

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

«Вольфрам сульфидінің кристалдарын синтездеу және зерттеу»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
«Инженерлік физика»
кафедра меңгерушісі
PhD доктор
_____ Р.Е. Бейсенов

«___» _____ 2020 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Вольфрам сульфидінің кристалдарын синтездеу және зерттеу»

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Орындаған

Құрманқызы Ақнұр

Пікір беруші:

Физика-техникалық институтының кіші
қызметкері

_____ Мереке А.Л.

Ғылыми жетекшісі:

PhD доктор

_____ Бейсенов Р.Е.

«___» мамыр 2020 ж.

«___» мамыр 2020 ж.

Алматы 2020
ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

ҚОРҒАУҒА

ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

_____ Р.Е. Бейсенов

« ____ » _____ 2020 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Құрманқызы Ақнұр

Тақырыбы: «Вольфрам дисульфидінің кристалдарын синтездеу және зерттеу»

Университет ректорының «27» қаңтар 2020 ж. №762-б бұйырығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 27 » мамыр 2020 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) Вольфрам дисульфидін алу жолдары, 2) Вольфрам дисульфидін зерттеу жұмыстары, 3) Химиялық бу фазада тұндыру.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

а) Вольфрам дисульфидін синтездеу, құрылымы, қасиеттері, қолдану аясы;

б) Вольфрам дисульфидін алу әдістері;

в) Вольфрам дисульфидін алу әдісімен танысу және талдау.

Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары: Опаловский А.А., Федоров В.Е.

Халькогениды молибдена // Успехи химии. 1966. Т. 35. N 3. С. 427–459.

Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V.,

Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films //

Science. 2004. Vol. 306. N 5696. P. 666–669.

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2020 - 28.01.2020	
Тәжірибелік бөлім	02.03.2020 – 07.03.2020	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	27.04.2020	

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

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Р.Е. Бейсенов , PhD докторы		
Тәжірибелік жұмыстар	Д.А.Мұратов , Физика-техникалық институттың кіші ғылыми қызметкері		
Нормоконтролер	А.Б. Телешова , PhD докторы		

Ғылыми жетекші _____ Бейсенов Р.Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Құрманқызы А.

Күні « » _____ 2020 ж

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс: 32–беттен, 10–суреттен, 4-кестеден, 40–әдебиет көзінен тұрады.

Кілт сөздер: Вольфрам дисульфиді, халькогендер, моноқабаттар, құрылым.

Зерттеу нысаны: Si/SiO₂ төсеніштері мен бетінде WO₃ қабаты өсірілген кремний пластиналарына синтезделген WS₂ кристалдары.

Жұмыстың мақсаты: Зерттеу жұмысында атмосфералық қысымда CVD қондырғыда WS₂ бір қабатты қабықшаларды синтездеу.

Жұмыстың мақсатына жету үшін алынған міндеттер:

1. WS₂ кристалдарына байланысты әдебиеттерді талдау және зерттеу;
2. Өз бетінде WS₂ кристалдарының өсіруге арналған төсеніш дайындау;
3. CVD реакторында WS₂ кристалдарын синтездеу.

Зерттеу әдістері: Оптикалық, атомдық күштік және сканерлеуші микроскоп әдістері.

АНДАТПА

Екі өлшемді материалдар: графен, бор нитридi және өтпелi металл дихалькогенидi (ӨМД) моноқабаттарының қалыңдығына байланысты ерекше қасиеттерi бар материалдардың жаңа класы ретiнде пайда болды. Олардың электрлiк, электронды және оптикалық қасиеттерi бар болғандықтан, жарық шығарғыштар, детекторлар және фотоэлектрлiк құрылғылар сияқты оптоэлектроникадағы әртүрлi қосымшалар үшін үлкен маңызға ие. ӨМД материалдарының iшiнде тек қана WS_2 азайтылған тиiмдi массаға байланысты жоғары қозғалғыштықты көрсетедi.

Дипломдық жұмыс WS_2 -ге бағытталған, ол ӨМД материал класының ең маңызды мүшесi болып табылады. Бұл жұмыста вольфрам дисульфидiнiң моноқабаттары, құрылысы, қасиеттерi, қолдану аясы және оларды алу әдiстерi қарастырылады. WS_2 және MoS_2 моноқабаттарының қасиеттерi, сонымен қатар MoS_2 және WS_2 негiзгi қасиеттерi олардың айырмашылығы туралы түсiнiк беру үшін зерттеледi. Одан соң оларды химиялық булы фазалық қондыру әдiсiмен әр түрлi параметрлерде синтездеп, алынған вольфрам дисульфидiн атомдық, электрлiк және сканерлеушi микроскоптар көмегiмен зерттеу нәтижелерi келтiрiледi.

АННОТАЦИЯ

Двумерные материалы: графен, нитрид бора и дихалькоген переходного металла (ПМД) появились как новый класс материалов с особыми свойствами благодаря толщине монослоев. Из-за своих электрических, электронных и оптических свойств они имеют большое значение для различных применений в оптоэлектронике, таких как излучатели света, детекторы и фотоэлектрические устройства. Из материалов ПМД только WS₂ демонстрирует высокую мобильность благодаря уменьшенной эффективной массе.

Диссертация посвящена WS₂, который является наиболее важным членом класса материалов ПМД. В данной статье рассматриваются монослои дисульфида вольфрама, его структура, свойства, область применения и способы их получения. Свойства монослоев WS₂ и MoS₂, а также основные свойства MoS₂ и WS₂ изучаются, чтобы дать представление об их различиях. Кроме того, представлены их синтезы в химической парафазовой установке, и так же по полученным результатам вольфрам сульфид исследован в атомном, электронном и сканирующем микроскопе

ABSTRACT

Two-dimensional materials: graphene, boron nitride, and transition metal dichalcogenide (TMDCs) have emerged as a new class of materials with special properties due to the thickness of monolayers. Due to their electrical, electronic and optical properties, they are of great importance for various applications in optoelectronics, such as light emitters, detectors and photovoltaic devices. Of the TMDCs materials, only WS₂ demonstrates high mobility due to the reduced effective mass.

The dissertation is dedicated to WS₂, which is the most important member of the TMDCs materials class. This article discusses monolayers of tungsten disulfide, its structure, properties, scope and methods for their preparation. The properties of WS₂ and MoS₂ monolayers, as well as the basic properties of MoS₂ and WS₂, are studied to give an idea of their differences. In addition, their syntheses are presented in a chemical paraphase installation, and, according to the results obtained, tungsten sulfide was studied in an atomic, electron, and scanning microscope.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	10
1.1	Халькогендер туралы жалпы түсінік	10
1.1.1	Вольфрам мен молибден халькогенидінің негізгі түрлері	10
1.2	Вольфрам дисульфиді мен молибден дисульфидінің құрылымдық қасиеттері	11
1.2.1	Моноқабатты құрылымдар	11
1.2.2	Негіздік құрылымдық қасиеттері	12
1.2.3	Холл эффектісі	14
1.2.4	Вольфрам дисульфиді негізіндегі өрістік транзистор	15
1.2.5	Электрондық аймақтық құрылым	16
1.2.6	WS ₂ және MoS ₂ аймақтық құрылымдары	16
1.3	WS ₂ және MoS ₂ оптикалық қасиеттері	17
1.3.1	WS ₂ және MoS ₂ кешенді сыну көрсеткіштері	18
1.3.2	Алынған MoS ₂ мен WS ₂ шағылу және жұтылу коэффициенттері	18
1.3.3	Оптикалық тыйым салынған моноқабат	19
1.4	WS ₂ және MoS ₂ нанокұрылымдарын алу әдістері	19
1.5	КНТ, MoS ₂ және WS ₂ негізіндегі нанокұрылымдарының заманауи қолданысы	20
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	22
2.1	Жұмыс жасау барысы	22
3	НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУЛАР	25
3.1	Магнетронды қондыру әдістемесін зерттеу	25
3.2	Вольфрам қабатының түзілу жылдамдығын анықтау	26
3.3	2D вольфрам дисульфидінің ХБФТ қондырғысындағы синтезі	28
	ҚОРЫТЫНДЫ	33
	ҚАБЫЛДАНҒАН ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ТЕРМИНДЕР	34
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	35

КІРІСПЕ

Вольфрам дисульфиді — WS_2 формуласымен белгілі химиялық қосылыс. Ол табиғи түрде минерлы вольфрамит ретінде кездеседі. Бұл материал гидродесульфаттау және гидродендірлеу үшін қолданылатын кейбір катализаторлардың құрамдас бөлігі болып табылады.

Атомдық жұқа вольфрамның дисульфиді (WS_2) MoS_2 -ге ұқсас құрылымға ие. Бірақ MoS_2 -ге қарағанда бөлме температурасында фотолюминесценцияның күшті кванттық шығысы және үлкен спин-орбиталық байланысы бар. Сондықтан оны оптоэлектроника және наноэлектроника, энергияны сақтау аспаптарында қолданудың мүмкіншіліктері де жоғары және тиімді болып келеді.

Қарапайым екі өлшемді материал өкілі ретінде графенді қарастыруға болады. Графенде заряд тасымалдаушылардың жоғары сапалы қозғалысы мен жоғары жылуөткізгіштік және фотоөткізгіштік байқалады. Сондықтан графен келешектегі аспаптардың кең ауқымды болашағы зор материал ретінде қарастырылады.

Екі өлшемді өтпелі металл дихалькогенидтері (ӨМД) әдетте WX_2 сияқты жалпыланған химиялық формулаға ие, мұнда W - 4-10 топтағы өтпелі металл (Mo , W және т.б.) және X - халькоген (S , Se , Te , әрі қарай). WX_2 - бұл әрқайсысы бір ұяшықта орналасқан үш қабатты атомдары ($X-M-X$) бар қосылыс. Ішкі қабаттағы атомдары коваленттік байланыспен тығыз байланысты, ал қабаттар арасындағы атомдары әлсіз Ван-дер-Ваальс күшімен байланысты.

Қазіргі кездегі КНТ және MoS_2 мен WS_2 -нің коммерциялық жетістіктері ретінде, олардың жағармай мен көп компонентті жақпалардың құрамы болып табылатындығын айтуға болады. Жоғарыда атап өткендей S-M-S ($M = Mo, W$) қабаттары өзара әлсіз Ван-дер-Ваальстік байланыста болып келеді. Сондықтан да, екі металдық үйкеліп тұрған беттердің арасында олар бір-бірімен оңай ығысады, әрі үйкеліс күшін айтарлықтай азайтады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Халькогендер туралы жалпы түсінік

Халькогенидтер деп — халькоген деп аталатын элементтермен байланысқан өтпелі металдарды айтамыз. Халькогендер — элементтердің периодтық жүйесінің VI негізгі ішкі тобы элементтерінің жалпы атауы. Олардың құрамына бес элемент кіреді. Бұл оттегі (O), күкірт (S), селен (Se), теллурий (Te) және полони (Po) элементтері болып табылады. Аталған элементтер құрамы, мысы бар минералдарда (сульфидтер, оксидтер, селенидтер және т.б.) жоғары концентрацияда болады.

Өтпелі металдардың оттегімен байланысы оксидтер деп аталатын үлкен классқа біріктірілген. Оларды зерттеуге көптеген жұмыстар арналған, сонымен қатар оларға халькогенид деген термин көп жағдайда қолданылмайды. Оттегі мен күкірт — қарапайым диэлектриктер. Селен мен теллур — жартылай өткізгіштер, ал полони — металл. Оттегінен полониге дейін атомдардың өлшемдері мен олардың мүмкін болатын координациялық сандары жоғарылайды [1].

1 Кесте – Халькогендердің негізгі физикалық қасиеттері

Элемент	Тығыздығы (10^3 кг/м ³)	Температура, °C		Электрлік кедергісі (25 °C), Ом×см	Магниттік өтімділігі (10^{-9} м ³ /кг)	
		Балқу	Қайнау			
S	α	2,05	95,5	446	-0,487	
	β	1,96	119,3		-0,464	
Se	гекс	4,819	220	685	10^{10}	-0,32
	α	4,389				-0,279
Te	гекс	6,24	449,8	990	1	-0,283

1.1.1 Вольфрам мен молибден халькогенидінің негізгі түрлері

Вольфрам мен молибденнің халькогенидтік байланыстары 1960-жылдардан бастап белсенді зерттелді. Зерттеушілер оның антифрикциялық, термоэлектрлік, каталикалық және басқа да қасиеттеріне қызығушылық танытты. Графеннің 2010 жылы ашылуы және оның бірегей тасымалдаушы қасиеттері мен құрылымы, осы материалға ұқсас вольфрам мен молибденнің халькогенидті құрылымдарын зерттеудің қызығушылықтарын арттырды. Дәстүрлі түрде молибден мен вольфрам халькогенидтерінің үш класы ерекшеленеді:

- төменгі халькогенидтер
- дихалькогенидтер
- жоғары халькогенидтер[2].

Қазіргі уақытта молибден мен вольфрамның бірнеше сульфидтері зерттелген. Соның ішінде вольфрам дисульфиді ғана термодинамикалық тұрақты болып табылады. WS_2 синтездеу үшін, $2WS_4$ -тің термиялық ыдырауы әдісіне негізделген бірқатар амалдар қолданылады. Вольфрам дисульфиді жағармайлар үшін қоспа ретінде қолданылады, сонымен қатар MoS_2 сияқты суды ыдыратуға арналған материал ретінде қарастыруға болады.

MoS_2 және WS_2 дихалькогенидтердің арасында ең тұрақты материал ғана емес, сонымен қатар қолданысқа енгізуге зерттелінген материал болып табылады. Молибден дисульфиді табиғатта минералды молибденит ретінде кездеседі және металдық молибден мен оның қосылыстарының негізгі шикізаты ретінде пайдаланылады. Вольфрам дисульфиді жер қыртысында аздаған мөлшерде вольфрамит минералы ретінде кездеседі [3].

1.2 Вольфрам дисульфиді мен молибден дисульфидінің құрылымдық қасиеттері

Өтпелі металдардың дихалькогенидтері (ӨМД), атомдық масштабтағы қалыңдығы бар екі өлшемді жартылай өткізгіштер болып табылады. Бір қабатты ӨМД-нің негізгі ӨМД-нен ерекшеліктері көп, сол себепті ол үлкен қызығушылық тудырады.

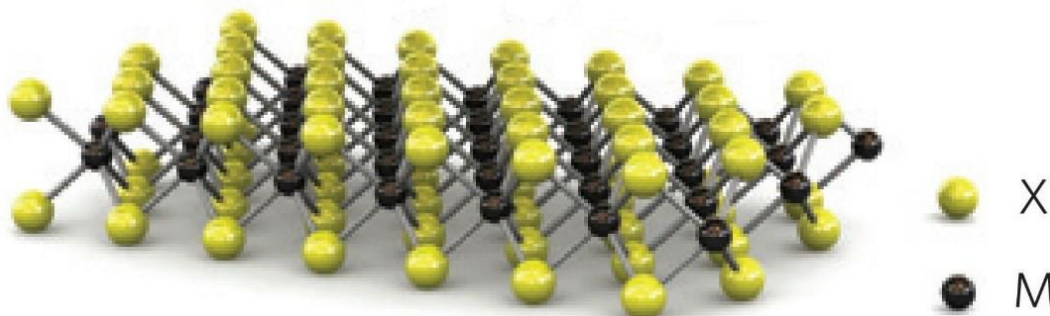
ӨМД моноқабаттары тура тыйым салынған аймағы бар жартылай өткізгіштерді білдіреді, ал негізгі ӨМД тыйым салынған аймақтың ені аз болатын жанама тыйым салынған аймақ болып табылады.

Моноқабатты ӨМД-нің әрбір қабаттары бір-бірімен Ван-дер-Ваальс күші арқылы байланысады, және қабаттар арасындағы өзара әрекеттесуі, негізгі ӨМД қасиеттеріне қатты әсер етеді. ӨМД сондай-ақ Ван-дер-Ваальстың апталық күші арқылы Ван-дер-Ваальстың гетероқұрылымдық құрылғыларын қалыптастыру үшін басқа 2D материалдармен біріктірілуі мүмкін [4].

1.2.1 Моноқабаттық құрылымдар

Негізгі ӨМД қабаттары, моноқабатты ӨМД қабаттарымен Ван-дер-Ваальс күші арқылы байланысып құралған. Осылайша, көлемді ӨМД құрылымын түсіну үшін алдымен ӨМД моноқабаттарының құрылымын зерттеу керек. 1-суретте көрсетілгендей, ӨМД моноқабаттары ішкі қабатты құрылымдарға ие. Өтпелі металл атомдарының бір қабаты халькоген атомдарының екі қабаты арасына қыстырылған. Өтпелі металл атомы мен өтпелі металл атомы, халькоген атомдары мен халькоген атомдары, өтпелі металл атомдары мен халькоген атомдары

арасындағы байланыстардың барлығы коваленттік байланыстар болып табылады[5].

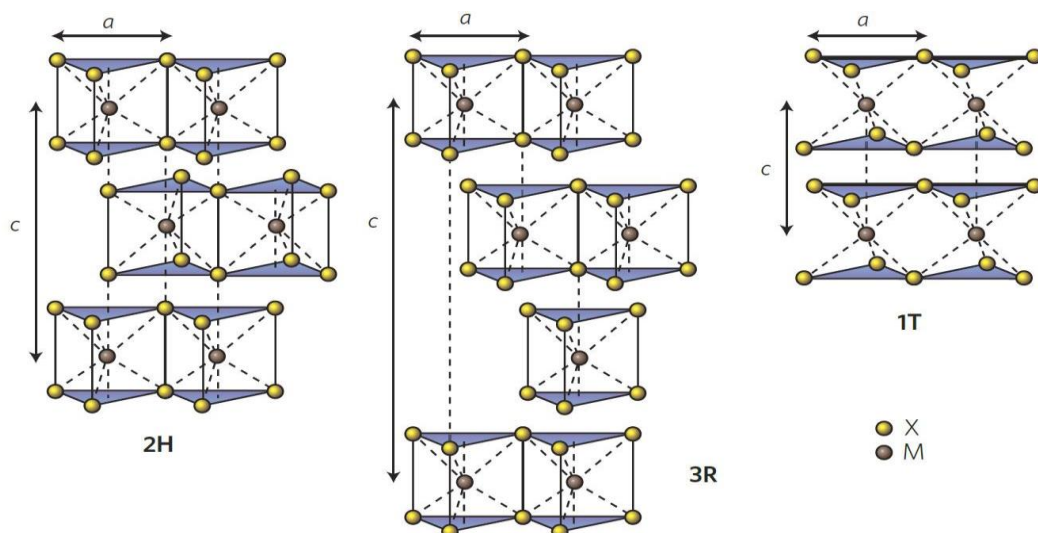


1 Сурет – ӨМД моноқабатты құрылымы; М- ауыспалы металл атомдарын білдіреді, ал Х - халькоген атомдарын білдіреді

MoS_2 моноқабаттарының да, WS_2 моноқабаттарының да қалыңдығы 0,65 нм [6]. Осы екі материалдың да ультражұқа қалыңдықтағы құрылымы көбірек жарық өткізуге мүмкіндік береді және де оптикалық жұтылуды азайтады. Ең көп зерттелетін екі өлшемді материал графенге қарағанда, бұл материалдар ішкі тікелей тыйым салынған зонаға ие , сондықтан жаңа транзисторлық арнаны мінсіз ауыстыратын қосқыш материал ретінде дайындағанда қолайлы болып келеді. Екі материалдың тікелей аймақтық құрылымы деформацияға сезімтал екенін атап өткен жөн [7-8]. WS_2 -дегі тікелей аймақтық құрылым жанама аймағынан тек 1% - дық деформациямен түрлендірілуі мүмкін [9].

1.2.2 Негіздік құрылымдық қасиеттері

Негізінде MoS_2 және WS_2 екеуі де бейорганикалық қосылыстар. Олардың екеуі де металдық дихалькогенидтер болып табылады, және құрылымдары да бір-біріне ұқсас[10].



2 Сурет – Негізді ӨМД құрылымы: М -өтпелі металл атомы, Х -халькоген атомының атомы

2-суретте негізгі MoS_2 және WS_2 -нің өтпелі металдық дихалькогенидтерінің құрылымы көрсетілген. Негізгі ӨМД үш түрлі құрылымдардан тұрады: 1Т, 2Н және 3R. Айта кету керек, ӨМД негізгі бөлігі осы үш құрылымнан тұрады және құрылымдардың біреуінен ғана жалғыз құралмайды. 2Н құрылымы - негізгі кристалдағы ең көп тараған құрылым [11]. 2Н құрылымындағы металл атомдары бір металл атомынан және алты халькоген атомынан тұратын тригональды призмалық сферасының ортасында қалады, ал әрбір халькоген атомы үш металл атомымен байланысады. Себебі, әрбір қабат Ван-дер-Ваальс күшімен біріктірілетін болғандықтан, негізгі ӨМД бір қабатты немесе аз қабатты құрылымды қалыптастыру үшін қабыршақтануы мүмкін. 2–кесте MoS_2 және WS_2 көлемді құрылымдарының физикалық қасиеттерін көрсеткен. Көлемді MoS_2 кристалы күміс қара түсті қатты болса, ал WS_2 кристалдары қара сұр түсті болып келеді. Олардың екеуі де құрғақ фрикциялық қасиеттерге ие. ӨМД моноқабаттары негізді кристалдан химиялық буфазада тұндыруымен, сұйық қабыршақтандырумен және механикалық қабыршақтанумен дайындалуы мүмкін. Соңғы әдіс іргелі зерттеулерге және ықтимал қолданбаларға анағұрлым қолайлы,сонымен қатар тазалығы мен сапалылығы жоғары құрылымдарды алуға ұсынылады [12].

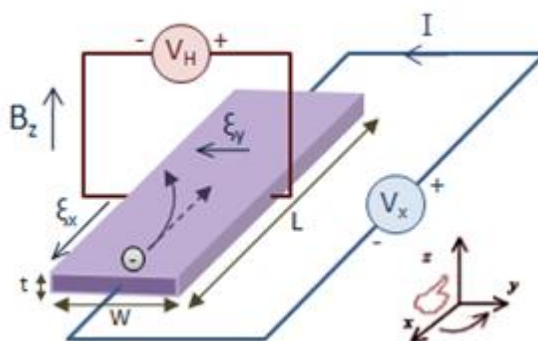
2 Кесте – MoS_2 және WS_2 көлемді құрылымдарының физикалық қасиеттері

	Молибден сульфиді	Вольфрам сульфиді
Химиялық формуласы	MoS_2	WS_2
Молярлық масса	160.07 г/моль	247.98 г/моль

Тығыздығы	5.06 г/см ³	7.5 г/ см ³
Балқу температурасы, °С	1,185 °С ыдырайды,	1250 °С ыдырайды
Тор тұрақтылары	a = 0.3160nm, c/a= 3.89 (2H)	3.154nm, c/a=3.920 (2H)
Ерігіштік	Суда ерімейді	Суда аздап ериді

1.2.3 Холл эффектісі

Холл эффектісі өткізгіштер мен жартылайөткізгіштердің электрлік қасиеттерін сипаттауға қолданылатын ең басты әдістердің бірі болып табылады. Бұл арзан, қарапайым, уақытты үнемдейтін әдіспен, өнеркәсіп орындары мен зертханаларда тасушылардың концентрациясын, өткізгіштігі, меншікті кедергісі және қозғалғыштығын анықтайды. Осылайша, тәжірибе нәтижелерін жақсы түсіну үшін Холл эффектісіне кіріспе беру керек. Холлдың әсері өткізгіштегі токтың табиғатымен байланысты. 3-суретте Холл әсерінің кескіндемесі берілген. Ток - бұл өткізгіштегі зарядтардың ағыны. Зарядтың мұндағы тасымалдаушылары электрондар, кеуектер және иондар болуы мүмкін. Кернеудің төмендеуі нәтижесінде пайда болған электр өрісі электр күштерін материал ішіндегі еркін тасымалдаушыларға тартады, осылайша тасымалдаушылар электр өрісінің бағыты мен зарядына байланысты белгілі бір бағытта қозғалыста болады. Электрлік қасиеттердің барлығы заряд тасымалдаушылардың қасиеттері екені анық. Магнит өрісі ток бағытына тігінен ағылған кезде, электромагниттік индукцияның әсерінен қозғалатын тасымалдаушыларға күш пайда болады және бұл күш Лоренц күші деп аталады.

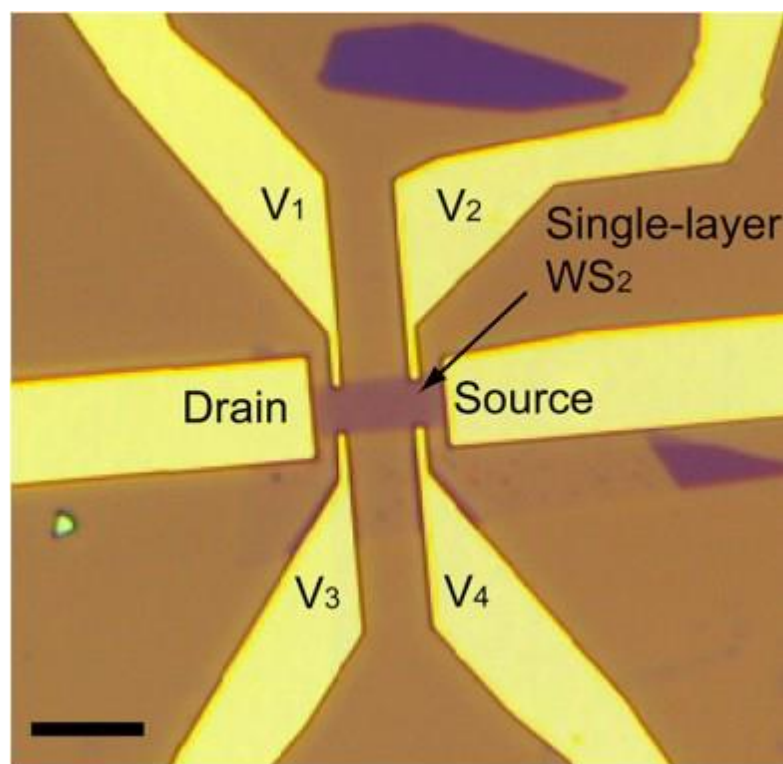


3 Сурет – Холл эффектісінің сызба кескіндемесі

Күштің бағыты Максвелл теңдеулеріне сәйкес кернеу түсетін ағынның бағытына қатысты тік болып табылады. Бұл материал шекарасында генерацияланатын тасымалдаушылардың пайда болуына әкеледі. Сонымен қатар заряд тасымалдаушыларының болмауына байланысты шекараның арғы жағында тең және қарама-қарсы зарядтар қалып қояды. Асимметриялық үлестіру тағы бір кернеудің төмендеуін тудырады және қозғалыстағы тасымалдаушыларға басқа электр күшін қолданады. Күш бағыты Лоренц күшінің бағытына қарама-қарсы бағытталады. Шекарада пайда болған тасымалдаушылар уақыт өткен сайын көбейеді. Сондай-ақ шекараға қарама-қарсы тасымалдаушылардың әсерінен электр өрісі және қозғалыстағы тасымалдаушыларға қолданылатын электр күші де артады. Уақыттың белгілі бір сәттерінде шектің екі жағы бойынша қарама-қарсы зарядпен электр күші магнит өрісімен индукцияланған Лоренц күшін бейтараптандырады. Ал қозғалыстағы тасымалдаушылар Максвелл теңдеулерін сақтай отырып, тасымалдаушылар ағынының бағытына тік бағытқа қарай күштің бастапқы бағытында қозғала алады [13].

1.2.4 Вольфрам дисульфиді негізіндегі өрістік транзистор

Вольфрам дисульфиді — ӨМД материалдарының маңызды мүшесі болып табылады. 2011 жылы Лю және тағы басқа да зерттеушілер барлық ӨМД-ге теориялық зерттеу жүргізді. Осы материалдардың ішінде тек қана WS_2 жоғары қозғалғыштықты көрсетті, ол оның азайтылған тиімді [14-15]. WS_2 электрлік қасиеттерін, температураға тәуелділігін зерттеу, оның өткізгіштігін жақсарту үшін және ток өткізгіш механизмін түсіну үшін өте маңызды. WS_2 негізіндегі құрылғылардың температураға байланысты қозғалғыштығын Овчинников және басқалар жасады. [16]. Бұл зерттеуде WS_2 -нің FET-тегі әр түрлі температурадағы қозғалғыштығы өлшеніледі және алынған нәтижелер арнайы теңдеулерге қойылып өткізгіштікті анықтауға мүмкіндік береді.



4 Сурет – WS₂ оптикалық кескіні көрсетілген

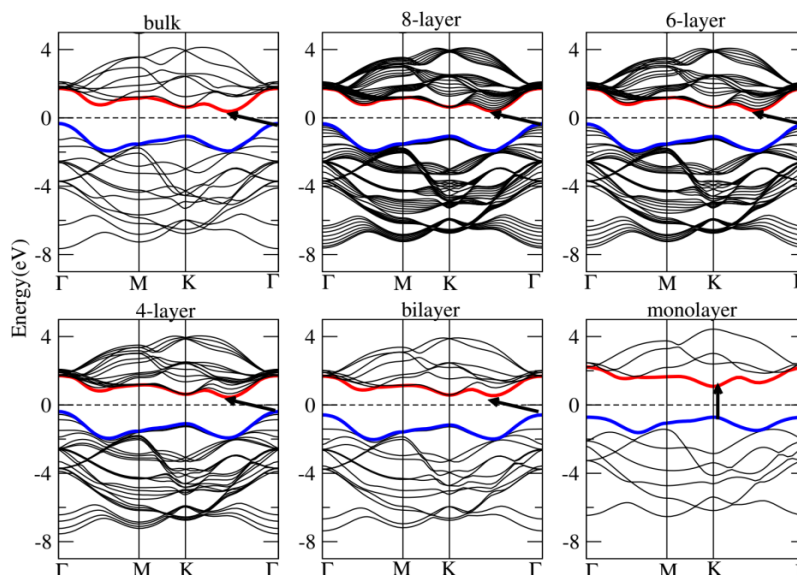
1.2.5 Электрондық аймақтық құрылым

Қатты дененің электрондық аймақтық құрылымы, қатты дененің ішінде электрондардың орналасатын энергия диапазонын және олар орналаспауы мүмкін энергетикалық деңгейлерін сипаттайды. Кванттық-механикалық және толқындық функциялардың арқасында қатты денедегі электрондар тек қана белгілі бір энергетикалық деңгейде бола алады. Бриллюэн аймағымен сипатталатын периодтық тордың қайталануы бүкіл қатты дененің аймақтық құрылымын көрсету үшін тордың аймақтық құрылымын пайдалануға мүмкіндік береді. Аймақ теориясы көптеген маңызды физикалық қасиеттерді түсіндіру үшін қолданылады және барлық электр құрылғыларын жобалауда маңызды мәнге ие.

1.2.6 WS₂ және MoS₂ аймақтық құрылымдары

2012 жылы А.Кумар мен П.К.Ахлувалия бірінші принцип бойынша есептеулерді пайдалана отырып, барлық ӨМД электрондық құрылымына мұқият зерттеу жүргізді және олардың нәтижелері тәжірибелік өлшеулермен жақсы үйлесімді болып табылды [17].

5-суретте қабаттардың санына байланысты MoS₂ аймақтық құрылымы көрсетілген. Сурет бойынша, көлемді MoS₂ 0,75 эВ жанама тыйым салынған аймағы бар. Алайда қабаттар санының азаюымен жанама тыйым салынған аймақтың мәні артады. Қабаттар саны бірлікке жеткенде, тыйым салынған аймақтың орналасуы ығысады және MoS₂ моноқабаты 1,89 эВ тыйым салынған аймағы бар тікелей жартылай өткізгіш болады. Тиісті көк түстегі ығысу 1,14 эВ құрайды [18].



5 Сурет – Қабаттар санының функциясы ретінде MoS₂-нің жолақ құрылымы.

1.3 WS₂ және MoS₂ оптикалық қасиеттері

Соңғы жылдары ӨМД оптикалық қасиеттері бойынша көптеген зерттеулер жүргізілді. Зерттеулердің көп бөлігі спектрлік шағылу, дифференциалды шағылу, дифференциалды өткізгіштік, спектральды жұтылу және жұтылу төңірегінде жүргізілді. Бұл зерттеулер әдетте тәжірибелік зерттеулерге негізделген және өте аз немесе кейбір жағдайларда ешқандай модельдеу жүргізілмейді. ӨМД-дің оптикалық қасиеттері бойынша жүргізілген қарқынды зерттеулерге қарамастан, зерттеулердің ешқайсысы сыну көрсеткіштері мен жұтылу коэффициенттерінің белгілі бір мәндерін бермейді. Сонымен қатар, шағылуды, жұтылуды және өткізгіштікті есептеулерді қосқандағы көптеген зерттеулердің нәтижелері бір-біріне сәйкес келмейді және алынған оптикалық қасиеттердің мәліметтерінде әркелкі болып келеді.

1.3.1 WS₂ және MoS₂ кешенді сыну көрсеткіштері

Жарық орта арқылы таралатын кезде, сыну және жұтылуға ұшырайды. Сынудың кешенді көрсеткіші сынуды да, жұтуды да сипаттайды. Сынудың кешенді көрсеткіші келесі теңдеумен көрсетілуі мүмкін:

$$n = n - ik$$

Мұндағы, теңдеудің сол жақ бөлігіндегі n - сынудың кешенді көрсеткіші; теңдеудің оң жақ бөлігіндегі n - сынудың кешенді көрсеткішінің нақты бөлігі, теңдеудің оң жақ бөлігіндегі k - сыну көрсеткішінің жалған бөлігі, сондай-ақ әлсіреу коэффициенті немесе әлсіреу индексі деп аталады. Электр тұрақтылығының нақты ε_1 және ε_2 мәндері мына екі теңдеумен, сыну көрсеткішімен және әлсіреу коэффициентімен байланысты

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= n_2 - k_2 \\ p &= 2nk \end{aligned}$$

Мұнда n және k сәйкесінше материалдың сыну көрсеткіші және жұтылу коэффициенттерін жоғарыдағы теңдеулерден аламыз:

$$\begin{aligned} 4n^4 - 4n^2\varepsilon_1 - \varepsilon_2^2 &= 0 \\ k &= \varepsilon_2/2n \end{aligned}$$

Осы теңдеулерді шеше отырып, n -тің бірнеше мәнін аламыз. Тек нақты және позитивті мән ғана мағыналы болатындығын атап өту керек. n есептелгеннен кейін k жойылу коэффициентінің анықталады.

1.3.2 Алынған MoS₂ мен WS₂ шағылу және жұтылу коэффициенттері

Жарық сәулесі ортаға енгенде, сәуле энергиясы ортаның бетінде шағылады, орта арқылы беріледі және ортамен жұтылады. Шағылу коэффициенті, өткізу коэффициенті және жұтылу коэффициенті жоғарыда көрсетілген үш құбылысқа сәйкес келеді. Олар ортамен берілу және жұтылу кезінде түсетін электромагниттік энергияның үлесін білдіреді. Бұл олардың жалпы сомасы 100% құрайды дегенді айтады. Бұл үлестер ортаның түсу энергиясымен, түсу бұрышымен және қасиеттерімен (немесе сынудың кешенді көрсеткішімен және қалыңдығымен) анықталады. Бұл зерттеуде барлық модельдер тік орналасып және бөлме температурасында болуы тиіс.

1.3.3 Оптикалық тыйым салынған моноқабат

Тыйым салынған аймақ материалдың маңызды қасиеті болып табылады. MoS_2 және WS_2 моноқабаттары үшін, олардың көрінетін диапазондағы тікелей тыйым салынған аймақтары оптоэлектроникада түрлі қосымшаларда оларды көп үмітке ие етеді. Тыйым салынған аймақ деп әдетте өткізгіштік аймақтың асты мен валенттік аймақтың төбесі арасындағы энергия айырымын айтады. Әдетте, материалдың тыйым салынған аймағының енін өлшеудің екі әдісі бар. Тыйым салынған аймақтың енін оптикалық әдіспен қоздыру спектроскопиясы арқылы өлшеуге болады, онда материалдың зарядтық күйі өзгермейді. Бұл әдіс бойынша өлшенген тыйым салынған аймақтың ені, тыйым салынған аймақтың оптикалық ені деп аталады.

Сонымен қатар, тыйым салынған аймақтың енін электрондық спектроскопия арқылы өлшеуге болады, мысалы валентті аймаққа арналған фотоэмиссия және өткізгіштікке арналған кері фотоэмиссия. Бұл әдіс бойынша электрон қатты денеге енгізіледі немесе қатты денеден шығарылады. Бұл электрондық тыйым салынған аймақ деп аталады.

1.4 WS_2 және MoS_2 нанокұрылымдарын алу әдістері

Нанокұрылымды алу әдістері жалпы жоғары сапалы көлемді кристалдарды немесе моноқабаттарды алуға мүмкіндік беретін тәсілдерге ұқсас. Мысалы, MoS_2 және WS_2 масштабты нанотүтікшелерін алу газ фазасында химиялық тасымалдау әдісіне негізделген. Бұл жағдайда вакуумды ампуланың ыстық аймағына MoS_2 ұнтағы ($M = W, Mo$) немесе 1:2 қатынасындағы қарапайым заттар M және S , сонымен қатар тасымалдаушы реактивтері (әдетте бром немесе йод) орналастырылады. Ампуланың төменгі температура ($20-50^\circ\text{C}$ жоғары температуралы аймақтан төмен) аймағында сәйкесінше монокристалдар өсіп, сонымен қатар аз мөлшерде көп қабырғалы микро және нанотүтікшелер өседі. Бұл синтездеу әдісін оңтайландыру WS_2 нанотүтікшелерінің морфологиялық шығымдылығын арттыруға мүмкіндік береді, бірақ процесс ұзақтығының екі аптаға немесе одан да көпке ұлғаюына әкеледі.

Нанокұрылымды MoS_2 және WS_2 синтездеу тек сәйкес металдардың триоксид негізіндегі прекурсорларын тотықсыздандыру арқылы ғана анағұрлым сәтті мүмкін бола алды. Мысал үшін, пияз тәріздес нанокұрылымды алу үшін оксидтің сфера тәрізді бөлшектерін қолданса, нанотүтікшелер алуға оксидті өзекшелер немесе наноталшықтар қолданылады. Айта кету керек, аталған синтездеу әдістері дисульфид қабаттарын тікелей тұйық құрылымға орауға негізделмеген, оксидтердің біртіндеп дисульфидке прекурсор бетіндегі бөлшектен ортасына қарай түрленуімен түсіндіріледі [19].

1.5 КНТ, MoS₂ және WS₂ негізіндегі нанокұрылымдарының заманауи қолданысы

Қазіргі таңда КНТ және MoS₂ мен WS₂ коммерциялық бағыттағы жетістіктері жағармай мен көп компонентті жақпалардың құрамы болып табылады. Жоғарыда атап өткендей S-M-S (M = Mo, W) қабаттары өзара әлсіз Ван-дер-Ваальстік байланыста болып келеді. Сондықтан да, мысалы екі металдық үйкеліп тұрған беттердің арасында олар бір-бірінен оңай ығысады әрі үйкеліс күшін айтарлықтай азайтады. Сонымен қатар MoS₂ және WS₂ бөлшектерін бір-бірімен үйкелісте тұрған беттердің арасына ұнтақ қабат ретінде салуға болады, оны сұйық жағармайлар үлкен жүктемелердің салмағынан тесіктерден ағып кететін бұйымдардың орнына пайдаланудың маңызы өте зор. Алайда, пластина тәрізді дисульфидтер бөлшектерінің шеткі жиектерінің жоғары энергиясының әсерінен металдық беттерде адгезиялық қасиеттер жоғары болады. Сондықтан кей-кездерде бұл жоғарыда атап өткен артықшылықтарды жоққа шығарады. Сонымен қоса, пластиналық дисульфидті бөлшектерді қолдану кезінде олар айтарлықтай жылдам жиырылып, ұнтақталып кетеді. Бұл оның реакциялық қабілеттерін арттырады, дисульфидтерді уақытынан ерте тотықтырып және олардың пайдалы трибологиялық қасиеттерін жоғалуына себеп болады.

Квазисфералық ПНҚ тозу мен эксфоляцияға өте тұрақты және қатты деформациядан кейін де трибологиялық қасиеттерін сақтап қалады [20]. Қозғалыстағы бөлшектердің арасында немесе жағармай сұйықтығының құрамында болғанда, ПНҚ кейде подшипниктің добы қызметін атқарғандай болады. Сондай-ақ ПНҚ, MoS₂ және WS₂ жағармай сұйықтықтарының құрамына қосу трибологиялық қасиеттерін жақсартуға жол ашатынын көрсетті [21].

Қазіргі кезде NanoMaterials Ltd. (Израиль) және Nanotech Industrial Solutions (АҚШ) компаниялары ПНҚ-WS₂ (NanoLub® сауда белгісімен) өнеркәсіптік және автокөліктің майларына қосып өндіріп жатыр. Осыған байланысты дисульфидті нанокұрылымдардың олардың коллоидтық тұрақтылығын және сұйық жағармайлардың құрамында таралуының біркелкілігін арттыру мақсатында олардың бетін өзгерту әдістеріне көп көңіл бөлінеді [22]. Одан бөлек эпоксидты шайырлар мен полиэфиркетондар, түрлендірілген ПНҚ – WS₂ үйкеліс коэффициенті төмендетілген жабын ретінде пайдалану қарастырылуда [23]. Жұмыстарда көрсетілген НТ–WS₂, ПНҚ – WS₂ және пластиналық бөлшек 2H – WS₂ негізіндегі эпоксидті полимерлі құрамдарының трибологиялық қасиеттерін салыстырылуы да өте маңызды [24]. Бірнеше трибологиялық бақылаулардың нәтижелері WS₂ пластинасы негізіндегі құрамалар өте нашар механикалық сипаттарды көрсетті. Мысалы, олардың және болат дискінің арасындағы үйкеліс коэффициенті тіпті модификацияланбаған полимерді пайдалану кезінде өлшенген үйкеліс коэффициентінен асып түсті. НТ–WS₂ қосылған құрамалар үшін ең аз тозу

байқалды, ал ПНҚ–WS₂ құрамалары үшін үйкеліс коэффициентінің ең азы байқалды.

НТ және ПНҚ MoS₂ және WS₂ негізіндегі құрамалық нанокұрылымдарды болашақта жаңа көп құрылымды құрамалық материалдар жасау үшін қолдануға болады. Мысалы, FeWO₄ және НТ-WS₂ нанокұрылымдарды магниттік полимерлер немесе эластомерлер үшін магниттік толтырғыштар ретінде пайдалану қарастырылуда [25]. Ауыр металдардың йодидтері бар Н-WS₂ нанокұрылымдары (Pb₂-S₂ және BiI₃-WS₂) иондаушы сәулеленуден пассивті қорғайды, сондай-ақ оны детектрлеуге арналған материалдардың құрамы ретінде қарастырылады [26]. Үш өлшемді графеннің торлары және НТ-WS₂ негізіндегі құрама литий-ионды батареяның анодтық материалы ретінде ұсынылады. Ол 1А/г тогындағы тығыздығы кезінде 500 циклден кейін 318,6 мА/г дейін электрохимиялық сыйымдылықты сақтауға қабілетті екендігін көрсетті.

Сонымен қатар, авторлар әзірленген анодты материал қосымша байланыстырушы қоспалар мен ток түсіргіштерді талап етпейді. Бұл батарея энергиясының көлемдік тығыздығын арттыруға мүмкіндік береді. Айта кету керек, сипатталған артықшылықтарға қарамастан, MoS₂ және WS₂ негізіндегі анодтар электрохимиялық сыйымдылықтағы көміртек, кремний және металл (литий, натрий) анодтарынан әлдеқайда төмен. Бұл вольфрам мен молибденнің дисульфидтерінің ($M_w(\text{MoS}_2) \approx 160 \text{ г / моль}$, $M_w(\text{WS}_2) \approx 248 \text{ г / моль}$) жоғары молекулалық салмағына байланысты, көміртек наноматериалдарына ұқсас интеркаляциялық сыйымдылығы бар. Сонымен қатар, электрохимиялық энергетика саласындағы зерттеулерге үлкен сұранысты ескере отырып, бұл зерттеулер практикалық әлеуетін сақтап қалады [27].

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Жұмыс жасау барысы

Химиялық бу фазасы әдісінде алдымен түрлі үлгілер таңдалынып алынды. Жұқа кварц (SiO_2), әйнек және кремний пластиналары алдын-ала дайындалған калий дихроматы ерітіндісінде $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ әртүрлі қалдық заттардан тазартылды. Кейін оларды (6- сурет) ультрадыбыстық ваннада 5 минут дистилденген сумен шайылып, 5 минут ацетонмен майлы қалдықтарынан тазартылып майсыздандырылған қағаз фильтрмен кептірілді.



5 Сурет – Пластинаның ультрадыбысты ваннада тазалануы

Тазартылған үлгілер ARC 2000 магнетрондық тозаңдандыру қондырғысына орнатылды.

ARC 2000 магнетрондық тозаңдандыру қондырғысы арнайы жұмыс газдарымен жабдықталған, төсеніш материал нысанын бірден немесе кезектесе тозаңдату қабілетіне ие қондырғы. Магнетрондық қондырғы құрамы: 3 нысана орналасқан магнетрон бөліктерінен, үлгі орналасатын және қажетті температураға дейін қыздырылатын үстелден, газ беру жүйелерінен және үстелді айналдыру жүйелерінен, турбомолекулалық жоғары вакуумды сорғылардан және форвакуумдық сорғылардан тұрады. Үстелді айналдыру жүйесінің арқасында тозаңдатылатын материал бөлшектері үлгінің бетіне біркелкі қонуына мүмкіндік береді. Ал жоғары вакуумдық турбомолекулалық сорғының көмегімен тазалығы жоғары қабыршақтар алуға мүмкіндіктер береді.

ARC 2000 магнетрондық тозаңдандыру қондырғысына орналасқан кремний және кварц пластиналары аргон Ar және оттегі O_2 атмосфераларында 20 минут бойы

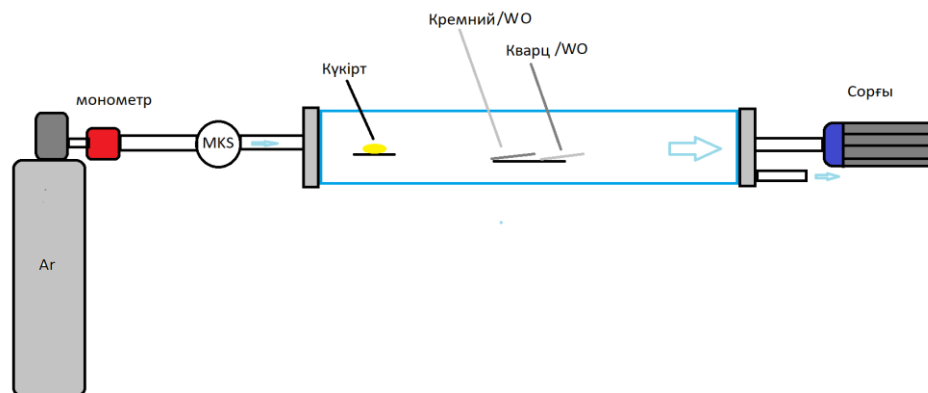
вольфрам W пластинасы тозаңдатылды. Тозаңдату процесі аргон Ar және оттегі O₂ плазмасы 4·10⁻³Торт қысымында жүргізілді. Жалпы процесс қуаты 20Вт-ты құрады.

Магнетрондық қондырғыдан бетіне жұқа вольфрам W қабыршағы орналасқан үлгілер сульфуризация процесін жүргізу үшін алдымен CVD реакторының ортасына жұқа кварц (SiO₂) және кремний пластиналары орналастырылды.

Химиялық бу фазада тұндыру (ХБТ) – (Chemical vapor deposition, CVD) - тазалығы жоғары қатты материалдарды алу үшін пайдаланылатын процесс. Жартылайөткізгіш өнеркәсібінде жұқа қабатты қабыршақтарды өсіру үрдісінде қолданылады. Әдетте, CVD процесінде төсеніш реакцияғатүсіп және ыдырап, төсеніш бетіне қажетті заттарды шығаратын бір немесе бірнеше заттардың жұбына орналастырылады. Сонымен қатар, газ ағыны бар камерадан шығатын газ тәріздес реакция өнімі жиі қалыптасады. CVD үдерісінің көмегімен әртүрлі құрылымда материалдар алынады: монокристалдар, поликристалдар, аморфты және эпитаксиалды денелер. Материалдардың үлгілері: кремний, көміртекті талшықтар, көміртегі нанотүтікшелері, көміртекті нанотүтікшелер, SiO₂, вольфрам, кремний карбиді, кремний нитридi, титан нитридi, түрлі диэлектриктер және синтетикалық алмаздар.

CVD химиялық бу фазалық тұндыру реакторы негізінен кварц түтікшесінен, жоғары температураларға дейін қыздыра алатын пеш жүйелерінен, жұмыс газдарынан мен газ ағындарын реттегіш құралдарынан және форвакуумдық сорғыдан тұрады.

CVD химиялық бу фазалық тұндыру реакторының жұмыс газдары берілетін аймағында ерекше тазартылған күкірт ұнтақтарын жоғары температураға төзімді кварц ыдысына салып орнатып, кварц түтікшелі реактор тығыз жабылды (7-сурет).



7 Сурет – CVD қондырғысында Si/WO₃ және SiO₂/WO₃ беттеріндегі сульфуризация процесі

Түтікшеге үлгілер мен қажетті күкірт орналастырылып жабылғаннан кейін форвакуумдық сорғының көмегімен 10⁻¹Торт қысымына жеткізіліп, кейін аргон

газымен бір рет толтырылып қайта вакуум жасалынды. Процесс басталар алдында CVD түтікше жұмыс газымен атмосфералық қысымға дейін толтырылып, түтікшенің краны арқылы қолданылған газды сыртқа шығарылды. Кварц түтікшенің ортасына орналасқан Si/WO₃ және SiO₂/WO₃ үлгілері ағынға қарсы көлбеу орналастырып, 750⁰C температураға дейін қыздырылды. Күкіртпен сульфуризацияға түсу үшін күкірт ұнтақтары 120⁰C температураға қыздырылып жұмыс газының Ar ағын көлемі 30 ссм –ты құрады. Процесс 30 минут бойы аргон атмосферасында жүргізіледі.

Дәл осындай реттілікпен CVD түтікшеде бетіне магнетрондық әдіспен WO₃ қабыршақтары өсірілген әйнек үлгісі орнатылады. Әйнек/WO₃ үлгісі Ar аргон жұмыс газында 30 ссм ағын көлемінде 30 минут бойы 570⁰C температураға дейін қыздырылды.

3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Магнетронды қондыру әдістемесін зерттеу

Магнетронды қондырғыда уақыт бойынша 6 үлгі алынды. Қондырылған үлгілердің параметрлері кесте 3 көрсетілген.

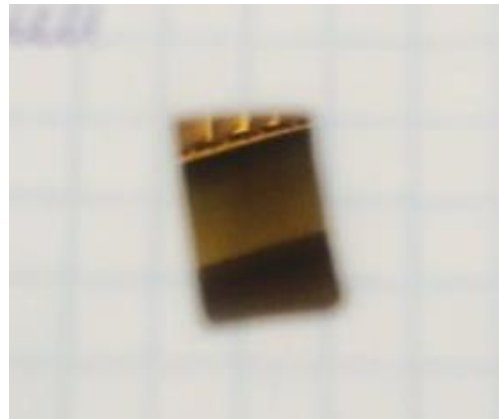
3 кесте - Кабаттарды қондыру параметрлері

№	Үлгі	Ток, mA	Уақыт мин,сағ
1	W/Si	40	1 мин
2	W/Si	40	5 мин
3	W/Si	40	10 мин
4	W/Si	40	15 мин
5	W/Si	40	20 мин
6	W/Si	40	1 сағ

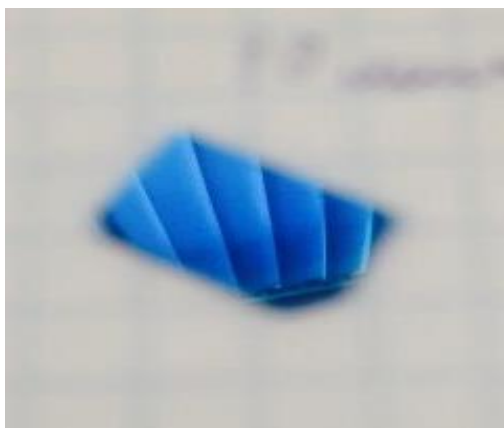
Магнетронды қондырғыда қондыру уақытын жоғарылатқан сайын үлгілердің түстерінің өзгергенін 8-суреттен байқауға болады. Яғни уақыт өскен сайын үлгілердің түстері өзгеріп, визуалды түрде қабаттың қонғанын көре аламыз.



а



б



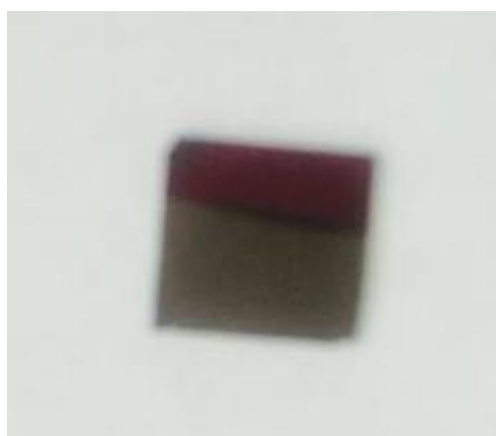
В



Г



Д

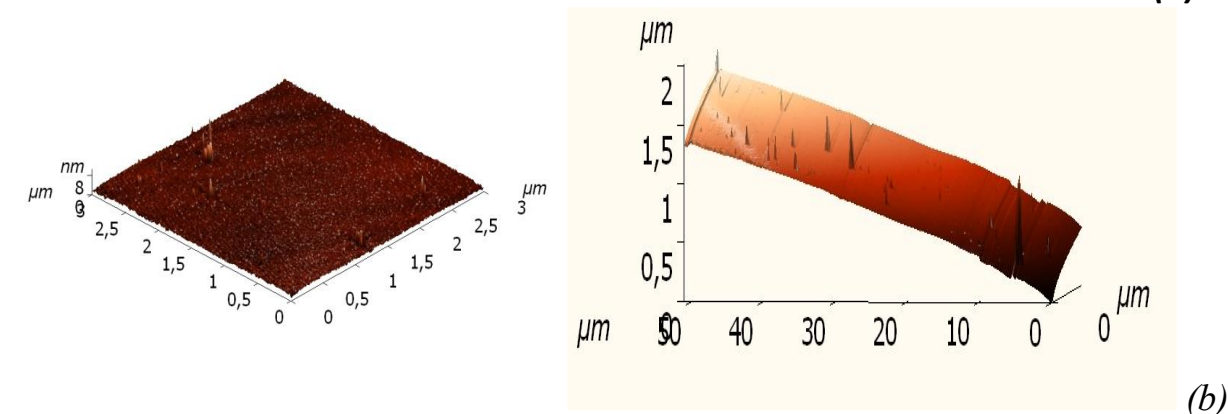
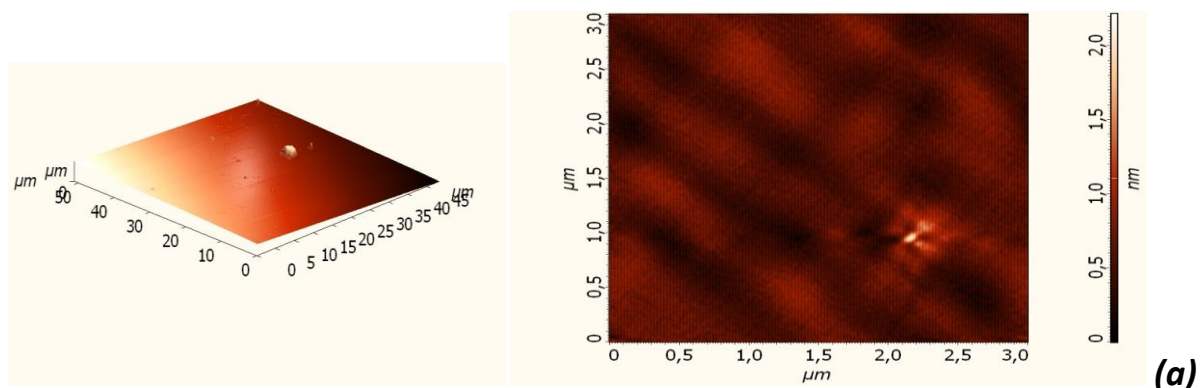


Е

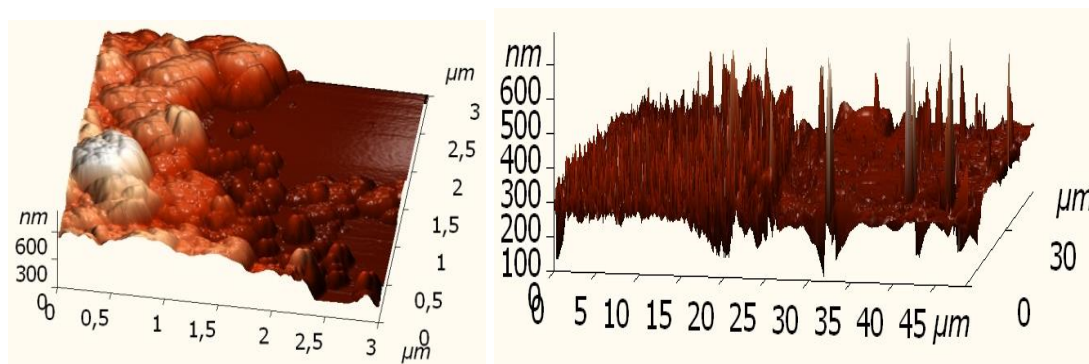
Сурет 8 - 1 минутта (а), 5 минутта (б), 10 минутта (в), 15 минутта (г), 20 минутта және 1 сағатта қондырылған үлгілердің суреттері

3. 2 Вольфрам қабатының түзілу жылдамдығын анықтау

АКМ көмегімен алынған үлгінің беткі қабаты зерттелді. Қабықша қалыңдығы шамамен 20 нм құрайды. Алынған үлгі беті тегіс болмаса да, әлдеқайда біртекті көрініске ие. 9 (а), (б) - суретте бастапқы дайындап алған үлгінің АКМ көрсетілген көрінісі берілген болса, 10 - суретте магнетронды қондырылып алынғаннан кейінгі тотыққан WO_3 көрсетілген.



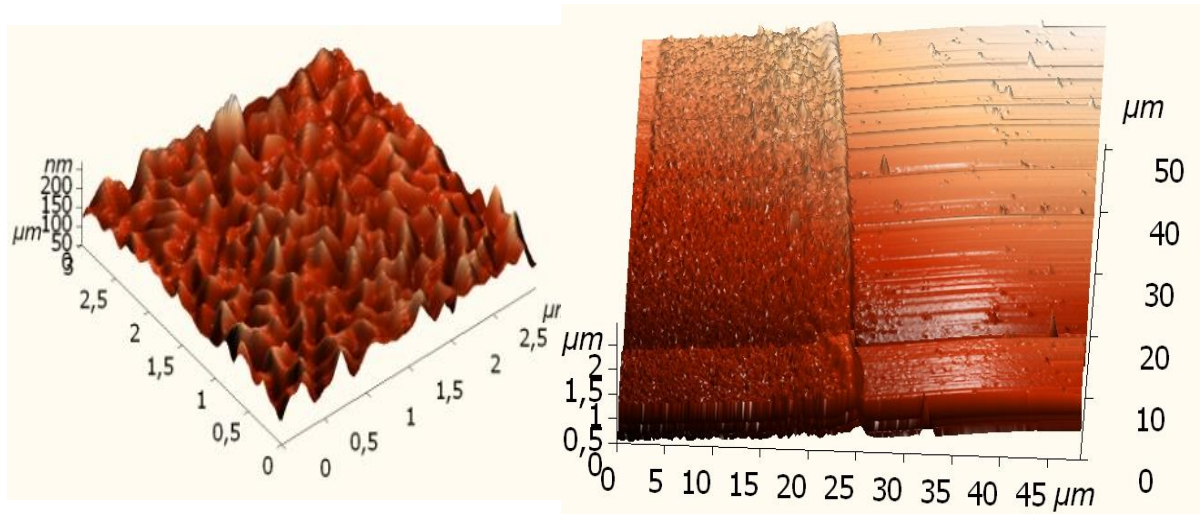
9 сурет - Бастапқы (a)Si(100) мен вольфрам беткі қабаты



10 сурет - Магнетронды қондырғыда Si төсеніші бетіне түзілген вольфрам (b)қабатының көрінісі

WS₂ тұндырылған қабықша Si(100) төсенішінде температураны 700⁰ C дейін (10-сурет) жоғарылату, оның бетінде әлдеқайда кедір-бұдырлы қабат түзілуіне, нанокристалдар өсуі процесінің осы температурада интенсивті жүруіне алып келді.

Қабықша біркелкі қалыптасқан болып, наноөлшемді кристалдар қабықша бетінде біркелкі интенсивті өсуі байқалады.



11 сурет – 700°C тұндырылған WS_2 қабықшаның беткі қабатының атомдық-күштік микроскоптағы көрінісі

Сонымен қатар 700°C тұндырылған WS_2 қабықшасы әлдеқайда эпитаксиалды ретке ие. 10-суретте жартылай сфералық кристалдар шыңы 20нм болғаны көрінеді.

Бұл жеткілікті дәрежеде аз уақытта тұндыру кезінде, түзілу механизмін анықтауға мүмкіндік туады, ал WS_2 басқа төсеніш беттерінде кристалл торлары түзілуі байқалады. Si(100) төсенішінде түзілген WS_2 қабаты (11-сурет) байқалып, кристал торлары түзілуі үшкір тәріздес көрініс алған.

3.3 2D вольфрам дисульфидінің ХБФТ қондырғысындағы синтезі

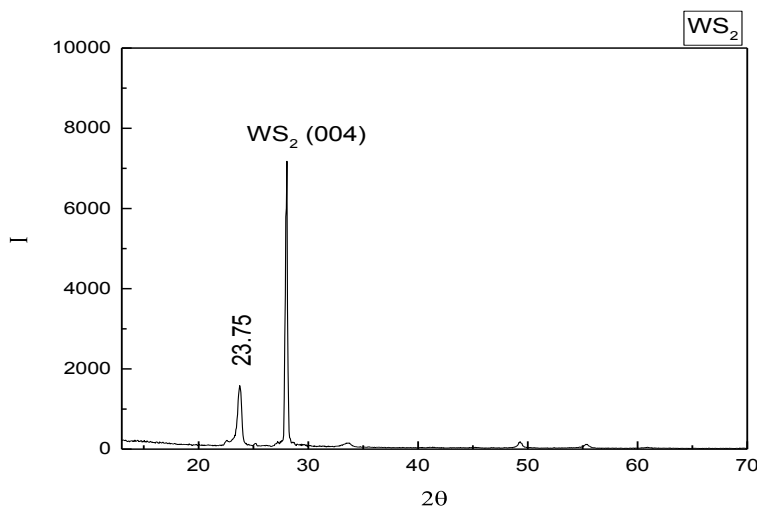
Вольфрам оксидінің жұқа қабаттары (WO_3) кварц (SiO_2) төсенішінде 500°C температурада 10нм қабатының қалыңдығымен оттегінің ағынында құбырлы реакторда күйдірумен синтезделген. WO_3 пленкаларының құрылымдық талдауы Шеррер теңдеуі бойынша анықталған 5-7 нм түйірлері бар кристалды модификацияның қалыптасуын көрсетті.

3-аймақтық пеште орналасқан ХБФТ реактор түтікшелі ХБФТ реакторында SiO_2 төсенішінде тозаңдатылған WO_3 нанөлшемді қабаттарын сульфидизациялау кезінде WS_2 синтезі бойынша эксперименталдық жұмыстар жүргізілді. Содан соң синтез параметрлерін таңдау жүргізілді. WS_2 синтезі SiO_2 төсенішінің $400, 550, 700, 800^{\circ}\text{C}$ температураларында, тасушының газ ағыны (аргон) $500 \text{ см}^3/\text{мин}$ болғанда жүргізілді. Буферлік газ аргон күкірт буындарын реакция аймағына ағынды жолмен тасымалдауды қамтамасыз етті. ХБФТ-дегі WS_2 синтезінің параметрлері 3-кестеде көрсетілген.

4 кесте - ХБФТ –дегі WS_2 синтезінің параметрлері

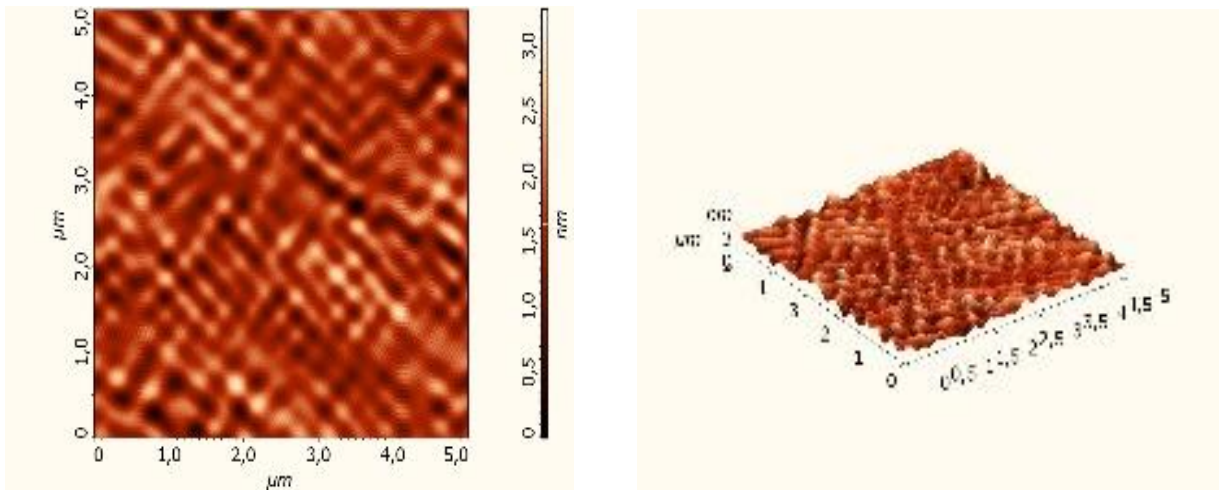
Үлгі	Көлем Ar	Синтез температурасы, °C	Синтез уақыты (мин)	Күкірттің температурасы S, °C
1	500	800	15	120
2	500	800	20	120
3	500	700	20	120
4	500	700	15	120
5	500	700	15	120

700°C және 500 см³/мин кезінде WO_3 синтезделген WS_2 рентгендифракциондық талдау жүргізілді, ол монокристалды құрылымға тән максимум 2θ -28.05° болатын шыңының болуын көрсетті (12-сурет). WS_2 интенсивті шыңы өсірілген материалдың қалың қабатымен түсіндіріледі, ол графен қабаттары сияқты материалдың төмен қалыңдығында сәйкестендірілмейді. Дифрактограммада 2θ -23.75° саласындағы және SiO_2 төсеніштеріне тән дифракцияның биік шыңдары көрсетілген. Алынған рентгенқұрылымдық зерттеу деректері WS_2 жоғары сапалы кристалдарының қалыптасуының аса маңызды нәтижесін көрсетеді.



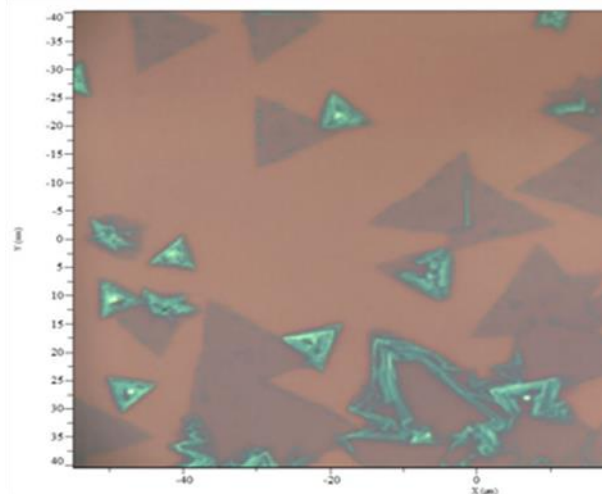
12 сурет – 700°C температурада өсірілген WS_2 қабатының рентгендік дифракциясы

WS_2 синтезделген қабатының беті атомдық-күштік микроскопиясында 3 нм жүнді тегіс беттің қалыптасуын көрсетті (13-сурет). 2D картинаны бақылау кезінде көмірді бағытталған реттелген құрылым анықталды.



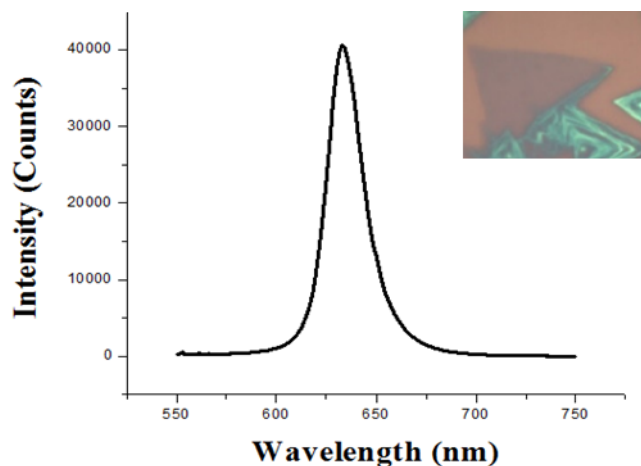
13 сурет – $700^{\circ}C$ кезінде өсірілген WS_2 қабатының үстіңгі қабатының АҚМ-тағы көрінісі

Көлемі 20 мкм астам 2D- WS_2 монокристалды дәндер ауыспалы металдың жұқа қабатын тозаңдату және $750^{\circ}C$ температурада сульфидизациялау процесін жүргізу арқылы өсірілген (14-сурет). ХБФТ әдісімен жеке 2D ӨМД (WS_2) дәндерінің өсуі синтезделген қабаттың шекарасына жақын жерде SiO_2 бос бетінде болды.



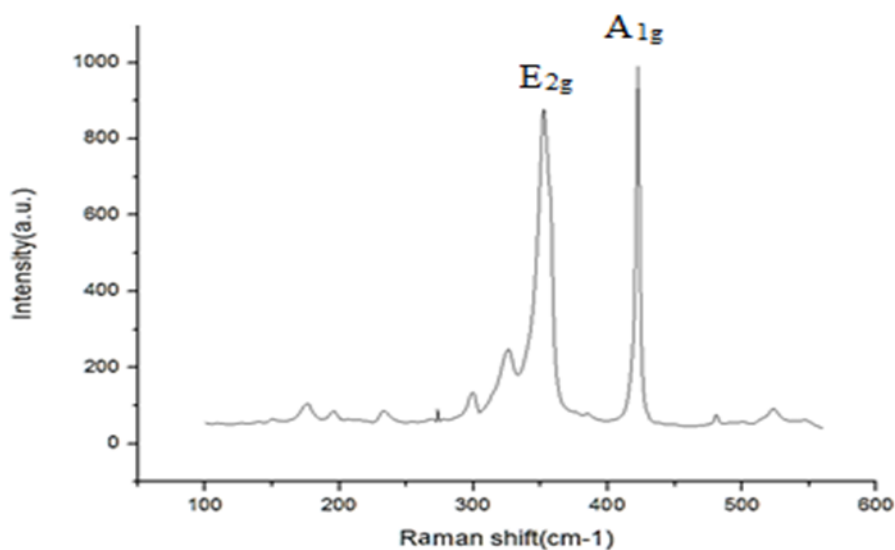
14 сурет - WO_3 қабатын сульфуризациялау кезінде $750^{\circ}C$ кезінде кристалдардың WS_2 синтезделген қабатының микрофотографиясы

15-суретте WS_2 дәнінің фотолюминесценция спектрі көрсетілген. Фотолюминесценция спектрі ҚБТУ нанотехнологиялық зертханасында алынды. WS_2 жеке алынған синтезделген кристалының фотолюминесценция спектрі 600-660 нм толқын диапазонында 1.92 эВ тыйым салынған аймақ енінің мәнін көрсетті.



15 - сурет WS_2 жеке кристалының фотолюминесценция спектрі

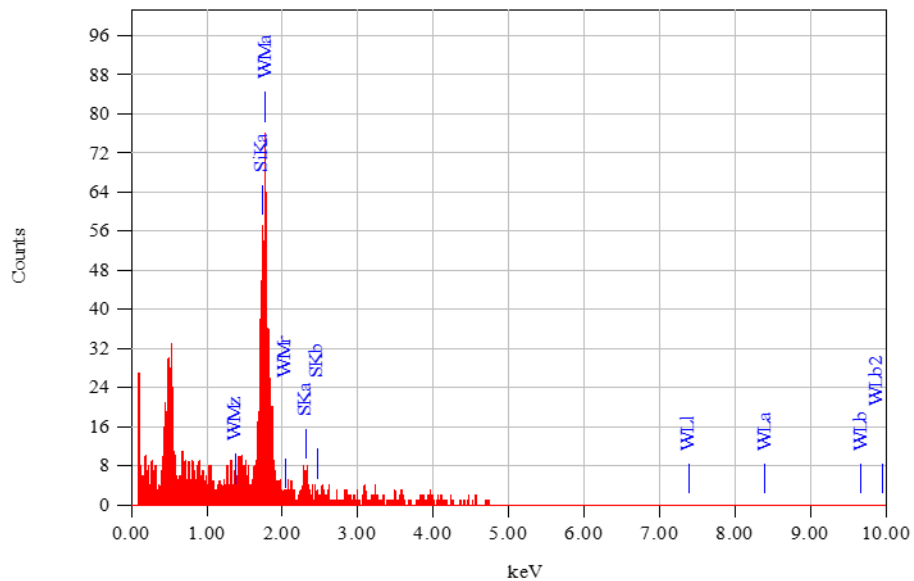
16-суретте $700^{\circ}C$ кезінде сульфатизацияланған қабаттың Раман спектрі модульі E_{2g} және A_{1g} тән WS_2 кристалдарының шыңдарының қалыптасуын көрсетеді. Шыңдардың қарқындылығы бірдей. Шыңдардың орналасуы бойынша өсірілген модульдер WS_2 қалыңдығы деп болжауға мүмкіндік бар, ол 6 қабаттан астам қабатты құрайды.



16 сурет - SiO_2 -дегі WS_2 шөгінді қабатының Раманның спектрі

Романның спектрі барлық дәндердің ортасынан алыс емес, аралас шашырау спектрлері мен әлсіз фотолюминесценциясы арасында әртүрлі шағын аймақ бар.

Энергодисперсиялық талдаулардың нәтижелері (EDS) кремний төсенішіндегі вольфрам сульфидінің қосылыстарының болуы туралы деректерді көрсетті (17-сурет).



17 сурет - 20 мин қондырылған үлгінің сульфуризациядан кейін WS_2 жұқа қабықшасының EDS спектрі

ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмыс аясында жүргізілген зерттеулердің қорытындысы бойынша келесі нәтижелер алынды.

Көптеген еңбекті сараптап талдау жасау нәтижесінде төсеніш беттеріне алдын-ала WO_3 вольфрам оксидінің қабатын магнетрондық тозаңдату арқылы өсіріп, кейін CVD әдісімен S күкіртпен сульфуризация жасалынды.

Атқарылған жұмыс барысында химиялық бу фазалы қондыру әдісі бойынша WO_3 қабатын сульфуризациялау арқылы WS_2 қабаты синтезделді. Жұмыс барысында вольфрамды кремний төсенішінің бетіне өсіру үшін магнетронды қондыру әдісі қолданылды және кремний бетіне қондырылған вольфрам әртүрлі уақытта алынды. Әр үлгіні алдымен ашық ауада WO_3 тотықтырылды, тотыққан үлгілерді CVD реакторында $700^\circ C$ температурада сульфуризациялау арқылы WS_2 жұқа қабаты синтезделінді.

Атомдық күштік микроскопия көмегімен магнетронды қондырғыда қондырылған қабаттың түзілу жылдамдығы анықталынды. 40 мА тоқ әсерінде минутына қалыңдығы 20 нм Si/W жұқа қабықшасы түзілгенін байқадық. Берілген уақыт бойынша параметрлердің ішінен 20 минутта қондырылған үлгіміз ең тиімді деген тұжырымға келдік. Себебі, 400 нм жұқа қабаттарды қолданылған әдістер қабаттың түзілгенін көрсетпеді. Болашақта 400 нм-ден жұқа қабаттарды анықтайтын әдістерді қолдану ойластырылуда.

Si бетіне синтезделінген WS_2 жұқа қабықшасының жоғары кристаллдық реттілікпен түзілгенін рентгенқұрылымдық анализі арқылы дәлелденді.

Энергодисперсионды талдаулар нәтижесі (EDS) кремний төсенішінде вольфрам сульфидінің қосылыстарының бар екендігі туралы мәліметтерді көрсетті.

Раман спектроскопия нәтижесі бойынша E_{2g} және A_{1g} шыңдары байқалып олардың WS_2 кристаллдарына тән екені анықталды.

Алынған нәтижелер гетерекұрылымды WS_2 жұқа қабықшасын синтездеуге мүмкіндік берді. Сондықтан біз қолданылған әдістер жұқа қабықшалар алуда тиімді деп санаймыз. Алынған WS_2 жұқа қабықшасының оптикалық қасиеттері зерттелінуде. Болашақта біз синтездеген WS_2 жұқа қабықшасын жартылай өткізгіш ретінде қолдану жоспарлануда.

ҚАБЫЛДАНҒАН ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ТЕРМИНДЕР

СЭМ – сканерлеуші электронды микроскоп

ХБФТ – химиялық бу фазадан тұндыру

КНТ – көміртекті нанотүтікшелер

СVD– химиялық бу тұндыру

ӨМД -өтпелі металдық дихалькогенидті қабаттар

ААО – анодты алюминий оксиді

ПНҚ –пияз тәріздес нанокұрылымдар

АКМ- атомдық күштік микроскоп

Диэлектрик — поляризацияға қабілеттілігі негізгі электрлік қасиеті болып табылатын, металлдар мен шалаөткізгіштерге карағанда электр тогын нашар өткізетін, үлестік электр кедергісі өте үлкен қатты, сұйық және газ тәріздес заттар.

Бриллюэн аймағы — барлық трансляциялық-эквивалентті емес нүктелерді қамтитын кристалдың кері торының ұяшығы.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Опаловский А.А., Федоров В.Е. Халькогениды молибдена // Успехи химии. 1966. Т. 35. N 3. С. 427–459.
- 2 Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials // Comptes Rendus Chim. 2008. Vol. 11. N 1–2. P. 159–182.
- 3 Moh V.G.H. High-temperature metal sulfide chemistry // Top. Curr. Chem. 1978. Vol. 76. P. 107–151.
- 4 Predel B. S-W (Sulfur-Tungsten) // Pu-Re – Zn-Zr. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry, Vol 5 / Ed.: Madelung O. Berlin, Heidelberg: Springer, 1998. P. 1–3.
- 5 Enhancing Solar-Driven Hydrogen Production from Silicon Nanowires // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6. N 13. P. 10408–10414.
- 6 Oganeseva E.Y., Zaimovskaya T.A., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Litmanovich E.A., Parenago O.P. Synthesis of tungsten sulfide nanoparticles and their tribological properties as additives for lubricating oils // Nanotechnologies Russ. 2016. Vol. 11. N 5–6. P. 312–316.
- 7 Suzuki Y., Uchida T., Wakihara M., Taniguchi M. Phase relationship on Mo-S system at high temperatures // Mater. Res. Bull. 1981. Vol. 16. N 9. P. 1085–1090.
- 8 Bassalski T.B., Baker H., Bennet L.H., Murray J.L. Binary alloy phase diagrams. American Society for Metals, Metals Park, 1986, P. 1100.
- 9 Ehrlich P. Untersuchungen an Wolframsulfiden // Zeitschrift für Anorg. Chemie. 1948. Vol. 257. N 5–6. P. 247–253.
- 10 Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // Adv. Phys. 1969. Vol. 18. N 73. P. 193–335.
- 11 Oh J.Y., Lee J.H., Han S.W., Chae S.S., Bae E.J., Kang Y.H., Choi W.J., Cho S.Y., Lee J.-O., Baik H.K., Lee T. II. Chemically exfoliated transition metal dichalcogenide nanosheet-based wearable thermoelectric generators // Energy Environ. Sci. 2016. Vol. 9. N 5. P. 1696–1705.
- 12 Toriumi A., Tanaka S. Galvanomagnetic properties of 1T-VSe₂ // Phys. B+C. 1981. Vol. 105. N 1–3. P. 141–145.
- 13 T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, *et al.*, "Valley-selective circularDichroism of monolayer molybdenum disulphide," *Nature communications*, vol. 3,P. 887, 2012.
- 14 X. Wang and F. Xia, "Van der Waals heterostructures: Stacked 2D materials shed light," *Nat Mater*, vol. 14, P. 264-265, 2015.
- 15 Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nature nanotechnology*, vol. 7, pp. 699-712, 2012.

- 16 Z. Wang, Q. Su, G. Yin, J. Shi, H. Deng, J. Guan, *et al.*, "Structure and electronic properties of transition metal dichalcogenide MX₂ (M= Mo, W, Nb; X= S, Se) monolayers with grain boundaries," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, P. 1068-1073, 2014.
- 17 B. Amin, T. P. Kaloni, and U. Schwingenschlögl, "Strain engineering of WS₂, WSe₂, and WTe₂," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 34561-34565, 2014.
- 18 B. Schönfeld, J. Huang, and S. Moss, "Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single-crystals of 2H-and 3R-MoS₂," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 39, P. 404-407, 1983.
- 19 Sedova A., Leitus G., Feldman Y., Bendikov T., Popovitz-Biro R., Khodorov S., Dodiuk H., Kenig S., Tenne R. Synthesis of magnetic FeWO₄ nanoparticles and their decoration of WS₂ nanotubes surface // *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. N 11. P. 6376–6387.
- 20 Cheng F.Y., Chen J., Gou X.L. MoS₂-Ni Nanocomposites as Catalysts for Hydrodesulfurization of Thiophene and Thiophene Derivatives // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. N 19. P. 2561–2564.
- 21 Tsverin Y., Popovitz-Biro R., Feldman Y., Tenne R., Komarneni M.R., Yu Z., Chakradhar A., Sand A., Burghaus U. Synthesis and characterization of WS₂ nanotube supported cobalt catalyst for hydrodesulfurization // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. N 7. P. 1653–1660.
- 22 Komarneni M.R., Yu Z., Burghaus U., Tsverin Y., Zak A., Feldman Y., Tenne R. Characterization of Ni-Coated WS₂ Nanotubes for Hydrodesulfurization Catalysis // *Isr. J. Chem.* 2012. Vol. 52. N 11–12. P. 1053–1062.
- 23 Kreizman R., Enyashin A.N., Deepak F.L., Albu-Yaron A., Popovitz-Biro R., Seifert G., Tenne R. Synthesis of core-shell inorganic nanotubes // *Adv. Funct. Mater.* 2010. Vol. 20. N 15. P. 2459–2468.
- 24 Naffakh M., Remškar M., Marco C., Gómez-Fatou M.A., Jiménez I. Towards a new generation of polymer nanocomposites based on inorganic nanotubes // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. N 11. P. 3574-3578.
- 25 Naffakh M., Shuttleworth P.S., Ellis G. Bio-based polymer nanocomposites based on nylon 11 and WS₂ inorganic nanotubes // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 23. P. 17879–17887.
- 26 Naffakh M., Díez-Pascual A.M., Zou B., Chen J., Cai Z., Qu S., Zhu M., Qian L., Tenne R., Aframian D.J. WS₂ inorganic nanotubes reinforced poly(l-lactic acid)/hydroxyapatite hybrid composite biomaterials // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 80. P. 65514–65525.
- 27 Nadiv R., Shtein M., Refaeli M., Peled A., Regev O. The critical role of nanotube shape in cement composites // *Cem. Concr. Compos.* 2016. Vol. 71. P. 166–174.