sorbi MS» құрылғысына орналастырылады. Мұнда сұйық азот температурасына дейін салқындатылған ортада, үлгінің бетіне тек бір қабат болып (моноқабат) жайғасатын азот молекулалары адсорбцияланады. Осылайша материалдың ашық беті анықталады. Адсорбцияланған газдың нақты мөлшерін анықтау үшін динамикалық әдіс қолданылады. Бұл үшін үлгі арнайы шыны ампула — адсорберге салынып, оған гелий мен азот қоспасы үздіксіз жіберіледі. Ал адсорберден шыққан газдың құрамын анықтау үшін детектор орнатылады. Газдың моноқабат құрып үлгі бетіне толық жайылуы үшін сұйық азот температурасы мен арнайы таңдалған газ қоспасы пайдаланылады. Алдымен үлгі қыздырылып, кейіннен сұйық азотпен салқындатылады. Осы кезде үлгі газ ағынындағы адсорбаттың бір бөлігін сіңіреді. Бұл процесс үлгі мен газ ағыны арасында тепе-теңдік орнағанға дейін жалғасады. Сіңіру жүріп жатқанда газ құрамындағы адсорбат мөлшері уақытша азаяды, кейіннен қайта қалпына келеді. Бұл өзгерістер детекторда пик тәрізді сигнал түрінде тіркеледі. Ал сол пиктің ауданы — адсорбцияланған газ көлеміне тура пропорционал, яғни сол арқылы үлгінің меншікті бетінің ауданы есептеледі.

Адсорбция үрдістері өте ұзақ уақытта өтіп, адсорбцияланған пик анық көрінбеуі мүмкін. Пик ауданы, сәйкесінше адсорбцияланған газ пикі үлкен қателіктермен анықталады. Мұндай қателіктерге бой алдырмау үшін,

жылулық десорбция әдісі пайдаланылады. Адсорбция үрдісі толығымен аяқталғаннан кейін, адсорбер тез уақыт аралығында 200 К температураға дейін қыздырылады. Бұл кезде, десорбцияның қозғаушы күші тек диффузия емес, сонымен қатар үлгі ішіндегі адсорбаттың қысымын арттыру болып табылатындықтан, үлгі бетіне адсорбцияланған газ тез арада десорбцияланады. Десорбция кезінде адсорбат концентрациясы бірінші артып, кейін өзінің мәніне дейін қайта түседі, және десорбциялық пик түрінде детектормен тіркеледі. Бұл пик ауданы үлгідегі адсорбцияланған газ көлеміне тура пропорционал.

Адсорбцияланған газ мөлшерін анықтау үшін десорбциялық пикті пайдалану біршама артықшылықтарға ие:

- десорбциялық пик адсорбциялық пикке қарағанда ұшты және бір ретке жоғары болып келеді, бұл адсорбцияланған газ мөлшері мен ауданын анықтау дәлдігін жоғарылатады;

- пик формасы тексерілетін материал ерекшеліктеріне тәуелсіз, ал адсорбциялық пиктер, әр материал үшін, формасы бойынша ерекшеленуі мүмкін.

Осылайша, жылулық десорбция әдісі, ұнтақ тәрізді және кеуекті материалдардың меншікті беттік ауданын нақты және тез уақыт аралығында анықтауға мүмкіншілік береді.

2.4 Үлгілердің оптикалық сипаттамаларын зерттеу әдістері

Синтезделген нанокұрылымдардың бөлшектер мөлшерін өлшеу Zetasizer Nano ZS-да жүргізілді.

Нанобөлшектердің морфологиясы мен дисперсиясын зерттеу әдістемесі zetasizer Nano ZS (Malvern). Zetasizer Nano ZS-агрегаттарды дәл анықтау және көлемі бойынша шағын немесе сұйылтылған үлгілерді, сондай-ақ nibs инвазивті емес кері шашырауы оптикасымен жарықтың динамикалық шашырауы әдісімен өте жоғары концентрациясы бар үлгілерді өлшеу үшін бөлшектер мен молекулалардың жоғары тиімді екі бұрышты талдағышы. ZSP, сондай-ақ бөлшектер, молекулалар мен беттер үшін жарықтың электрофоретикалық шашырауын пайдаланатын дзет-элеуеттің талдағышы және жарықтың статикалық шашырауын пайдалана отырып, молекулалық массаның талдағышы болып табылады.

Нанобөлшектердің орташа өлшемдері Zetasizer Nano ZS субмикрондық бөлшектер өлшемінің анализаторына жарықтың динамикалық шашырауы әдісімен анықталды (11-сурет). Жарықтың динамикалық шашырауы (ДРС, DLS, жарықтың квазиупругалық шашырауы, фотонды корреляциялық спектроскопия) - шашыраңқы жарықтың қарқындылығы флуктуацияларының тән уақытын талдау арқылы сұйықтықтағы дисперсиялық бөлшектердің диффузия коэффициентін анықтауға негізделген бөлшектер мөлшерін өлшеу әдісі.



10 сурет- Zetasizer Nano ZS (Malvern) нанобөлшектерінің өлшемін талдағыш

Бөлшектер мен молекулалардың мөлшері, трансляциялық диффузия (үдемелі диффузия), электрофоретикалық қозғалыс, жоғары және төмен концентрациялардағы бөлшектердің дзета-потенциалы, полимерлер мен белоктар ерітінділерінің тұтқырлығы және тұтқырлығы, концентрациясы, молекулалық массасы, A_2 , k_D .

Қатты беттердің дзет-потенциалдық өлшеуге арналған опциональды жабдық.

Жарықтың динамикалық шашырауы әдісінің мәні келесідей: коллоидты ерітіндідегі бөлшектер үздіксіз әрі ретсіз — броундық қозғалыста болады. Бұл қозғалыстар олардың орналасу тығыздығының (яғни, концентрациясының) уақыт бойынша аздап өзгеруіне — тербелісіне алып келеді. Осындай өзгерістер нәтижесінде ортаның сыну көрсеткіші де біркелкі болмайды. Ал жарық дәл осындай біркелкі емес орта арқылы өткенде, оның бір бөлігі шашырауға ұшырайды. Шашыраған жарықтың қарқындылығы да бөлшектер концентрациясының уақытша өзгерістеріне (флуктуацияларына) байланысты өзгереді. Бұл тербелістерді өлшеп, талдай отырып, коллоидты бөлшектердің диффузиялық қасиеттерін алуға болады. Ал диффузия коэффициенті бөлшек өлшемімен тікелей байланысты болғандықтан, нәтижесінде бөлшектердің нақты мөлшерін есептеуге мүмкіндік туады. Malvern Zetasizer сияқты заманауи құрылғылар динамикалық жарық шашырау (DLS) әдісін қолданып, бөлшектер мен молекулалардың өлшемін 1 нанометрден бірнеше микронға дейінгі ауқымда дәл анықтай алады. Сонымен қатар бұл құрылғы статикалық жарық шашырауы (СЖШ) және электрофоретикалық жарық шашырауы әдістерін де қолдана отырып, бөлшектердің электрофоретикалық қозғалғыштығы мен ζ -потенциалын, сондай-ақ молекулалық массасын есептеуге мүмкіндік береді. Қажет болған жағдайда бұл жүйені GPC/SEC хроматографиялық жабдықтарымен біріктіріп, бөлшектердің қасиеттерін кешенді зерттеуге болады.

Зерттелетін үлгілерді жұту спектрлерін өлшеу зерттелетін үлгілерді жұту спектрлерінде Cary 300 (Agilent Technologies) спектрофотометрінде, сондай-ақ CM2203 аспабында (Solar, Беларусь, 12-сурет) өлшенген. Аспап екі режимде жұмыс істейді: спектрофлуориметр және спектрофотометр. CM2203 әмбебап болып табылады. Заттардың флуоресценциясын шығару және қоздыру спектрлерін өлшеу және тіркеу үшін, сондай-ақ 220-820 нм спектрінің аумағында сұйық және қатты үлгілерде флуориметриялық әдістермен заттардың концентрациясын анықтау үшін спектрофлуориметрдің жұмыс режимінде. Спектрофотометр режимінде заттарды өткізу және сіңіру спектрлерін өлшеуге және тіркеуге, сондай-ақ оптикалық тығыздықты, өткізу коэффициентін өлшеуге және 220-1000 нм аумағында сұйық және қатты мөлдір үлгілерде заттардың концентрациясын фотометрлік әдістермен анықтауға арналған. Ерітінділерінің спектр жұтылуы мен жарық өткізу спектрі CM2203 (Solar, Беларусь) құрылғысында өлшедім. Аспап екі режимде жұмыс істейді: спектрофлуориметр және спектрофотометр. Спектрофлуориметр режимінің жұмысына заттардың флуоресценциясының сәуле шығару спектрлері мен қоздыру спектрлерін тіркеу мен өлшеу, сонымен қатар 220-820 нм аймағында флуориметрлік әдістермен сұйық және қатты үлгілердің концентрациясын анықтау жатады. Спектрофотометр режимінде заттардың өткізу және жұтылу спектрлерін тіркеу мен өлшеу, сонымен қатар оптикалық тығыздықты, өткізу коэффициентін және 220-1000 нм аймағында фотометрлік әдістермен сұйық және қатты мөлдір үлгілердегі заттардың концентрациясын анықтау. 12 суретте спектрофотометр CM 2203-тің сыртқы түрі келтірілген.



11 сурет- Спектрофотометр CM 2203 – тің сыртқы түрі

Спектрофлуориметр режиміндегі жұмыстың принципі спектрдің тар аймақтарын белгілеп және қоздыру және сәуле шығаруды монохроматорлардың және келесі автоматты түрде тіркеудің қатысуымен спектральді түрде сканерлеуге, сәуле шығару мен қоздыру спектрлерін өлшеу мен өңдеуге негізделген.

Спектрофотометр режимінде жұмыстың негізіне белгілі толқын ұзындығындағы зерттеліп отырған үлгі арқылы өткен жарық ағынының I , зерттеліп отырған үлгі болмаған кездегі жарық ағынына I_0 қатынасы қойылады. Бұл үрдістердің негізінде мына формула жатыр :

$$T=(I/I_0) \times 100\% \quad (1)$$

T - үлгінің өткізу коэффициенті. Осылай үлгінің оптикалық тығыздығы да (D) келесі формула бойынша анықталады

$$D=\lg(I_0/I) \quad (2)$$

Спектрофлуориметр режиміндегі аспаптың оптикалық сұлбесінің сипаттамасы.

13 – суретте спектрофлуориметр режиміндегі аспаптың сұлбесі келтірілген.

- I- жарық түсіруші
- II- қоздыру монохроматоры
- III- кювета бөлімі
- IV- тіркеу монохроматоры
- V- фотоқабылдағыш құрылғысы

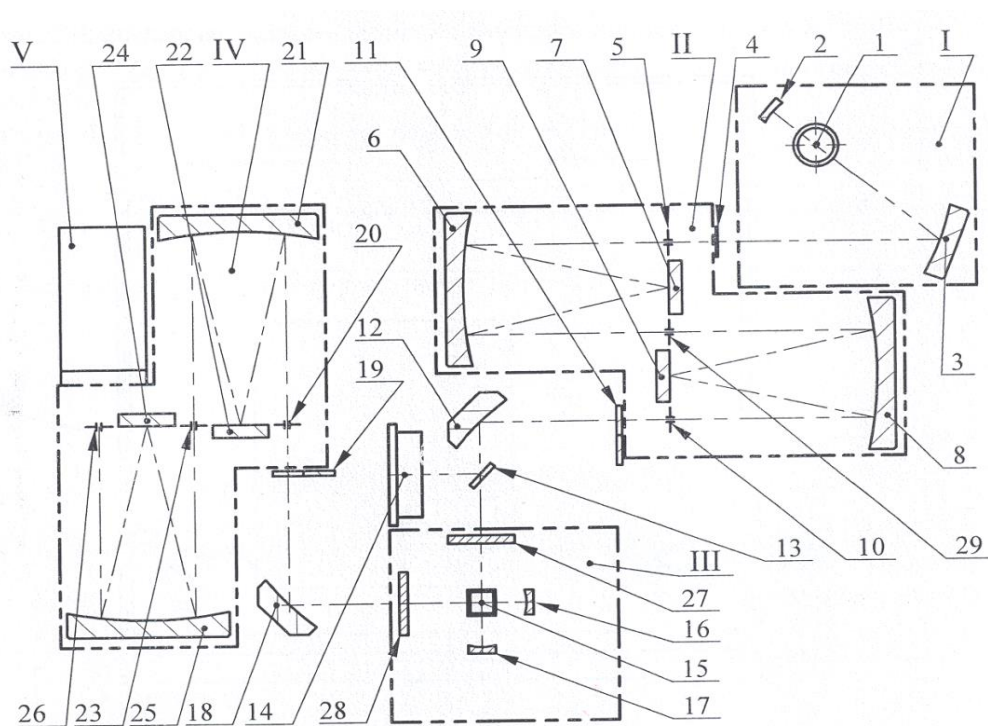
Жарық түсірушіге сәуле шығару көзі жатады. Жарық түсірушіде 220-1000 нм аралығынды сәуле шығарудың үздіксіз спектріне ие, қысқа доғалы ксенон лампасы ДКСШ 150-3 орналасқан. Жарық түсіруші мен монохроматордың арасында аспап жұмысының динамикалық диапазонын кеңейту мақсатында, қоздыру монохроматорының кіру саңылауына түсетін жарық ағыны интенсивтілігінің дискретті түрде өзгеруіне арналған, ауыстыру диафрагмаларының блогы орнатылған.

Қоздыру монохроматоры – екі дисперсиясы қосылған және кедергі жасайтын сәуленің төменгі деңгейімен қоздырушы сәуленің толқын ұзындықтарын бөлуге арналған. Қоздыру монохроматоры кіру саңылауынан , екі коллиматорлы объективтен аралық саңылаудан, кіру саңылауынан және екі дифракциялық торлардан тұрады.

Тіркеу монохроматоры қоздыру монохроматорына ұқсас, люминесценттік сәуле шығару талдауына арналған.

Кювета бөлімі зерттеліп отырған үлгіні қоюға арналған. Жазық параллель пластинканың көмегімен шығарылған сәуленің жартысы тұрақсыз

сәуле шығару көзін бақылау және люминесценцияның қоздыру спектрлерін түзету мақсатында фотодиодқа (79) апарылады.



12 сурет- Спектрофотометр СМ 2203 – тің оптикалық сызба нұсқасы

Фотоқабылдағыш құрылғы люминесценцияны тіркеу каналы, тіркеу монохроматорынан шығатын жарық сәулесін электрлік аналогты сигналға түрлендіруге арналған. Сәулені қабылдағыш ретінде ФЭУ-171В типті фотоэлектронды көбейткіш қолданылады.

Лампадан шыққан сәуле қоздыру монохроматорының кіру саңылауына айнамен фокусталады. Коллиматорлы объектив көмегімен жарық ағыны параллель шоқ түрінде дифракциялық торға бағытталады, объективпен аралық саңылауға фокусталады. Аралық саңылаумен екінші дифракция болатын монохроматордың екінші бөлігіндегі толқын ұзындықтардың спектрлік интервалы белгіленеді. Екі монохроматордың екі жағындағы дисперсиялар қосылады да, шығу саңылауы арқылы дифракциялық торлардың айналу бұрышынан тәуелді, анықталған толқын ұзындықтардың спектральдік интервалы бөлінеді. Тороидты айна зерттеліп отырған үлгі тұрған кюветаның центріне қоздыру монохроматоры арқылы өткен сәулені фокустайды. Зерттеліп отырған үлгіден шыққан люминесценция сәулесі тороидты айнамен жиналып, тіркеу монохроматорының кіру саңылауына фокусталады. Контрошағылыстырғыштар люминесценция сигналының интенсивтілігін жоғарылатады. Тіркеу монохроматорынан шыққан талданған люминесценция сәулесін фотоқабылдағыш құрылғысымен тіркейді.

3 ТИТАН ДИОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ ЖАРТЫЛАЙӨТКІЗГІШ ҚАБЫРШАҚТАРДЫҢ ҚАСИЕТІН ЗЕРТТЕУ

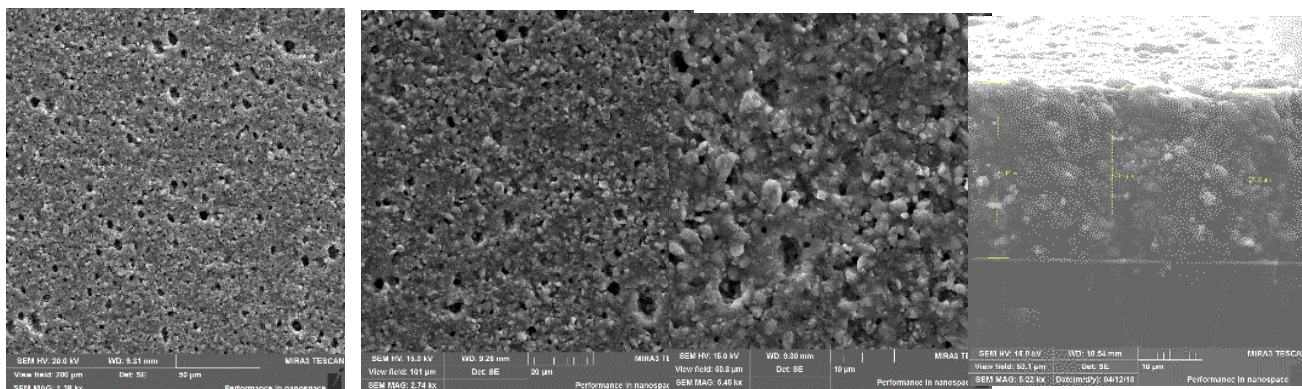
Соңғы бірнеше онжылдықта зерттеушілер титан диоксиді негізіндегі нанокұрылымдардың сенсорлық, адсорбциялық, оптикалық, фотокаталитикалық және фотоэлектрлік қасиеттерін зерттеумен белсенді айналысады. Кристалдылық, бөлшектер өлшемі, бет ауданы және басқа факторлар синтезделген TiO_2 функционалдық ерекшеліктері мен қолданылуын анықтайды. TiO_2 бөлшектерінің өлшемі оның спектральды қасиеттеріне де, оның фотокаталитикалық белсенділігіне де әсер етеді. Мысалы, [85-87] жұмыстарында TiO_2 нанобөлшектерінің TiO_2 микробөлшектеріне қарағанда жоғары фотокаталитикалық әсері бар.

Осы бөлімде TiO_2 қабыршақтарын дайындау шарттарының олардың оптикалық, құрылымдық, электрофизикалық және фотокаталитикалық қасиеттеріне әсері зерттелді. Қабыршақтарды жағу үшін spin-coating және doctor-blading әдістері таңдап алынды. Бұл әдістер технологиялық жағынан қарапайым әрі іске асыруға қолайлы, сонымен қатар олар нанокөмпазитті қабыршақтардың қажетті параметрлерін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді, бұл жұмыстың мақсатына толық сәйкес келеді.

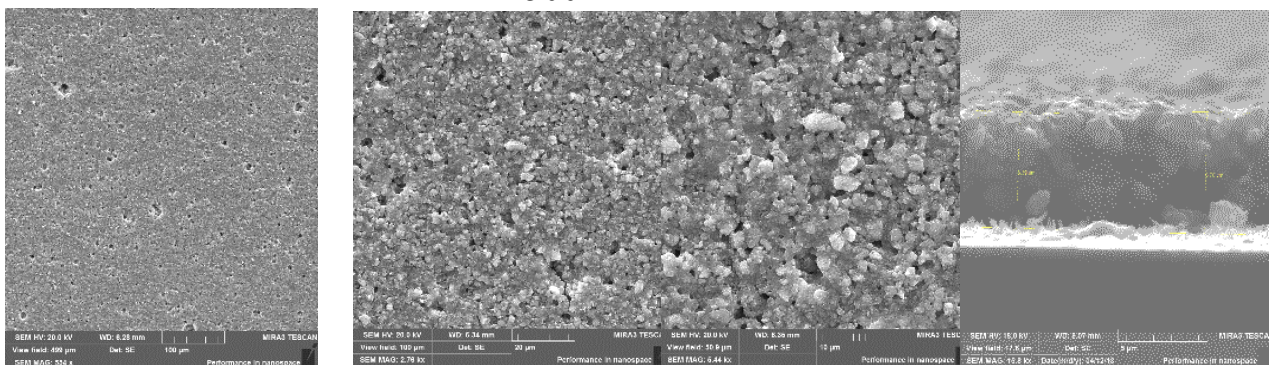
3.1 Spin-coating әдісімен дайындалған TiO_2 жартылайөткізгіш қабыршақтарын алу және зерттеу

Жартылайөткізгіш қабыршақтарға арналған TiO_2 жартылай өткізгіш қабатын дайындау технологиясы әзірленді. Алынған қабыршақтардың spin-coating әдісімен жағылды. Қабыршақтарды дайындау үшін диаметрі $d < 25$ нм (Sigma Aldrich) TiO_2 -ден дайындалған паста қолданылды. Оңтайлы қалыңдығын анықтау мақсатында алынған пастаны қатты төсеніштерге жағып, әр түрлі жылдамдықпен 30 сек айналдырды, айн/мин: 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 және 6000. Содан кейін қабыршақтар муфельді пеште келесі температураларда, °C: 105 – 5 мин, 210 – 5 мин, 325 – 5 мин, 375 – 5 мин, 450 – 15 мин, 500 – 15 мин, жұмыста келтірілген әдістемеге сәйкес жағылды [88]. Оптикалық өлшеулерді жүргізу үшін пастаны кварц төсеніштеріне жағылды. ЭЕМ өлшеу үшін FTO (Sigma-Aldrich, үстіңгі кедергі $\sim 7 \Omega/\text{sq}$) қабатымен жабылған шыны төсеніштер қолданылды. Үлгілерді дайындау және барлық өлшеулер алынған нәтижелердің нақтылығы мен қайталануын қамтамасыз ету үшін кемінде 5 рет жүргізілді.

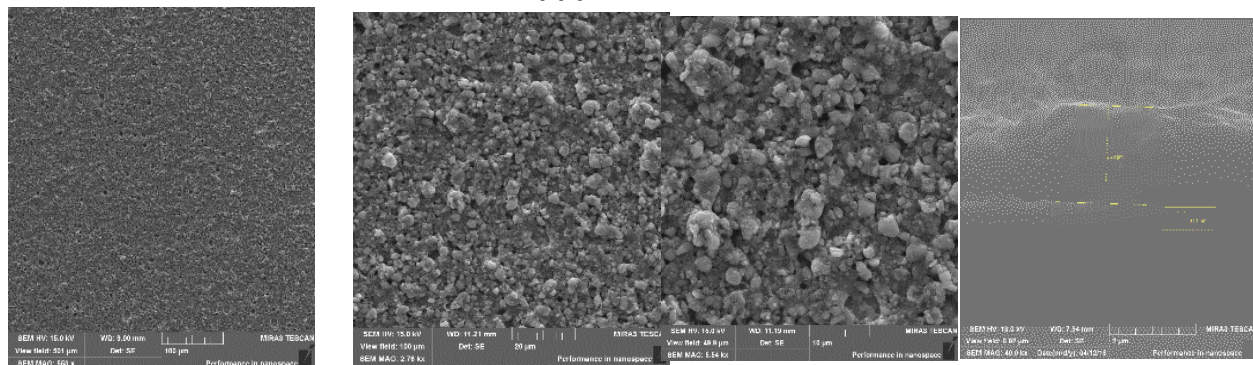
Синтезделген үлгілердің құрылымын зерттеу кезінде СЭМ - кескіндер алынды, онда титан диоксидінің түйіршікті құрылымы бар, онда күйдіргеннен кейін тесіктер қалыптасатыны көрінеді (15-сурет).



500 айн/мин



1000 айн/мин



3000 айн/мин

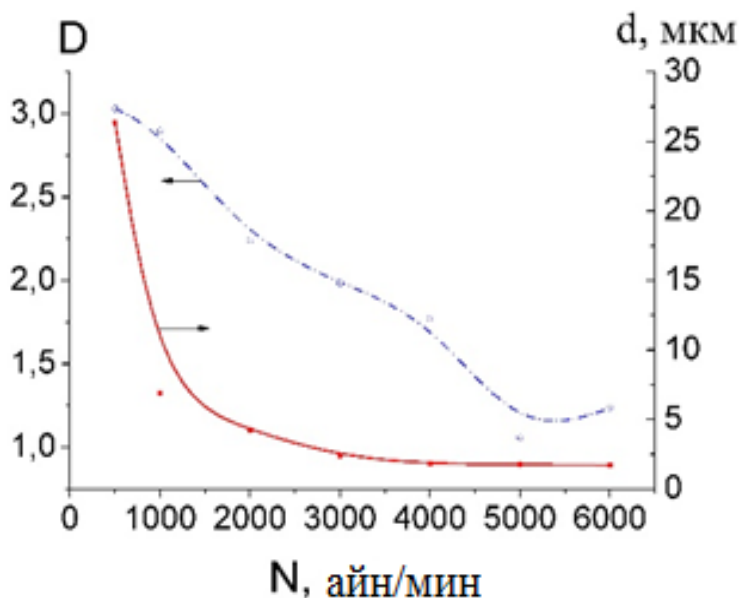
13 сурет- Әртүрлі айналу жылдамдығы кезінде spin-coating әдісімен түсірілген TiO_2 қабыршақтарының СЭМ кескіні

Бұл ретте ең аз айналу жылдамдығы кезінде салынған үлдірлерде тесіктер үлкенірек және жылдамдығы 3000 айн/мин жоғары болған кезде салынған үлгілерге қарағанда жиі орналасқан. 500 айн/мин кезінде алынған қабыршақтардың орташа қалыңдығы үлгінің әр түрлі учаскелерінде 10 өлшеудің орташа арифметикалық мәні ретінде бағаланған, ~27 мкм тең (16-сурет). 1000 және 2000 айн/мин кезінде алынған қабыршақтарда поралар диаметрінің азаюы орын алады, ал жақын қараған кезде микрожарықтар көрінеді, бұл жағымсыз фактор болып табылады. Бұл ретте қабыршақтардың орташа қалыңдығы тиісінше 7 және 4 мкм дейін азаяды. Төсеніштің айналу жылдамдығының одан әрі өсуі қабыршақтардың құрылымына да, олардың қалыңдығына да соншалықты күшті әсер етпейді. 3000-6000 айн/мин кезінде алынған қабыршақ бетінің морфологиясы барлық үлгілерге ұқсас, ал осы қабыршақтардың қалыңдығы 2,5-тен 1,8 мкм-ге дейін ауытқиды. Суреттерде

көрініп тұрғандай, бұл жұқа қабыршақтарыда айналу жылдамдығы аз болған сайын диаметрі кішірек болады.

Қабыршақ құрылымы біркелкі, көзге көрінетін ақаусыз және титан диоксидінің нанобөлшектерін ең жақсы жентектеу болады.

TiO₂ қабыршақтың жағу жылдамдығына үлдірдің оптикалық тығыздығы мен қалыңдығының тәуелділігі 16-суретте көрсетілген. Суретте көрсетілгендей, үлдірдің айналымдарының көбеюі үлгілердің оптикалық тығыздығының азаюына әкеледі, бұл олардың аз қалыңдығын көрсетеді.



14 сурет - Spin-coating әдісімен түсірілген оптикалық тығыздықтың ($\lambda_{\text{рег}}=360$ нм) және TiO₂ қабыршақтардың орташа қалыңдығының дайындау жағдайларына тәуелділігі

Осылайша, TiO₂ қабыршақтың жағу кезінде төсеніштің айналу жылдамдығының вариациясы әртүрлі қалыңдықтағы қабаттарды алуға мүмкіндік береді. Бұл ретте қалың қабаттар (шамамен 10-25 мкм) айналу жылдамдығы 500 және 1000 айн/мин болғанда алынады. Айналу жылдамдығын арттыру қабыршақ қалыңдығын 1,5-2 мкм дейін азайтуға әкеледі. Spin-coating әдісімен синтезделген қабыршақтардың құрылымын зерттеген кезде титан диоксидінің түйіршікті құрылымы бар, онда күйдіргеннен кейін тесіктер қалыптасатыны анықталды. Бұл қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін зерттеу кезінде қабыршақтардың айналымдарының көбеюі қабыршақтардың қалыңдығының азаюына әкеледі. Бұл ретте оптикалық тығыздықтың мәні қалыңдығы 25-26 мкм үлдірлер үшін 3,1 бірліктен өзгереді және қалыңдығы 2-1,7 мкм үлдірлер үшін желілі түрде 1,9–1,7 бірлікке дейін жойылады.

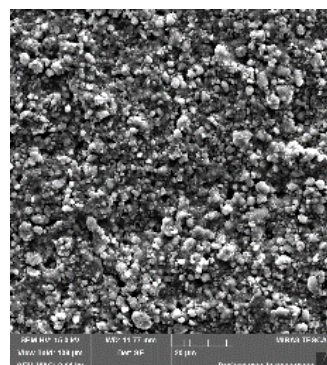
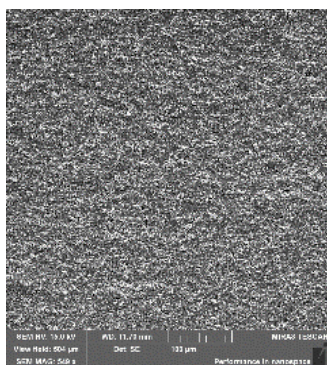
3.2 Doctor-blading әдісімен TiO₂ нанобөлшектері негізінде жартылайөткізгіш қабыршақтарды жағу параметрлерін анықтау және олардың оптикалық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу

TiO₂ негізіндегі нанокөміркітерге арналған жұмыстардың көпшілігінде фотокаталитикалық ұяшыққа арналған электродтар doctor-blading әдісімен дайындалады [89-90]. Бұл әдіс 5-10 мкм қалыңдығы бар қалың қабыршақтарыды алуға мүмкіндік береді. Алайда, қабыршақтардың қалыңдығының олардың қасиеттеріне әсері көрсетілген аз жұмыс жарияланды.

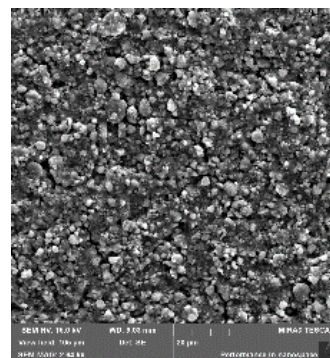
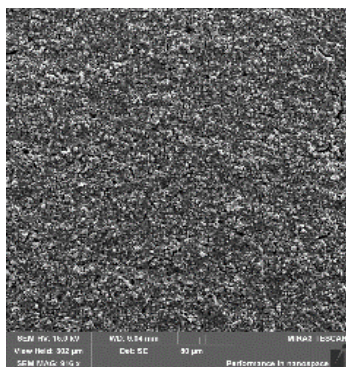
Жұмыстың осы бөлімінде doctor-blading әдісі арқылы композитті қабыршақтарға жартылай өткізгіш қабат алу технологиясы әзірленді және қабыршақтарыды салу шарттарының олардың құрылымдық қасиеттеріне әсері зерттелді.

Doctor-blading әдісімен қабыршақтарды жағу үшін алдын ала дайындалған арнайы паста қолданылды. Қабыршақтардың қалыңдығы жағу кезінде жабысқақ лента (скотч) арқылы реттеліп отырды — 1 қабаттың қалыңдығы шамамен 10 мкм, ал қабат саны 1-ден 5-ке дейін өзгертілді. Үлгілерді дайындау және барлық өлшеулер нәтижелердің сенімділігі мен қайталанушылығын қамтамасыз ету мақсатында кемінде бес рет қайталанып жүргізілді.

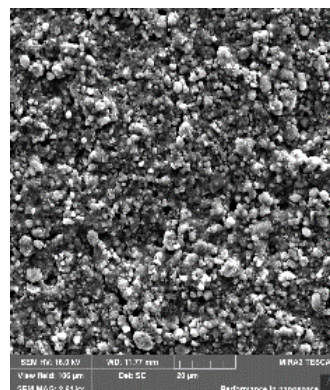
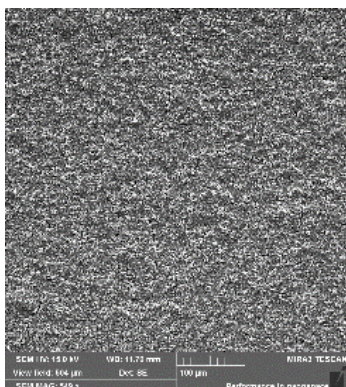
Дайындалған TiO_2 қабыршақтардың үстіңгі құрылымы зерттелді және олардың қалыңдығы өлшенді. Сурет СЭМ көрсеткеніндей (17 сурет), күйдіргеннен кейін қабыршақтарды тесіктер қалыптасады. Қалыңдығы 1-3 қабатты үлдірдегі поралардың диаметрі қалыңдығы 4 қабатты үлдірге қарағанда аз. Бұл ретте қалыңдығы 1 қабаттан асатын қабыршақтардың бетінде микрожарықтар байқалады, бұл титан диоксидінің нанобөлшектерінің жеткіліксіз жентектелуін және бос құрылымның қалыптасуын куәландырады.



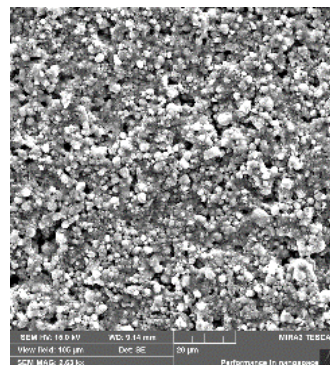
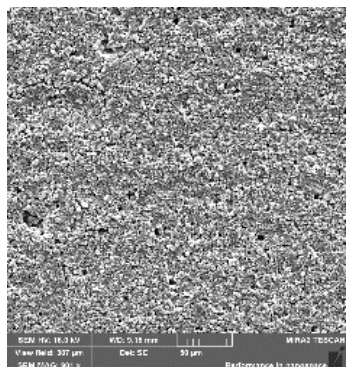
1 қабаты



2 қабат



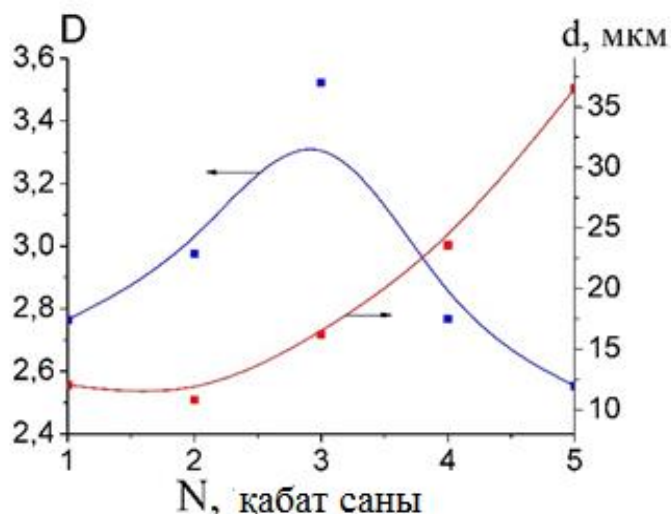
3 қабат



4 қабат

15 сурет - СЭМ doctor-blading әдісімен түсірілген TiO₂ қабыршақтары

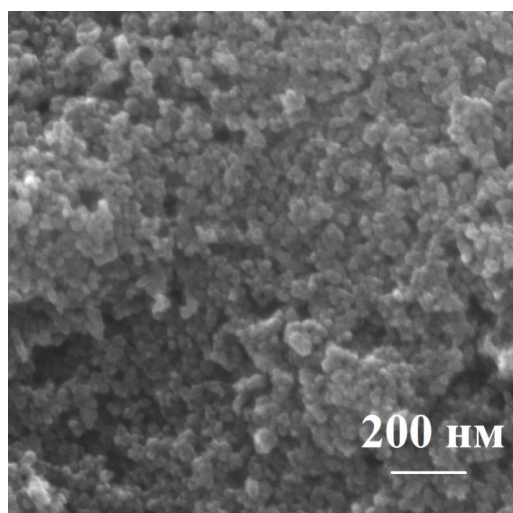
Оптикалық тығыздықтың және алынған қабыршақтарың қалыңдығының жағылатын қабаттардың санынан тәуелділігін өлшеу кезінде 18-суретте көрсетілген деректер алынды. Суретте көрсетілгендей, оптикалық тығыздық пен үлдірдің қалыңдығы 3 қабатқа дейін өседі және сәйкесінше 3,5 бірлік пен 16 мкм жетеді. Одан әрі қабаттар санының 4 және 5-ке дейін ұлғаюымен үлдірдің қалыңдығы да өседі, алайда оптикалық тығыздық азаяды. Бұл қабыршақтар тіпті күйдіргеннен кейін де – борпылдақ және көзбен байқалатын жарықтар мен қатпарлармен, бұл СЭМ суреттерде көрінеді.



Сурет 18 – оптикалық тығыздықтың ($\lambda_{\text{рег}}=360$ нм) және doctor-blading әдісімен салынған TiO_2 қабыршақтардың орташа қалыңдығының дайындау шарттарына тәуелділігі

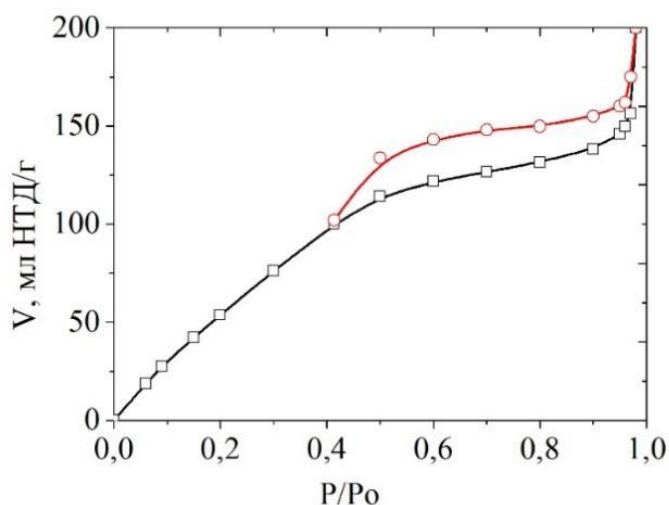
Алынған мәліметтер осы әдіс қалыңдығы 10-нан 40 мкм-ге дейінгі қабыршақтарды алуға мүмкіндік беретінін көрсетті. Бұл ретте жағу біркелкілігі, тығыздығы және үлдірдің кеуекті құрылымы, СЭМ өлшеу көрсеткендей, 1 және 2 қабаттар үшін жақсы. Қабаттар санының артуы титан диоксидінің нанобөлшектерінің жеткіліксіз жентектелуіне және бос құрылымды қалыптастыруға әкеледі.

Sorbi-MS (META, Ресей) өлшеу кешенінде Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісімен салыстырмалы бет өлшем орындалды. Бұл өлшеу барысында адсорбент ретінде азот газы қолданылды. Процесс 77 К температурада, яғни сұйық азот жағдайында жүргізілді. 4-кестеде БЭТ теңдеуі негізінде есептелген үлгілердің меншікті беттік аудандарының өлшеу нәтижелері келтірілген.



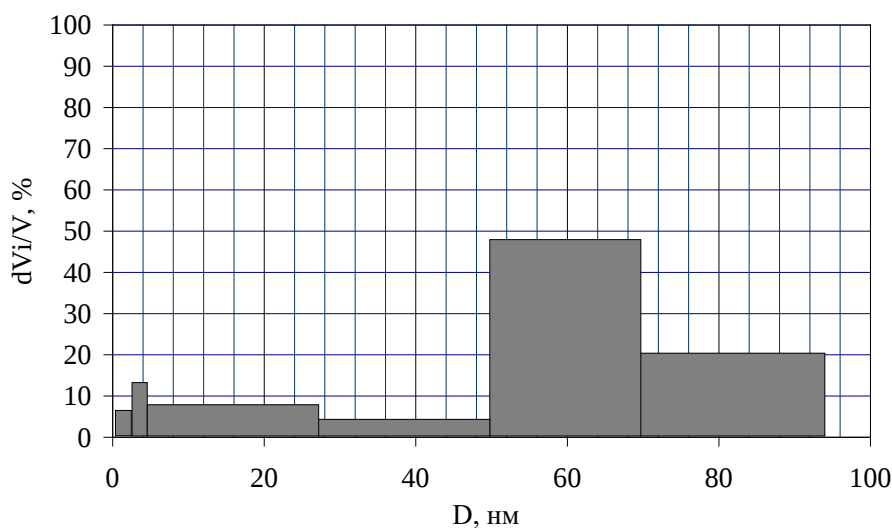
16 сурет – Титан диоксиді НБ негізіндегі қабыршақтардың СЭМ кескіні

БЭТ әдісімен өлшенген қабыршақтардың меншікті бетінің ауданы $85 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ болды. 9 - суретте кеуекті TiO_2 қабыршақтары үшін алынған азоттың адсорбция және десорбция изотермасы көрсетілген.



17 сурет – Сұйық азот температурасындағы азоттың адсорбциясы мен десорбциясының изотермасы

Алынған адсорбция изотермаларының негізінде материалдың жалпы кеуек көлемі мен кеуектердің беттегі өлшемдерінің таралу сипаттамалары анықталды. $R 47,7 \text{ нм}$ -ден аз кеуектер көлемі $0,327 \text{ см}^3/\text{г}$ құрайды. 17 -суретте кеуектер көлемінің олардың жалпы көлеміне қатысты таралуы көрсетілген.



18 сурет – Кеуектердің жалпы көлеміне қатысты таралуы

18 - суреттен титан диоксиді қабыршақтарының бетінде 2 нм-ден 95 нм-ге дейінгі әртүрлі мөлшердегі жұптар бар екенін көруге болады. Алайда, барлық өлшемдердің көп бөлігі шамамен 47,5 % кеуектерге жатады, олардың мөлшері 50-ден 70 нм – ге дейін; 27 нм – ге дейінгі тесіктер 27,5% құрайды, 65-тен 95 нм-ге дейінгі тесіктер 20% құрайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Spin-coating және doctor-blading әдісімен TiO_2 нанобөлшектері негізінде жартылай өткізгіш қабатты жағу параметрлері анықталды. Spin-coating әдісте қалың қабаттар (шамамен 10-25 мкм) 500 және 1000 айн/мин айналу жылдамдығы кезінде алынатыны көрсетілген. Айналу жылдамдығын арттыру қабыршақ қалыңдығын 1,5 - 2 мкм дейін азайтуға әкеледі. Spin-coating әдісімен синтезделген қабыршақтың құрылымын зерттеген кезде титан диоксидінің түйіршікті құрылымы бар, онда күйдіргеннен кейін тесіктер қалыптасатыны анықталды. Бұл қабыршақтардың оптикалық қасиеттерін зерттеу кезінде қабыршақтың айналымдарының көбеюі қабыршақтардың қалыңдығының азаюына әкеледі.

2. Doctor-blading әдісі қалыңдығы 10-нан 40 мкм-ге дейінгі қабыршақтарды алуға мүмкіндік береді. Бұл ретте жағу біркелкілігі, тығыздығы және үлдірдің кеуекті құрылымы, СЭМ өлшеу көрсеткендей, 1 және 2 қабаттар үшін жақсы. Қабаттар санының артуы титан диоксидінің нанобөлшектерінің жеткіліксіз жентектелуіне және бос құрылымды қалыптастыруға әкеледі.

3. БЭТ әдісімен өлшенген қабыршақтардың меншікті бетінің ауданы $85 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ болды. Алынған изотермалар негізінде жалпы кеуек көлемі мен беттегі кеуек өлшемдерінің таралуы анықталды. R 47.7 НМ-ден кіші кеуектер көлемі $0.327 \text{ см}^3/\text{г}$ тең. Титан диоксиді қабықшасының бетінде 2 нм-ден 95 нм-ге дейінгі әртүрлі көлемдегі кеуектер бар екендігі анықталды. Дегенмен, барлық өлшемдердің көпшілігі, шамамен 47,5%, өлшемдері 50-ден 70 нм-ге дейін болатын кеуектерге жатады; 27 нм-ге дейінгі кеуектер 27,5%, 65-95 нм-ге дейінгі кеуектер 20% құрайды.

ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

TiO ₂	-	Титан диоксиді
FTO	-	Фторлы қалайы оксиді жабындысы бар шыны
СЭМ	-	Сканерлеуші электронды микроскоп
НБ	-	Нанобөлшектер
БЭТ	-	Брунауэр, Эммет, Тейлордың беттік ауданды анықтау әдісі

ПАЙДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Hummers Jr W.S., Offeman R. E. // Preparation of graphitic oxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – №80. – P. 1339-1345.
2. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: A historical overview and future prospects // Jap. J. App. Phys. – 2005. – №44. – P. 8269-8285.
3. Leary R., Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis // Carbon. – 2011. – №49. – P. 741-772.
4. Takeda N., Iwata N., Torimoto T., Yoneyama H. Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO_2 photocatalyst films on photodegradation behaviors of propyzamide // J. Catalysis. – 1998. – Vol. 177. – P. 240-246.
5. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 470 с.
6. Latroche M., Brohan L., Marchand R., Tournoux M. New hollandite oxides: $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$ // J. Solid State Chemistry. – 1989. – Vol. 81. – P. 78–82.
7. Cromer D.T., Herrington K. The structures of anatase and rutile // Journal American Chemical Society. – 1955. – Vol. 77, № 18. – P. 4708–4709.
8. Mo S., Ching W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // Physical Review B. – 1995. – Vol. 51, № 19. – P. 13023–13032.
9. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A. Electronic and optical properties of anatase TiO_2 // J. Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, № 11. – P. 7459–7465.
10. Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 // J.Phys.: Condensed Matter.– 2012. –Vol. 24, № 19. – P. 1–6.
11. Thompson T.L., Yates J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO_2 –New Photochemical Processes // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106, № 10. – P.4428–4453.
12. Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P.E., Levy F. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films // J.Appl.Phys. – 1994. – Vol. 75, №. 4. – P. 2042–2047.
13. Бессуднова Е.В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04. – Новосибирск, 2014. – 20 с.
14. Гусев В.Б. К оценке ширины запрещенной зоны двуокиси титана по ее спектрам диффузного отражения. / В.Б. Гусев, Л.М. Ленев, И.И. Калиниченко // Журнал прикладной спектроскопии. – 1981. – Т. 34, Вып. 5. – С. 939-941.
15. Пак В.Н. Электронные спектры окисных соединений четырехвалентного титана. / В.Н. Пак, Н.Г. Вентов // Журнал физической химии. – 1975. – Т. 49. – № 10. – С. 2535-2537.

16. Экситонные спектры реальных кристаллов SnO₂ и TiO₂. / В.Т. Агекян, А.А. Бережная, В.В. Луценко, Ю.А. Степанов // Физика твердого тела. – 1980. – Т. 22, № 1. – С. 12-18.
17. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов / Е.Ф.Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
18. Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A. J. Electronic and optical properties of anatase TiO₂ // Physical Review B. 2000. V.61. №11. P. 7459-7465.
19. Luca V., Djajanti S., Howe R.F. Structural and electronic properties of sol–gel titanium oxides studied by X-ray absorption spectroscopy // Physical Review B. 1998. V.102. №52. P. 10650-10657
20. Sanjines R., Tang H., Berger H., Gozzo F., Margaritondo G., Levy F. J. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide // Journal of Applied Physics. 1994. V.75. №6. P. 2945-51.
21. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. V.24. №19. P. 1-6
22. Thompson T. L., Yates J. T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ –New Photochemical Processes // Chemical Reviews. 2006. V.106. №10. P. 4428-4453.
23. Tang, H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P. E., Levy F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films // Journal of Applied Physics. 1994. V.75. №4. P. 2042-2047.
24. Lia G., Chena L., Graham M. E., Gray K. A. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid–solid interface // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V.275. №1. P. 30-35.
25. Simons P.Y., Dachille F. The structure of TiO₂ II, a high–pressure phase of TiO₂ // Acta Crystallographica. – 1967. – Vol. 23, № 2. – P. 334–336.
26. Пат. 2408428 Российская Федерация. Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана / № 2009127549/04; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1. – 8 с.
27. Yan X.M., Kang J., Gao L., Xiong L., Mei P. Solvothermal synthesis of carbon coated N–doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light catalytic activity // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 265. – P. 778–783.
28. Хохлов П.Е., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь–гель методом // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 1. – С. 48–50.
29. Bessergenev V.G., Khmelinskii I.V., Pereira R.J.F. et al. Preparation of TiO₂ films by CVD method and its electrical, structural and optical properties // Vacuum. – 2002. – Vol. 64. – P. 275–279.
30. Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hachohen Y.R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chemical Communications. – 2001. № 24. – P. 2616–2617.

31. Corradi A.B., Bondioli F., Focher B. Conventional and microwave-hydrothermal synthesis of TiO_2 nanopowders // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88, № 9. – P. 2639–2641.
32. Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *Materials Research Society*. – 2001. – Vol. 16, № 12. – P. 3331–3334.
33. Haase M., Weller H., Henglein A. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization // *Top. Curr. Chem.* – 1988. – Vol. 143. – P. 482–487
34. Nozik A.J., Eds H. In photocatalytic purification and treatment of water and air // *Elsevier Science*. – 1993. – Vol. 3. – P. 39–48.
35. Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91. – P. 4305–4310.
36. Dong F., Kelong H., Shuqin L. Fabrication and Photoluminescent Properties of Titanium Oxide Nanotube Arrays // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 19, № 6. P. 1059–1064.
37. Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 25. – P. 494–500.
38. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in 126 quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol 98. – P. 13669–13679.
39. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 16646–16654.
40. Ghosh A.K., Wakim F.G., Adiss P.R. Photoelectronic processes in rutile // *J. Phys. Rev.* – 1969. – Vol. 184. – P. 979–988.
41. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. – Изд. 2-е. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
42. Woan K., Pyrgiotakis G., Sigmund W. Photocatalytic carbon-nanotube- TiO_2 composites // *Adv. Mat.* – 2009. – №21. – P. 2233–2229.
43. Nakade S., Saito Y., Kubo W., Kitamura T. et al. Influence of TiO_2 Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells // *J. Phys. Chem.* – 2003. – № 107. – P. 8607–8611.
44. Bach U., Lupo D., Comte P., Moser J.E. et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies // *Nature*. – 1998. – Vol. 395. – P. 583–585.
45. Ito S., Zakeeruddin M., Humphry B.R., Liska P. et al. High efficiency organic dye sensitized solar cells controlled by nanocrystalline TiO_2 electrode thickness // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 1202–1205.
46. Simons P.Y., Dachille F. The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 // *Acta Crystallographica*. – 1967. – Vol. 23, № 2. – P. 334–336.

47. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // *Sur.Sci.Rep.* – 2003. – Vol. 48. – P. 53–229.
48. Wang X, Feng Z., Shi J., Jia G. Trap states and carrier dynamics of TiO₂ studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2010. – Vol. 12. – P. 7083-7090.
49. Henglein A. Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86. – P. 2291–2293.
50. Duonghong D., Ramsden J., Gratzel M. Dynamics of interfacial electron– transfer processes in colloidal semiconductor systems // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol. 104. – P. 2977–2985.
51. Boardmana A.D., Zayats A.V. Chapter 11 – Nonlinear Plasmonics // *Modern Plasmonics.* – 2014. – Vol. 4. – P. 329–347.
52. Bahnemann D., Henglein A., Spanhel L. *Faraday Discuss* // *Chem. Soc.* – 1984. – Vol. 78. – P. 151–163.
53. Howe R.F., Gratzel M. EPR observation of trapped electrons in colloidal titanium dioxide // *J. Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 89. – P. 4495–4499.
54. Kavan L., Stoto T., Gratzel M., Fitzmaurice D., Shklover V. Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting titania layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of titanium trichloride // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 9493–9498.
55. Joselevich E., Willner I. Photoinduced Electron Transfer in supramolecular assemblies composed of dialkoxybenzene–tethered ruthenium(ii) trisbipyridine and bipyridinium salts // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 3399–3404.
56. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in 126 quantum–sized TiO₂ : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol 98. – P. 13669–13679.
57. Linsebigler A.L., Lu G.Q., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms and selected results. // *Chemical Reviews.* 1995. V.95. N.3. P.735-758.
58. Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. // *Chemical Physics Letters.* 1991. V.187. N.1-2. P.73-76.
59. Deng X.Y., Yue Y.H., Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations. // *Applied Catalysis B-Environmental.* 2002. V.39. N.2. P.135-147.
60. Mills A., Lee S.K., Lepre A. Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry.* 2003. V.155. N.1-3. P.199-205.
61. Gerischer H., Heller A. Photocatalytic oxidation of organic-molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water. // *Journal of the Electrochemical Society.* 1992. V.139.N.1. P.113-118.
62. Purifics ES Ltd. Photocatalytic cleaning of water.

<http://www.purifacs.com/technology/photo-cat.html> . 2010. 13-2-2010.

63. Коленько Ю.В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов. Диссертация на соискание учёной степени кандидата наук. 161 с. 2004. Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова.

64. Kemp T.J., McIntyre R.A. Transition metal-doped titanium(IV) dioxide: characterisation and influence on photodegradation of poly(vinyl chloride). // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. V.91. N.1. P.165-194.

65. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles - size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor. // *Journal of Physical Chemistry*. 1995. V.99. N.45. P.16646-16654.

66. Akira F., Rao T., Tryk D. Photocatalysis review // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000. V.1. P. 1-21.

67. Ibadon A. O., Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications // *Catalysts*. 2013. №3. P. 1-29.

68. Al-Rasheed R., Cardin D.J. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 2. Effect of various photocatalytic materials // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V.246. P. 39-48.

69. Daneshvar N., Niaei A., Akbari S., Aber S., Kazemian N. Photocatalytic disinfection of water polluted with *Pseudomonas aeruginosa* // *Global nest: The international journal*. 2007. V.9. P. 132-136.

70. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. 303 с.

71. Евстратов А.А., Киш К., Малыгин А.А., Тольмез Ж.-М., Гудон П., Вэнсан Т. Распределение свободных носителей заряда на поверхности фоточувствительных материалов // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2007. Т.51. № 6. С. 52-60.

72. Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V.111. P. 5259-5275.

73. Ohama Y., van Gemert D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Material // London: Springer. 2011. 48 p.

74. Fujishima A., Honda K.. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V.238. P. 37-38.

75. Williams G., Seger B., Kamat P. V., *ACS Nano* 2, 1487 (2008).

76. Zhang Y., Tang Z-R., Fu X. and Xu Y. TiO₂ Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO₂ Graphene Truly Different from Other TiO₂ Carbon Composite Materials? *ACS Nano* 2010, vol. 4, № 12, 7303–7314.

77. Zhang X-Y., Li H-P., Cui X-L., Lin Y. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution

from water photocatalytic splitting: *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, p. 2801–2806.

78. Pan X., Zhao Y., Wang S., Fan Zh.. TiO₂/graphene nanocomposite for photocatalytic application. *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*. 2013.

79. Zhang X.-Y., Li H.-P., Cui X.-L. and Lin Y. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *J. Mater. Chem.*, № 20, 2010, 2801-2806 p.

80. Cote L.J, Kim J., Tung C. V., Luo J., Kim F., and Huang J. Graphene oxide as surfactant sheet // *Pure Appl. Chem.*, 2011, V. 83, №. 1, P. 95–110.

81. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S. Graphene and grapheme oxide : synthesis, properties, and applications // *Adv. Mater.*, 2010, V. 22, P. 3906–3924.

82. Tahir A.A., Ulhah H., Sudhagar P., etc. The application of graphene and its derivatives to energy conversion, storage, and environmental and biosensing devices // *Chem. Rec.*, 2016, V.16, P.1591-1634.

83. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis // *J. Photochem Photobiol C.* – 2000. – Vol. 1. – P. 1-21.

84. Linnainmaa K., Kivipensas P., Vainio H. Toxicity and cytogenetic studies of ultrafine titanium dioxide in cultured rat liver epithelial cells // *Toxicol. in vitro.* – 1997. – Vol. 11. – P. 329-335.

85. Kwon S., Fan M. Photocatalytic applications of micro and nanoTiO₂ in environmental engineering // *Crit. Rev. Environm. Sci. Techn.* – 2008. – Vol. 38, № 3. – P. 197-226.