

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика» кафедрасы

Сайлаубек Айдидар

«Халькогенидтердің синтезі және олардың құрылымдық және газ
сезімталдық қасиеттерін зерттеу»

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика» кафедрасы

ӘОЖ 546.29:538.91:681.586

Қолжазба құқығында

Сайлаубек Айдидар

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Магистр академиялық дәрежесі үшін

«Халькогенидтердің синтезі және олардың құрылымдық және газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу»

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы

Ғылыми жетекші

PhD докторы, аға оқытушы

Шонғалова А.Қ.
« 30 » 05 2025 ж

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байқоңырова

Рецензент

Нанобиотехнология

зерт.менгерушісі, PhD

Досжанов О.Е.
« 29 » 05 2025 ж

Норма бақылаушы

Тех. ғылым магистрі

Етиш Т.Е.
« 02 » 06 2025 ж

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«Материалтану, нанотехнология
және инженерлік физика» кафедра
менгерушісі

Какимов У.К.
« 02 » 06 2025 ж.

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ
БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

7M05301 – Қолданбалы және инженерлік физика

БЕКІТЕМІН

«Материалтану, нанотехнология
және инженерлік физика» кафедра
меңгерушісі, т.ғ.к

 Какимов У.К.
“ 02 ” 06 2025 ж.

**Магистрлік тапсырманы орындауға арналған
ТАПСЫРМА**

Магистрант Сайлаубек Айдидар

Тақырыбы: Халькогенидтердің синтезі және олардың құрылымдық және газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу

Академиялық мәселелер жөніндегі проректордың « 04 » желтоқсан 2021 ж
№548-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: « 12 » 06 2025 ж

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: Халькогенидтердің синтезі
және олардың құрылымдық және газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу.

Магистрлік диссертацияда әзірленетін сұрақтар тізімі:

- а) WS_2 құрылымдық қасиетіне талдау жасау;
- б) WS_2 алу әдістеріне талдау жасау;
- в) Материалдың газ сенсорға қажетті қасиеттеріне талдау жасау;
- г) WS_2 нанокұрылымдарын синтездеу;
- д) Синтезделген материалдың құрылымдық, морфологиялық қасиеттерін тәжірибелер арқылы зерттеу;
- е) $MXene$ парақшаларын синтездеу және оның құрылымдық қасиеттерін
- ж) $WS_2/Mxene$ гибридин ала отырып, оның келесі сипаттамаларын сызба, кескін және графиктер арқылы түсіндіріп, әдебиет көздерімен салыстыру:
 1. Морфологиясының кескіндері;
 2. $WS_2/Mxene$ гибридинің кристаллографиялық құрылымы;
 3. $WS_2/Mxene$ гибридинің алу технологиясының блок-схемасы;

4. WS₂/Мхene гибридинің химиялық байланысының сипаттамаларының графиктері;
5. Газ сенсорлық қасиеттерінің кесіндері, графиктері.

Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

1. Joseph S. et al. A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures // Mater. Chem. Phys. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 297.
2. Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // Adv. Phys. Taylor & Francis Group, 1969. Vol. 18, № 73. P. 193–335.
3. Chen H. et al. The Recent Progress of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Their Phase Transition // Cryst. 2022, Vol. 12, Page 1381. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 12, № 10. P. 1381.

Магистрлік диссертацияны орындау

Кестесі

Бөлімдер атауы, өзірленетін сұрақтар тізбесі	Ғылыми жетекшіге ұсыну мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	10.10.2024	—
Эксперименттік бөлім	25.02.2025	—
Зерттеу нәтижелері және талқылау	31.03.2025	—

Аяқталған магистрлік диссертация үшін, оған қатысты бөлімдердегі
диссертациялар кеңесшілері мен бақылаушының
қолдары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Шонғалова А.Қ. PhD, аға оқытушы	30.05.2025	
Тәжірибелік бөлім	Шонғалова А.Қ. PhD, аға оқытушы	30.05.2025	
Норма бақылау	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	02.06.2025	

Ғылыми жетекші  Шонғалова А.Қ.
Тапсырманы орындаған студент  Сайлаубек А.

Күні "02" 06 2025 ж.

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

магистрлік диссертациялық жұмысы бойынша

Сайлаубек Айдидар

7М05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы

Тақырып: «Халькогенидтердің синтезі және олардың құрылымдық және газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу»

Магистрант Сайлаубек Айдидардың «Халькогенидтердің синтезі және олардың құрылымдық және газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу» тақырыбындағы магистрлік диссертациялық жұмысы MXene және WS₂ екі өлшемді нанокұрылымды материалдарын негізге ала отырып, жоғары тиімді сенсорлық жүйелер құруға арналған өзекті ғылыми зерттеулерді қамтиды.

MXene және WS₂ материалдары жоғары беткі белсенділігі мен электрондық қасиеттерінің арқасында газ сенсорларында тиімді қолданылатын перспективалы екі өлшемді нанокұрылымды материалдар болып табылады.

Зерттеу барысында WS₂ және MXene/WS₂ гибриді материалдары синтезделіп, олардың морфологиясы, фазалық құрамы, химиялық күйі мен газға сезімталдығы кешенді түрде зерттелген. СЭМ, РФС және рентгендік талдау әдістері арқылы алынған нәтижелер материалдардың құрылымдық тұрақтылығы мен белсенділігін көрсетті.

WS₂ материалының бетінде өтетін тотығу және NH₃ молекулаларымен әрекеттесу процестері тығыздық функционалы теориясы (ТФТ) арқылы модельденіп, WSO фазасының түзілуі және аммиакқа селективті адсорбция мүмкіндігі теориялық тұрғыда дәлелденді. MXene/WS₂ гибридінің жоғары сезімталдығы мен селективтілігі де тәжірибелік және есептік деректермен нақтыланған.

Жұмыстың нәтижелері "Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі ұсынған ғылыми басылымдар тізімі" журналында жарияланып, халықаралық конференцияларда баяндалды. Магистрант шетелдік және отандық тағылымдамалардан өтіп, зерттеу жұмысын жоғары деңгейде орындағанын көрсетті.

Жұмысты 80 % деп бағалай отырып, магистрант Сайлаубек Айдидар 7М05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы бойынша магистр академиялық дәрежесін алуға толық лайық деп есептеймін.

Ғылыми жетекші
PhD. аға оқытушы
 Шонғалова А.Қ.
«30» 05 2025 ж



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

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

Автор: Сайлаубек Айдидар

Тақырыбы: Халькогенидтердің синтезі және олардың құрылымдық және газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу

Жетекшісі: Шонғалова А.Қ.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 0,2

2-ұқсастық коэффициенті (5): 0

Дәйексөз (35): 0.1

Әріптерді ауыстыру: 26

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 30

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

26.05.2025



Кафедра меңгерушісі

Какимов У.К.

РЕЦЕНЗИЯ

магистрлік диссертациялық жұмысы бойынша

Сайлаубек Айдидар

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы

Тақырып бойынша: «Халькогенидтердің синтезі және олардың құрылымдық және газ сезімталдық қасиеттерін зерттеу»

Орындалды:

а) Графикалық бөлім 18 парақтарда

б) түсіндірме жазба 62 беттерінде

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Ұсынылған магистрлік диссертациялық жұмыс вольфрам дисульфиді (WS_2) және $Ti_3C_2(OH)_2$ MXene негізіндегі гибрид материалдарын құрылымдық және газсезгіш қасиеттерін зерттеуге арналған. WS_2 материалының кең тыйым салынған аймағы (~2,1 эВ), жоғары фотолуминесценциясы, табиғи n-типті жартылай өткізгіштігі және жоғары заряд тасымалдағыш қозғалғыштығы секілді қасиеттері сенсорлық құрылғылар үшін перспективті материалға айналдырады. Жұмыста WS_2 -нің төмен өткізгіштігі және баяу жауап беру уақыты секілді шектеулерін жеңу мақсатында жоғары өткізгіштікке ие $Ti_3C_2(OH)_2$ MXene материалы негізінде WS_2 /MXene гибриді жасалып, зерттелінді. MXene материалдарының функционалдық топтарға бай беткі құрылымы мен өткізгіштігі WS_2 -мен бірге қолданылғанда сенсорлық сипаттамаларды жақсартуға мүмкіндік беретіні көрсетілді.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы – WS_2 және оның модификацияланған түрлерінің (WSO) бетінде газ адсорбциясын, сондай-ақ WS_2 мен MXene арасындағы интерфейстің түзілуін кванттық-химиялық модельдеу нәтижелері алғаш рет алынды. Нәтижелер гибридтің аммиакқа жоғары селективтілік танытатынын және MXene-нің функционалды топтарының интерфейстік өзара әрекетке әсерін көрсетті.

Жұмысты бағалау

Магистранттың диссертациялық жұмысы мазмұны жағынан толық, құрылымы жағынан жүйелі орындалған. WS_2 және MXene негізіндегі гибрид материалдардың сенсорлық қасиеттерін тығыздық функционалы теориясы арқылы жан-жақты зерттеп, олардың газсезгіштік сипаттамаларын молекулалық деңгейде түсіндірді. Жұмыста теориялық есептеулер мен практикалық нәтижелерді ұштастырып, алынған деректердің сенімділігін және олардың газсезгіш сенсорлық құрылғыларда қолдану мүмкіндігін дәлелдей білді.

Жұмысты 90% деп бағалай отырып, магистрант Сайлаубек Айдидар 7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» білім беру бағдарламасы бойынша магистр академиялық дәрежесін алуға толық лайық деп есептеймін.

Рецезент

Нанобиотехнология

зерт.менгерушісі, PhD

Досжанов Е.О.

«29» 05 2023 ж

АНДАТПА

Магистрлік диссертация 62 беттен тұрады, 18 сурет, 2 кесте және 52 әдебиет көзін қамтиды. Жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен, қорытындыдан және қосымшалардан тұрады. Диссертация вольфрам дисульфиді (WS_2) негізіндегі халькогенидті наноматериалдарды синтездеу, $WS_2/MXene$ гибрид құрылымдарын жасау және олардың құрылымдық әрі газға сезімталдық қасиеттерін зерттеуге арналған.

Зерттеудің өзектілігі — бөлме температурасында жұмыс істей алатын, жоғары селективтілік пен сезімталдыққа ие сенсорлық құрылғыларға арналған жаңа функционалды материалдарды әзірлеу қажеттілігінде. Екіөлшемді өтпелі металл дихалькогенидтерінің өкілі ретінде WS_2 өзінің қабатты құрылымы, жоғары оптикалық және каталитикалық қасиеттері арқылы қызығушылық тудырады. Алайда оның төмен өткізгіштігі мен газға сезімталдығы шектеулі болғандықтан, оны $MXene$ секілді жоғары өткізгіш материалмен гибридтеу маңызды мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты — WS_2 және $WS_2/MXene$ гибридтерін синтездеп, олардың құрылымдық және газсезгіш қасиеттерін зерттеу. Зерттеу барысында сканирлеуші электронды микроскопия, энергия-дисперсиялық талдау, рентгендік дифракция, раман спектроскопиясы және тығыздық функционал теориясы қолданылды.

Зерттеу нысаны ретінде WS_2 және $WS_2/MXene$ гибридті наноматериалдары және олардың NH_3 , NO_2 , CO , H_2O секілді газ молекулаларымен әрекеттесуі қарастырылды. Газға сезімталдық қасиеттері адсорбциялық энергиялар мен электрондық құрылымдағы өзгерістер негізінде бағаланды.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы — WS_2 мен $MXene$ негізіндегі гибрид құрылымдарды жоғары сезімтал сенсор ретінде қолдануға болатынын дәлелдеуінде. Синтезделген материалдардың жоғары өткізгіштікке және аммиакқа ерекше селективтілікке ие екені көрсетілді, бұл оларды нақты орта жағдайында қолдануға мүмкіндік береді.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы — WS_2 бетінің оксидтелген түріндегі (WSO) газ адсорбциясын теориялық модельдеу алғаш рет жүргізілді және $WS_2/MXene$ интерфейсінің электрондық қасиеттерге әсері зерттелді. Нәтижелер көрсеткендей, $MXene$ материалы интерфейстік әрекет арқылы сезімталдықты арттырады және беттік күйді өзгертеді.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из 62 страниц, включает 18 рисунков, 2 таблицы и 52 источников литературы. Работа структурирована во введение, три главы, заключение и приложения. Диссертация посвящена синтезу халькогенидных наноматериалов на основе вольфрам дисульфида (WS_2), созданию гибридных структур $WS_2/MXene$, а также исследованию их структурных и газочувствительных характеристик.

Актуальность исследования обусловлена потребностью в разработке новых функциональных материалов для сенсорных устройств, работающих при комнатной температуре и обладающих высокой селективностью и чувствительностью. WS_2 , как представитель двумерных дихалькогенидов переходных металлов, привлекает внимание благодаря своей слоистой структуре, высоким оптическим и каталитическим свойствам. Однако его недостаточная проводимость и сравнительно низкая чувствительность к газам требуют модификации, в частности путем создания гетероструктур с высокопроводящими материалами, такими как $MXene$.

Целью настоящей работы является синтез и всестороннее исследование структурных и сенсорных свойств чистого WS_2 и гибридов $WS_2/MXene$. Для этого использовались экспериментальные методы — сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ (EDS), рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, а также теоретическое моделирование с применением теории функционала плотности.

В качестве объекта исследования рассматривались наноструктурированные материалы WS_2 и гибридные структуры $WS_2/MXene$, а также их взаимодействие с типичными газовыми молекулами — NH_3 , NO_2 , CO , H_2O . Газочувствительные свойства анализировались на основе адсорбционных энергий и изменений в электронной структуре.

Практическая значимость работы заключается в демонстрации возможностей гибридных структур на основе WS_2 и $MXene$ для применения в сенсорах нового поколения. Результаты показывают, что синтезированные материалы обладают улучшенной проводимостью и высокой селективностью к аммиаку. Это открывает перспективы для создания энергоэффективных и чувствительных сенсорных устройств, способных работать в реальных условиях окружающей среды.

Научная новизна диссертации заключается в том, что впервые проведено теоретическое моделирование газовой адсорбции на оксидированной поверхности WS_2 (WSO) и изучено влияние интерфейса $WS_2/MXene$ на электронные свойства гибридных структур. Установлено, что $MXene$ способствует улучшению чувствительности за счет межфазных взаимодействий и модификации поверхностных состояний.

ABSTRACT

The master's thesis comprises 62 pages and includes 18 figures, 2 tables, and 52 references. The work consists of an introduction, three main chapters, a conclusion, and appendices. This research focuses on the synthesis of tungsten disulfide (WS_2)-based chalcogenide nanomaterials, the fabrication of WS_2/MXene hybrid structures, and the investigation of their structural and gas-sensitive properties.

The relevance of the study lies in the development of novel functional materials for gas sensors operating at room temperature with enhanced selectivity and sensitivity. WS_2 , as a representative of two-dimensional transition metal dichalcogenides, demonstrates promising optical and catalytic behavior due to its layered structure. However, its low conductivity and moderate gas sensitivity require modification, which can be achieved through hybridization with highly conductive materials like MXene.

The main objective of this work is to synthesize and investigate the structural and gas-sensing characteristics of WS_2 and WS_2/MXene hybrid materials. The study employed scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and density functional theory (DFT) modeling.

The objects of research were nanostructured WS_2 and WS_2/MXene hybrids and their interaction with gas molecules such as NH_3 , NO_2 , CO , and H_2O . Gas sensitivity was assessed through adsorption energies and changes in the electronic structure.

The practical significance of the thesis lies in demonstrating the potential of WS_2/MXene hybrids for the development of next-generation gas sensors. The synthesized materials showed improved conductivity and high selectivity toward ammonia, making them suitable for real-world environmental applications.

The novelty of the study is that for the first time, DFT modeling of gas adsorption on the oxidized WS_2 surface (WSO) was performed, and the effect of the WS_2/MXene interface on electronic properties was evaluated. It was found that MXene enhances sensitivity through interfacial interaction and modification of surface states.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1 Өтпелі металл дихалькогенидтері жөніндегі жалпы шолу	11
1.2 WS_2 материалының құрылымдық ерекшеліктері және кристалдық құрылымының олардың қасиеттеріне әсері	15
1.3 WS_2 материалын түрлі құрылғыларда қолдану	18
1.4 WS_2 материалының газға сезімталдығы	20
1.5 WS_2 синтездеу әдістері.....	25
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ.....	28
2.1 Қолданылған зерттеу әдістері.....	28
2.2 Үлгілерді алу әдісі	29
3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ	34
3.1 WS_2 -нің морфологиясы мен кристаллдық құрылымы	34
3.2 WS_2 мен $MXene$ кристаллдық құрылымы	38
3.3 $MXene/WS_2$ кристаллдық құрылымы мен морфологиясы.....	39
3.4 Адсорбцияның негізіндегі WS_2 - н электрондық құрылымына әсерін есептеу және теориялық сипаттамасы.....	46
ҚОРЫТЫНДЫ	50
АНЫҚТАМАЛАР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	52
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	53
ҚОСЫМША	57
<i>А қосымшасы</i> – Мақала.....	57
<i>Б қосымшасы</i> – Конференция тезисі	58
<i>В қосымшасы</i> – Конференция сертификаты.....	59
<i>Г қосымшасы</i> – Шетелдік тағылымдама сертификаты.....	60
<i>Ғ қосымшасы</i> – Отандық тағылымдама сертификаты.....	61
<i>Д қосымшасы</i> – Scopus сертификат	62

КІРІСПЕ

Өтпелі металдардың дихалькогенидтері (ӨМД) қазіргі таңда материалтану саласында ерекше назар аударылып отырған маңызды материалдар қатарына жатады. Бұл материалдардың екіөлшемді (2D) табиғаты олардың бірқатар ерекше қасиеттеріне, атап айтқанда жоғары өткізгіштік, оптикалық белсенділік, және химиялық тұрақтылыққа ие болуына ықпал етеді. Осылайша, 2D ӨМД, оның ішінде вольфрам дисульфиді (WS_2), қазіргі заманғы электроника, оптоэлектроника, және сенсорика салаларында кеңінен қолданыс табуда. Бұл материалдар көптеген функционалды құрылғыларда қолдануға ыңғайлы, өйткені олар электрлік, оптикалық, пьезоэлектрлік және магниттік қасиеттерінің кең ауқымын көрсетеді.

Бір қабатты WS_2 моноқабаттарында тікелей өткізу қабілеті бар ($\sim 2,1$ эВ), бұл оны фотолюминесценция мен жарық шығару үшін тиімді етеді. Сонымен қатар, WS_2 табиғи түрде n-типті жартылай өткізгіш болып табылады, бұл оны газ сенсорлары және транзисторлар сияқты электрондық құрылғылар үшін өте қолайлы етеді.

Алайда, WS_2 материалының бірқатар кемшіліктері бар, соның ішінде төмен өткізгіштік және баяу жауап беру уақыты. Осы шектеулерді шешу үшін, қазіргі уақытта зерттеулер WS_2 мен басқа материалдардың, мысалы, $Ti_3C_2(OH)_2$ MXene, комбинациясын жасауға бағытталған. MXene – жоғары өткізгіштігімен танымал 2D материал болып табылады, және оның WS_2 -пен комбинациясы гибридтердің қасиеттерін айтарлықтай жақсартуға мүмкіндік береді.

Бұл зерттеу жұмысы WS_2 және MXene негізіндегі гибридтердің газ адсорбциясы мен құрылымдық қасиеттерін зерттеу мақсатында жүргізілді. Зерттеудің негізгі мақсаты – WS_2 және оның $Ti_3C_2(OH)_2$ MXene қосымшасымен жасалған гибридтердің газ адсорбциясын жақсарту және олардың құрылымдық сипаттамаларын теориялық модельдер мен эксперименттік әдістер арқылы зерттеу. Бұл зерттеу жаңа буындағы сенсорлық құрылғыларды әзірлеуге ықпал етуі мүмкін, олардың сезімталдығы мен селективтілігін арттыруға және газдарды бөлме температурасында тиімді анықтауға мүмкіндік береді.

Зерттеу жұмысының нәтижелері газ сенсорларын жасау үшін WS_2 мен MXene материалдарын қолданудың жоғары тиімділігін көрсетеді, сондай-ақ олардың құрылымдық ерекшеліктерінің осы материалдардың функционалдық қасиеттеріне әсерін терең түсінуге мүмкіндік береді.

Зерттеу нысаны: бұл вольфрам дисульфиді (WS_2) және MXene/ WS_2 гибриді, олардың құрылымдық және газсезгіш қасиеттері. Бұл материалдар газ адсорбциясын және электрондық құрылымның өзгерістерін зерттеу арқылы жоғары сезімталдығы бар сенсорлық құрылғыларды жасау мақсатында қолданылды.

Жұмыстың өзектілігі: Өтпелі металдардың дихалькогенидтері – соның ішінде WS_2 – қазіргі таңда электроника, оптоэлектроника және сенсорика

сияқты әртүрлі салаларда кеңінен қолданылатын перспективті екіөлшемді материалдар қатарына жатады. Олар электрлік, оптикалық, пьезоэлектрлік және магниттік қасиеттерінің арқасында көптеген функционалды құрылғыларда қолданыс табады.

WS₂ материалын ерекше маңызды ететін бір бағыт — бұл газсезгіш сенсорлар. Себебі оның беткі қабаты үлкен, ал құрылымы қабатты, сондықтан ол газ молекулаларын жақсы адсорбциялайды. WS₂ қабатында газ молекулаларының адсорбциялануы нәтижесінде транзистор арқылы заряд тасымалы қалай өзгередінін көруге болады. NH₃, NO₂ сияқты газдар электрондарды қабылдап немесе беріп, WS₂ - нің электрөткізгіштігіне әсер етеді.

Алайда WS₂-нің өзіндік шектеулері бар — мысалы, баяу жауап беру уақыты немесе салыстырмалы түрде төмен өткізгіштік. Осыны шешу үшін менің жұмысымда WS₂-ні жоғары өткізгіштігімен танымал MXene материалымен біріктіріп, гетероқұрылым жасалды.

Бұл зерттеу жұмысы сенсорлардың сезімталдығын, селективтілігін және жұмыс тұрақтылығын арттыруға бағытталған және бөлме температурасында тиімді жұмыс істей алатын жаңа буындағы сенсорлық құрылғыларды жасауға үлес қоса алады.

Жұмыстың мақсаты: Бұл жұмыстың мақсаты – вольфрам дисульфидін (WS₂) және оның Ti₃C₂(OH)₂ MXene негізіндегі гибридин синтездеп, олардың құрылымдық және газсезгіш қасиеттерін теориялық модельдеу арқылы зерттеу болып табылады.

Жаңашалығы: WS₂ және оның модификацияланған түрлерінің (WSO) бетінде газ адсорбциясын, сондай-ақ WS₂ мен MXene арасындағы интерфейстің түзілуін кванттық-химиялық модельдеу нәтижелері алғаш рет алынды. Нәтижелер гибридин аммиакқа жоғары селективтілік танытатынын және MXene-нің функционалды топтарының интерфейстік өзара әрекетке әсерін көрсетті.

Жұмыстың міндеті:

1. Материалдарды синтездеу. Гидротермиялық әдіс арқылы цистеин (C₃H₇NO₂S) прекурсоры негізінде наноқұрылымды WS₂ материалын алу. Сонымен қатар, алынған WS₂ негізінде Ti₃C₂(OH)₂ MXene қосып, WS₂/MXene гибридин синтездеу.
2. Құрылымдық сипаттама жүргізу. Алынған материалдарды рентгендік дифракция, электрондық микроскопия, спектроскопиялық әдістер көмегімен зерттеп, олардың фазалық құрамы мен морфологиясын анықтау.
3. Газ адсорбциясын модельдеу. WS₂ және оның оксидтелген беті (WSO), сондай-ақ WS₂/MXene гибридин бетінде түрлі газдардың (NH₃, NO₂, CO, H₂O және т.б.) адсорбциясын кванттық-химиялық әдістермен соның ішінде тығыздық функционал теориясын (ТФТ) зерттеу. Энергия және электрондық құрылым өзгерістері арқылы материалдың газсезгіштігін болжау.

Диссертациялық жұмыс BR21881954 жобасы аясында жүзеге асырылды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Өтпелі металл дихалькогенидтері жөніндегі жалпы шолу

Екіөлшемді (2D) өтпелі металл дихалькогенидтері (ӨМДс) — жалпы формуласы MX_2 болатын қабатты материалдардың кең класы болып табылады. Мұндағы М — IV–VI топтарының өтпелі металы, ал X — халькоген элементі (күкірт, селен немесе теллур) (сур. 1.1) [1]. ӨМД бір қабатында металл атомдарының жазықтығы екі халькоген атомдарынан тұратын жазықтықтың арасына орналасып, үш атом қалыңдығындағы X-M-X құрылымын түзеді. Бұл қабаттар бір-біріне әлсіз Ван-дер-Ваальс күштерімен байланысып, материалды жұқа қабаттарға оңай бөліп алуға мүмкіндік береді. 1969 жылы Уилсон мен Йофф шамамен 60 түрлі ӨМД қосылыстарын жіктеп, олардың үштен екісінен астамы қабатты құрылым түзіп, наномөлшерлі қабаттарға дейін эксфолиацияланатынын атап өтті [2]. Қабатты ӨМД-лердің классикалық мысалдарына табиғи түрде молибденит және тунгстенит минералдары ретінде кездесетін MoS_2 (молибден дисульфиді) мен WS_2 (вольфрам дисульфиді) жатады.

MX_2
M = TRANSITION METAL
X = CHALCOGEN

H																	He
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

1.1 сурет— Өтпелі металл дихалькогенидтерінің құрылуы мүмкін элементтерін көрсететін периодтық жүй: көк түспен қоршалған — өтпелі металдар (M), қызыл түспен қоршалған — халькогендер (X) [1]

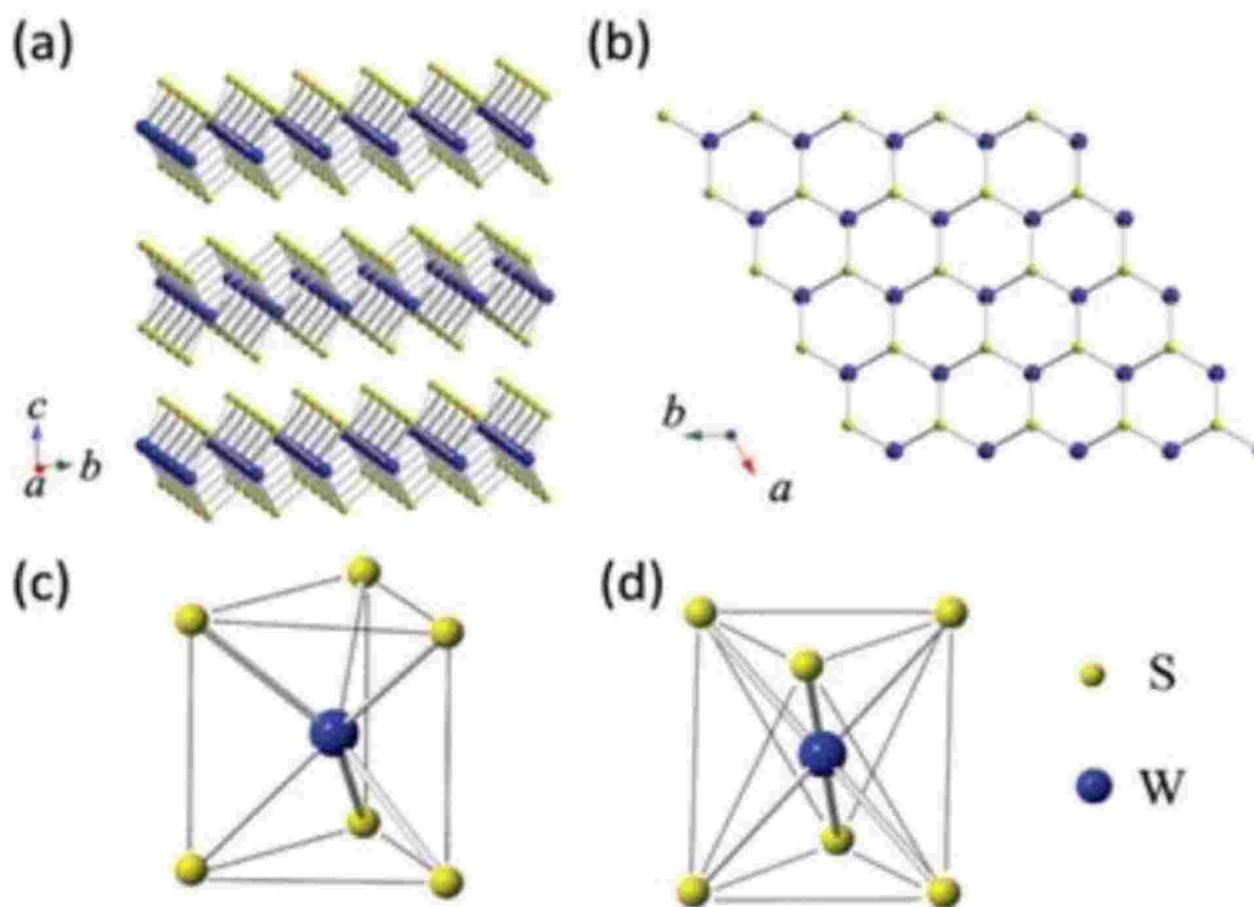
Қабатты ӨМД қосылыстары электрлік қасиеттердің кең ауқымын көрсетеді: олар окшаулағыштан бастап металға дейінгі аралықта болуы мүмкін. Жалпы алғанда, IV–VI топтарының қосылыстары (мысалы, HfS_2 , MoS_2 , WS_2) жартылай өткізгіш немесе окшаулағыш қасиетке ие, ал кейінгі топтағы (VIII–X) өтпелі металл ӨМД-лері көбінесе қабатты емес құрылымда кристалданады және металлдық қасиет көрсетеді. Мысалы, HfS_2 окшаулағыш болса, MoS_2 мен WS_2 жартылай өткізгіш, ал NbSe_2 және VSe_2 металдық немесе асқынөткізгіш қасиеттер көрсетеді. Бұл әртүрлілік олардың кристалдық фазалық үйлесімдерінің ерекшелігімен байланысты: көпшілік ӨМД

қосылыстары 2H фазасы (гексагональды, үшбұрышты призмалық үйлесім) немесе 1T фазасы (тетрагональды, октаэдрлік үйлесім) тәрізді бірнеше полиморфты түрде болуы мүмкін. Әдетте 2H фазасы жартылай өткізгіштік қасиетке, ал 1T (және бұрмаланған 1T') фазасы металлдық қасиетке ие. Демек, металл атомын өзгерту немесе фаза түрлендіру арқылы ӨМД материалдарының электрлік қасиеттерін оқшаулағыштан металға дейін басқаруға болады [2,3].

2004 жылы графеннің жеке қабатының бөлініп алынуынан кейін 2D материалдарына, соның ішінде ӨМД мономолекулаларына деген қызығушылық күрт артты [3]. Графеннен айырмашылығы — ол жартылай металл әрі тыйым салынған аймағы жоқ материал — ӨМД моноқабаттарында көрінетін жарық аймағында орналасқан едәуір кең тыйым салынған аймақ болады, бұл оларды наноэлектроника мен оптоэлектроникада қолдануға мүмкіндік береді [3]. Көпшілік VI топ ӨМД-лерінің (MoS_2 , WS_2) көлемді күйіндегі тыйым салынған аймағы жанама (indirect, $\sim 1\text{--}1.3$ эВ), ал моноқабат күйінде ол тікелей (direct) аймаққа ($\sim 1.8\text{--}2.1$ эВ) ауысады, бұл фотолюминесценцияны айтарлықтай күшейтеді [4,5]. Мысалы, WS_2 көлемдік күйінде жанама-гар жартылай өткізгіш ($1.2\text{--}1.35$ эВ), ал моноқабат күйінде тікелей-гар ($\sim 2.0\text{--}2.1$ эВ) болып табылады [6]. MoS_2 үшін де осы үрдіс тән: көлемді күйінде ~ 1.2 эВ, ал моноқабат күйінде $\sim 1.8\text{--}1.9$ эВ [4]. Бұл кванттық шектеу эффекті қабатаралық байланыстардың болмауымен және электронды құрылымның өзгеруімен түсіндіріледі. Сонымен қатар, WS_2 моноқабатының фотолюминесценция кванттық шығымдылығы MoS_2 -мен салыстырғанда шамамен 20 есе жоғары екендігі атап көрсетілген. Жалпы, 2D ӨМД материалдары кванттық шектеу мен төмен диэлектрлік экрандалу әсеріне байланысты күшті экситондық эффектілерге ие, бұл олардың экситон байланыс энергияларын жүздеген мэВ шамасына дейін жеткізеді [7].

Барлық ӨМД моноқабаттарының құрылымы ұқсас гексагональды торға негізделген. Әрбір металл атомы алты халькоген атомымен үшбұрышты призмалық (2H) немесе октаэдрлік (1T) геометрияда үйлеседі (сурет 1.2 қараңыз) [8]. MoS_2 және WS_2 -нің тұрақты 2H фазасында металл атомы үшбұрышты призмалық орталықта орналасып, торға D_{3h} симметриясын береді және бірлік ұяшықта екі X–M–X қабаты болады [8]. Жазықтық ішіндегі тор тұрақтылары WS_2 үшін шамамен 0.315 нм, ал MoS_2 үшін 0.316 нм, бұл олардың катиондық радиустарының ұқсастығын көрсетеді [8]. Бір қабаттың қалыңдығы (X–M–X аралығы) VI топтағы дихалькогенидтер үшін шамамен 0.65–0.70 нм [4,5]. 2H фазасындағы қабаттар АВА тәртібімен жинақталады, мұнда әр екінші қабат бір-біріне сәйкестеніп орналасады [4,5]. Ал 1T фазасы (көбіне литий интеркаляциясы немесе плазмалық өңдеу арқылы алынатын метастабильді фаза) октаэдрлік үйлесімділікке ие және көбіне металлдық қасиет көрсетеді [1]. $2H \leftrightarrow 1T$ фазалық түрлендіру мүмкіндігі (мысалы, литий интеркаляциясы, электрондық допинг немесе плазмалық өңдеу арқылы) ӨМД материалдарының электрлік және химиялық қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді [3].

Қорытындылай келе, 2D ӨМД материалдары — әртүрлі химиялық құрамы бар, қабатты құрылымы, берік жазықтық ішілік коваленттік байланыстары және әлсіз қабатаралық өзара әрекеттесулері бар жартылай өткізгіштер мен металдардың тобы. Олардың ерекше құрылымы ӨМД қабаттарын оңай эксфолиациялауға және моноқабат деңгейінде айқын кванттық шектеу эффектісін бақылауға мүмкіндік береді. Бұл қасиеттер ӨМД материалдарын іргелі ғылым мен қолданбалы технологиялар үшін өте маңызды етеді. Келесі бөлімде вольфрам дисульфиді (WS_2) материалының ерекшеліктері, құрылымдық-физика-химиялық сипаттамалары және әсіресе газды сезімталдықтағы қолдану мүмкіндіктері қарастырылады.



1.2 сурет – WS_2 кристалдық құрылымы. а) Қабатты құрылымның схемалық көрінісі. б) с осінен схемалық көрініс. в) Тригональды призмалық құрылымның бірлік ұяшығы. г) Октаэдрлік құрылымның бірлік ұяшығы [8]

WS_2 материалын ӨМД қатарына кіретін қосылыстардан ерекшелендіретін қасиеттері. Вольфрам дисульфиді (WS_2) – өтпелі металл дихалькогенидтері тобына кіретін ерекше материалдардың бірі болып саналады. Ол өзінің бірқатар ерекше қасиеттері арқылы MoS_2 , $MoSe_2$ және WSe_2 сияқты өзге ӨМД қосылыстарынан ерекшеленеді [9].

Біріншіден, WS_2 моноқабатының ішкі тыйым салынған аймағы (bandgap) салыстырмалы түрде үлкен – шамамен 2.1 эВ (тікелей тыйым салынған аймақ), бұл MoS_2 моноқабатындағы мәннен (~1.8–1.9 эВ) сәл жоғары. Сондықтан WS_2 моноқабаты көрінетін жарық диапазонында (590–620 нм) жарықты тиімді шығара алады және MoS_2 -ге қарағанда фотолюминесценция интенсивтілігі анағұрлым жоғары [7]. WS_2 фотолюминесценциясының жоғары болуын оның күшті спин–орбиталық байланысымен байланыстыруға болады: вольфрам атомының үлкен атомдық нөмірі валенттік зонаның спин–орбиталық ыдырауына (Δ_v) себеп болады, бұл мән шамамен 0.4 эВ-қа жетеді (MoS_2 -де бұл ~0.15 эВ шамасында) [10]. Соның нәтижесінде, WS_2 оптикалық спектрінде А және В экситондық өтулер жақсы бөлінген (~0.4 эВ), ал MoS_2 -де бұл айырмашылық әлдеқайда кіші. WS_2 -дегі бұл күшті спин–орбиталық әсер тек оптикалық спектрге ғана емес, сондай-ақ спин мен вәллиге тәуелді құбылыстарға да ықпал етеді. Мысалы, WS_2 моноқабатындағы үлкен спин–орбиталық ыдырау дөңгелек поляризацияланған жарықпен қоздырылған кезде тұрақты вәлли поляризацияны тудырады. Басқаша айтқанда, WS_2 -нің ауыр атомдық массасы оны жеңілірек ӨМД материалдарымен салыстырғанда спин–орбиталь байланысында басым етеді. Бұл WS_2 -ні вәллитроника және спинтроника салаларында (мысалы, К және К' вәлли заряд тасымалдаушыларын басқару) аса перспективалы материал етеді [7].

WS_2 -нің тағы бір ерекшелігі – оның заряд тасымалдаушылардың динамикасы. WS_2 -де заряд тасымалдаушылардың тиімді массасы салыстырмалы түрде төмен, бұл қолайлы жағдайда жоғары жылдамдықтағы қозғалғыштыққа (mobility) алып келуі мүмкін. Зерттеулер WS_2 моноқабатындағы электронның тиімді массасы MoS_2 -ге қарағанда аз екенін көрсетеді, бұл WS_2 негізіндегі транзисторларда жоғары электрон қозғалғыштығын болжауға және кейбір жағдайда дәлелдеуге мүмкіндік береді [5].

Алғашқы транзисторлық зерттеулерде субстрат және электродпен байланыс проблемалары болғанымен, соңғы жұмыстарда WS_2 моноқабаттарында бөлме температурасында ~33 $cm^2/V \cdot s$ қозғалғыштыққа қол жеткізілген – бұл MoS_2 құрылғыларымен салыстырғанда шамамен 1.5 есе артық көрсеткіш. Мұндай жетістіктер WS_2 -нің төмен электрон тиімді массасы мен қолайлы зоналық құрылымымен түсіндіріледі [11]. Бұған қоса, WS_2 табиғи түрде n-типті жартылай өткізгіш болып табылады – яғни ол жиі түрде еріксіз (unintentional) электрондық легірілеумен (мысалы, $10^{14} cm^{-3}$ деңгейінде) сипатталады. Бұл, әсіресе, n-каналды транзисторлар мен газ сенсорлары сияқты құрылғылар үшін өте қолайлы. MoS_2 , керісінше, өндіріс әдісіне қарай кейде p-типті болуы мүмкін, ал WS_2 n-типті сипаттама көрсететіндігімен ерекшеленеді [11].

Физикалық тұрғыдан WS_2 – берік әрі химиялық тұрақты материал. Вольфрамның жоғары балқу температурасы мен берік ковалентті W–S байланыстары WS_2 -ге жоғары термиялық және химиялық тұрақтылық береді. WS_2 көлемді күйде ауада 500 °C-тан жоғары температурада да тұрақты болады

және тек өте жоғары температурада ғана WO_3 түзіп тотыға бастайды. Бұл қасиеттер MoS_2 -мен салыстырмалы, дегенмен WS_2 -нің электрон тығыздығы жоғары болғандықтан, кейбір орталарда химиялық тұрғыдан аз реактивті болуы мүмкін [6,12]. WS_2 -нің бұл тұрақтылығы қатты майлаушы ретінде қолданылуында көрініс табады. MoS_2 секілді, WS_2 де қабатаралық сырғанаудың оңай болуына байланысты үйкеліс коэффициенті өте төмен (~ 0.03) болып, қатты қысым мен температураға төтеп бере алатын құрғақ майлаушы жабындар түзеді. WS_2 негізіндегі майлаушы жабындар аэрокосмостық және өнеркәсіптік салаларда кеңінен қолданылады және кей жағдайда жоғары температурада MoS_2 -ден де асып түседі [6].

Тағы бір ерекше ерекшелік – WS_2 -нің фуллерен тәрізді бейорганикалық құрылымдар мен нанотүтікшелер түзе алуы. WS_2 (және MoS_2) алғаш болып көміртек фуллерендеріне ұқсас жабық құрылымды нанокұрылымдар түзе алатыны анықталған материалдардың бірі болды. 1992 жылы Тенне және әріптестері көпқабатты WS_2 нанотүтікшелерін сипаттап, бұл материалды көміртек нанотүтікшелерінің бейорганикалық аналогы ретінде ұсынған [13].

Мұндай WS_2 нанотүтікшелері мен сфералық бөлшектері WO_3 -ті сульфидтеу немесе басқа әдістермен синтезделіп, жоғары механикалық беріктік пен серпімділік көрсетеді. WS_2 -нің бұл қабілеті оның қабатты құрылымы мен дефектілер енгізу арқылы пайда болатын иілу энергиясының төмендігімен түсіндіріледі. MoS_2 де нанотүтікшелер түзе алады, бірақ WS_2 -нің нанотүтікшелері жиі оңай синтезделіп, жаппай өндіріс үшін жарамды. WS_2 нанотүтікшелерінің ашылуы 2D материалдар саласындағы көптеген жетістіктерден бұрын тіркеліп, бұл материалдың тарихи маңыздылығын және өздігінен құрылым түзе алу қасиетін көрсетеді [8].

1.2 WS_2 материалының құрылымдық ерекшеліктері және кристалдық құрылымының олардың қасиеттеріне әсері

WS_2 материалының ең кең тараған нұсқасы 2H полиморфына жатады – бұл гексагональды тығыз орналасқан тор, онда W атомдары тригональды призмалық үйлесімде S атомдарымен байланысады (сур. 1.2). Әрбір W^{4+} атомы алты S^{2-} атомымен тригональды призмада байланысады. Жазықтық ішіндегі W–S байланысының ұзындығы шамамен 2,41 Å, ал S–W–S «сэндвичі» қалыңдығы $\approx 3,12$ Å (бір қабаттың c-тосы бойынша тор параметрі $\approx 6,17$ Å) [14]. 2H- WS_2 бірлік ұяшығында екі қабат ABA тәртібімен (екінші қабат 180° бұрылады) жинақталады, бұл бөлік үшін $\text{P6}_3/\text{mmc}$ кеңістік тобы симметриясын береді. Қабаттар әлсіз Ван-дер-Ваальс күштерімен (~ 20 meV/атом) байланысқандықтан, WS_2 жұқа қабаттарға оңай эксфолиацияланады [15]. Егер атомдар октаэдрлік үйлесімге орналастырылса, онда 1T фаза ($\bar{\text{P}}3\text{m1}$ кеңістік тобы) пайда болады; ол литий интеркаляциясы арқылы тұрақтандырылуы мүмкін, бірақ метастабильді күйде болып, жеңіл қыздыру кезінде 2H түріне қайта өзгереді. 2H фазасы жартылай өткізгіш, ал 1T фазасы металлдық немесе жартылай металлдық қасиетке ие болады [16].

Ақаулар мен стехиометрия. Шынайы WS_2 кристалдарында жиі кездесетін нүктелік ақаулардың бірі – күкірт вакансиялары (V_S). WS_{2-x} түріндегі ұсақ күкірт тапшылығы будан тұндыру әдісімен өсірілген пленкаларда да байқалады. Бұл вакансиялар электрон донорлары ретінде әрекет етіп, WS_2 -ні n-типті жартылай өткізгішке айналдырады. Сонымен қатар, V_S ақаулары жартылай өткізгіштің энергетикалық тесігіндегі ортаға енген бұрыштық күйдерді (mid-gap states) туындатып, оптикалық және химиялық қасиеттерге әсер етуі мүмкін: фотолюминесценцияны баяулатса, газ адсорбциясы мен катализ үшін белсенді орталық бола алады. Орташа V_S тығыздығы өткізгіштікті арттырып, құрылғының жұмысын жақсартса, ақаулар тым көп болса, заряд тасымалдаушыларды локализациялап, қозғалғыштықты төмендетеді. WS_2 құрамында сирек болса да W вакансиялары немесе интерстициалдық ақаулар пайда болуы ықтимал. Сонымен қатар, $W_{2x}Mo_{1-x}S_2$ қорытпаларын түзе отырып, материалдың тыйым салынған аймағын MoS_2 мен WS_2 арасындағы кез келген мәнге икемді түрде реттеуге болады [17]. WS_2 -ні Re немесе басқа металлдармен легирлеу p-типті тасымалдаушылар енгізу немесе фазалық тұрақтылықты өзгерту үшін қолданылады.

Қабат санына тәуелді қасиеттер. WS_2 және басқа TMD-лердің көпшілігінде қасиеттер қабат санына тікелей байланысты. Көлемдік күйдегі жанама тыйым салынған аймақ моноқабатта тікелей тыйым салынған аймаққа ауысады. Көлемдік WS_2 -де жұтылыстың шегерілуі әлсіз (~ 1.3 эВ) болса, 2.1 – 2.2 эВ аймағындағы экситондық шыңдар (K-нүктедегі тікелей өтулер) айтарлықтай көрінеді; моноқабатта A және B экситон шыңдары (~ 2.0 эВ және ~ 2.4 эВ) өте айқын, ал суб-тыйым-салынған-аймақ жұтылуы мүлде байқалмайды [7]. Фотолюминесценция (PL) көлемдік күйде әлсіз болса, моноқабатта тікелей-gap арқасында үлкен қарқынмен күшейеді – PL кванттық шығымдылығы көлемдік WS_2 -ге қарағанда бірнеше реттік жоғары. Қалыңдығы азайған сайын кванттық шектеу мен диэлектрлік экрандалудың төмендеуі экситон байлану энергияларының жоғарылауына және орташа допинг деңгейінде зарядталған экситондар (триондар) пайда болуына әкеледі. Ауа температурасында электронмен доптелген моноқабат WS_2 тұрақты триондарды қолдап, PL спектрінде анық ажыратылатын сызықтар береді [18].

Вибрациялық қасиеттері. WS_1 -нің раман спектрі де қабат санына сезімтал: көлемдік үлгілерде негізгі активті модалар – жазықтық ішіндегі E'_{2g} (~ 357 см⁻¹) және жазықтықтан тыс A_{1g} (~ 420 см⁻¹). Қабат саны азаятын сайын A_{1g} модасы жиілігі жоғарылайды (blue-shift), ал E'_{2g} модасы сәл төмендейді (red-shift). Моноқабатта $A_{1g} \approx 418$ см⁻¹, $E'_{2g} \approx 352$ см⁻¹ болғанда, олардың арасындағы айырмашылық ≈ 66 см⁻¹, қаты көп болғанда ≈ 63 см⁻¹ болады. Бұл өзгерістер қабатаралық өзара әрекеттесудің күшеюіне байланысты. Сонымен қатар, кейбір қабатты үлгілерде ~ 174 см⁻¹ аймағындағы бойлық акустикалық LA(M) модасы байқалады, бірақ моноқабатта ол жоғалады. Раман әдісі қабат санын және жинақталуын жылдам диагностикалауға мүмкіндік береді. WS_2 модалары MoS_1 -ге қарағанда бірнеше см⁻¹ жоғары жиілікте көрінеді, себебі W атомының массасы үлкен болып, күштік тұрақтыларға әсер етеді [10].

Электрондық аймақтық құрылым. 2H-WS₂ материалының электрондық аймақтық құрылымы моноқабаттар үшін валенттік аймақ максимумының К-нүктесінде, ал көлемдік күйде Г-нүктесінде орналасқанын көрсетеді (мұнда валенттік аймақтар дерлік бір деңгейде жатады) [10]. Кондуктивтік аймақтың минимумы моноқабатта К-нүктесінде, ал көлемдік WS₂-де Г–К бойында орналасады. Бұл айырмашылық көлемдік күйдегі жанама және моноқабаттағы тікелей тыйым салынған аймаққа ауысуын түсіндіреді.

К-нүктесінде орналасқан жоғарғы валенттік аймақтың спин-орбитальды бөлінуі шамамен 420 мэВ-ты құрайды, бұл екі спин күйінің (жоғарғы және төменгі) деградациясын жойып, А (төмен энергиялы) және В (жоғары энергиялы) экситондарын түзеді. Кондуктивтік аймақтағы спиндік бөліну де байқалады, теория бойынша ол шамамен 30 мэВ деп болжанады [7]. Нәтижесінде, моноқабатты WS₂ материалының жұтылу спектрінде екі айқын шың байқалады: А шыңы шамамен 620 нм, В шыңы шамамен 550 нм. Салыстыру үшін, MoS₂ материалында бұл бөліну әлдеқайда аз (~150 мэВ), сондықтан оның А және В шыңдары бір-біріне жақын (шамамен 670 нм және 610 нм) [7].

WS₂-дегі тиімді масса мәндері мынадай: электрондар үшін $m_e^* \approx 0,26\text{--}0,35 m_0$, ал тесіктер үшін $m_h^* \approx 0,36\text{--}0,40 m_0$ (мұндағы m_0 — бос электрон массасы). Бұл мәндер MoS₂-ге қарағанда аздап жеңіл, әсіресе электрондар үшін (MoS₂-де шамамен 0,35–0,4 m_0), бұл WS₂-де тасымалдаушылардың қозғалғыштығы жоғары болуы мүмкін деген болжамды растайды [5].

Көлемдік WS₂-де жанама тыйым салынған өтулер Г нүктесіндегі валенттік аймақтан К нүктесіне дейін созылады, олардың арасында шамамен 100 мэВ айырмашылық бар, ал жанама өтудің энергиясы шамамен 1,2–1,4 эВ құрайды [4]. Қысым немесе кернеу әсерінен бұл жанама тыйым салынған аймақ өзгеруі мүмкін; атап айтқанда, WS₂-нің тыйым салынған аймағы механикалық деформация арқылы біртіндеп реттеледі — бұл қасиет кернеу-инжинирингтік зерттеулерде кеңінен қолданылады [6]. Беттік және химиялық құрылым. WS₂-нің базальды (жазықтық) беті салыстырмалы түрде химиялық инертті, себебі бұл жазықтық күкірт атомдарынан құралған және ашық байланыстар жоқ. Алайда, шеткі аймақтарда (W немесе S атомдары толық үйлесімге түспеген кезде) химиялық белсенділік байқалады. Идеалды үшбұрышты призмалық үйлесімде бұл шеттер W-пен немесе S-пен шектелуі мүмкін және адсорбаттарға әртүрлі тартылысты көрсетеді.

WS₂ материалының табиғи Льюис қышқылдығы байқалады: W⁴⁺ ионы электрон жұптарын қабылдай алады. Сонымен қатар, беткі қабаттарда полисульфид тәрізді қосылыстар немесе тотық түрлері (мысалы, кездейсоқ пайда болған WO₃ немесе SO₄²⁻ топтары) қышқыл орталықтар түзе алады. Бұл орталықтар кейбір негіздік молекулалардың адсорбциясын күшейтуі мүмкін. Шын мәнінде, in situ зерттеулер WS₂ бетінде сульфат тәрізді (SO₄²⁻) топтардың бар екенін анықтап, олардың тотығу нәтижесінде пайда болатынын және Льюис қышқылдығына ықпал етіп, газды сезгіштік қасиеттеріне әсер ететінін көрсеткен [19]. WS₂ материалының беттік энергиясы өте жоғары, сондықтан

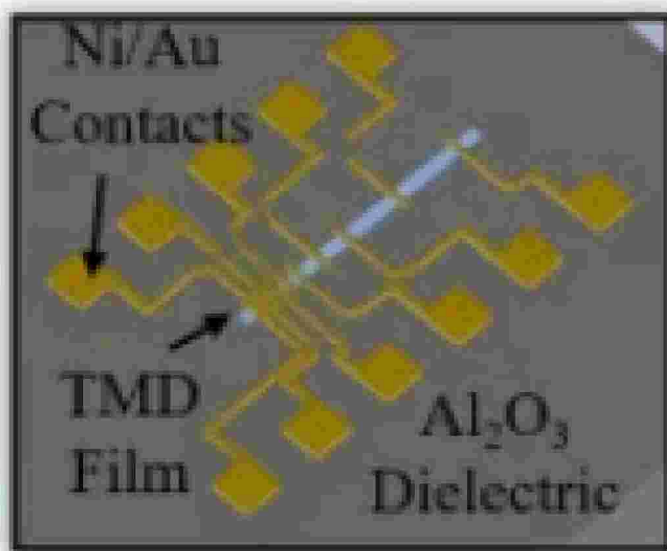
монокабатты үлгілер қоршаған ортадан молекулаларды оңай адсорбциялайды. Осы себепті, бастапқы таза WS_2 үлгілерін инертті атмосферада сақтау қажет, әйтпесе олардың беті тез «ластанады».

WS_2 құрылымы — атомдық торынан бастап, ақаулар мен қабатталу реттілігіне дейін — оның барлық қасиеттеріне негіз болады. 2H фазасындағы қабатты құрылым қалыңдыққа тәуелді тыйым салынған аймаққа ие жартылай өткізгіш материал түзеді. Ауыр вольфрам атомдары күшті спин–орбитальды байланысты қамтамасыз етіп, ерекше оптикалық өтулерге мүмкіндік береді [nature.com]. Ақаулар (әсіресе күкірт вакансиялары) материалды n-типті етіп легирлейді және катализ немесе сенсорика үшін пайдалы болуы мүмкін белсенді орталықтар түзеді. Алайда, олар контекстке байланысты зиянды (мысалы, бейсәуелелік рекомбинация) әсер де етуі мүмкін. Инертті базальды жазықтық пен белсенді шеттер арасындағы контраст WS_2 -нің химиялық қасиетінде шешуші рөл атқарады: шеттер — катализ бен газ адсорбциясына, ал базальды жазықтықтар — жоғары заряд тасымалдау қасиеттеріне жауап береді. Келесі бөлімде осы құрылымдық сипаттамалардың WS_2 -нің электроника, оптика, катализ және әсіресе сенсорлық құрылғылардағы практикалық қолдануларына қалай әсер ететінін қарастырамыз.

1.3 WS_2 материалын түрлі құрылғыларда қолдану

WS_2 материалының тиісті тыйым салынған аумағы, жоғары тұрақтылығы және жарықпен күшті өзара әрекеттесуі оны электроника, оптоэлектроника, сенсорика және катализ салаларында кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Бұл бөлімде негізгі қолдану бағыттары қарастырылады:

Электроника және транзисторларда. 2D-жартылайөткізгіш ретінде WS_2 өріс-эффекті транзисторлар (ӨЭТ) (сур.1.3) мен логикалық құрылғыларда кең зерттелуде. Механикалық эксфолиацияланған WS_2 қабыршақтарын қолданған алғашқы ӨЭТ құрылғылары тогы реттелетінін және $>10^6$ деңгейіндегі қосу/өшіру коэффициентін көрсетті, алайда қозғалғыштығы шамамен $10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ болды, бұл негізінен субстрат қоспалары мен контактылар шектеуінен [20]. Сапалы будан тұндыру арқылы алынған мономолекулалық қабаттар мен жетілдірілген контактыларды қолдану арқылы құрылғылардың сипаттамалары едәуір жақсарды. Молекулаярлы будан тұндыру әдісімен дайындалған мономолекулалық WS_2 негізіндегі 160 құрылғыны қамтыған зерттеуде электрон қозғалғыштығы $33 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ дейін жетті, бұл осы саладағы рекорд көрсеткіш болып табылады. Сонымен қатар, WS_2 транзисторлары төмен шекті кернеумен жұмыс істейді және материал қалыңдығы $\sim 0.7 \text{ нм}$ болғандықтан жоғары тогы тығыздығын тасымалдай алады, бұл басқару дәлдігін арттырып, қысқа арналы эффектілерді азайтады.



1.3 сурет – Электрондық сәулелік литография көмегімен анықталған ӨЭТ құрылымының схемалық көрінісі (сурет [20] әдебиеттен алынған)

WS₂ материалын күрделі схемаларға енгізу мүмкіндігі де зерттелді. Мысалы, WS₂ каналдары графен (контакт ретінде) және гексагональді бор нитриді (диэлектрик ретінде) тәрізді басқа 2D материалдармен біріктіріліп, икемді және мөлдір электроника құрылды. Сонымен қатар, WS₂ материалынан жасалған ӨЭТ құрылғылары 150 °C температурада және кернеу жүктемесі кезінде де жақсы жұмыс істей алады, ал MoS₂ бұл жағдайларда тез деградацияға ұшырауы мүмкін [19]. Сондай-ақ, WS₂ мемристорлар мен жады құрылғыларында қолданылуда, мысалы, WS₂/h-BN/графен қабатынан тұратын жады ұяшықтары арқылы [21].

Оптоэлектроника және фотоникада. WS₂ материалының тікелей тыйым саңылауы оны фотодетекторлар, жарық шығаратын құрылғылар мен лазерлер үшін жарамды етеді. Мономолекулалық WS₂ фотодетекторлары жоғары сезімталдық пен жылдам жауап уақытына ие. Мысалы, WS₂-ні плазмндық контактылармен немесе фотондық құрылымдармен біріктіру арқылы жарыққа жауап бергіштігі 10 A/W-тан жоғары құрылғылар жасалды. WS₂ материалының күшті фотолюминесценциясы, сонымен қатар дөңгелек поляризацияланған электролюминесценция құбылысы, оны шұңқырлық поляризацияны сақтайтын жарық көздерін жасау үшін тартымды етеді [22]. WS₂ сонымен қатар қанығатын жұтылу қасиетіне ие және бұл қасиет лазерлік импульстар генерациясында қолданылады. Оның сызықтық емес сыну көрсеткіші және жоғары гармоникалық генерация тиімділігі фотондық қосымшалар үшін зерттелуде.

Сенсорларда (химиялық, газ және биосенсорларда). WS₂ негізіндегі сенсорлар молекулалардың адсорбциясына байланысты беткі өткізгіштіктің өзгеруіне негізделген. Мұндай хемирезистивті сенсорлар NO₂, NH₃, H₂S сияқты газдарды анықтай алады [19]. NH₃ тәрізді электрон донорлары

өткізгіштікті арттырып, кедергіні төмендетеді, ал NO_2 тәрізді акцепторлар кедергіні арттырады. Кейбір зерттеулерде WS_2 материалдары бөлме температурасында ppb деңгейіндегі газ концентрациясын анықтауға қабілетті екені көрсетілді.

Биосенсорлар үшін WS_2 материалы ДНК зондтары немесе антиденелермен функционалдандырылып, ӨЭТ құрылғыларда мақсатты биомолекулаларды анықтау үшін қолданылады. WS_2 фотолюминесценциясы биомолекуламен байланысқанда бәсеңдеуі мүмкін, бұл оның флуоресцентті сенсорлардағы қолданылуына себеп болады. Сонымен қатар, WS_2 беткі плазмондық резонанс сенсорларының сезімталдығын арттыру үшін қолданылады [23].

Катализ (электрокатализ және фотокатализ). WS_2 материалы сутек өндіру реакциясында перспективалы катализатор ретінде белгілі. Бұл MoS_2 -нің шеттері каталитикалық белсенді екені анықталғаннан кейін басталды. Ұқсас механизм WS_2 -де де орын алады. Металдық 1Т-фазадағы WS_2 немесе шеттерге бай нанокұрылымдар өте жақсы белсенділік көрсетті. Мысалы, фосформен легирленген WS_2 10 mA/cm^2 тоғында 245 mV шамасында өте төмен асқын кернеу көрсетті, бұл катализді жақсартуға ықпал ететін белсенді орталықтардың пайда болуымен түсіндіріледі [24].

WS_2 сонымен қатар оттекті қалпына келтіру реакциясында (ORR) зерттелуде. Фотокатализде WS_2 , мысалы, TiO_2 немесе $\text{g-C}_3\text{N}_4$ тәрізді жартылай өткізгіштермен бірге қолданылып, заряд тасымалдауын жақсартады және сутек түзу үшін белсенді орталықтар ретінде қызмет етеді.

Энергия сақтау. MoS_2 сияқты кең тарамағанымен, WS_2 литий-иондық және натрий-иондық батареяларда қолданылуда. Оның теориялық сыйымдылығы шамамен $430 \text{ mA} \cdot \text{сағ/г}$, MoS_2 -мен салыстырғанда төмен, бірақ құрылымдық тұрақтылығы жоғары. WS_2 нанокұрылымдары анод материалы ретінде қолданылып, жақсы циклдік тұрақтылық пен заряд/разряд жылдамдығын көрсетті. Сонымен қатар, WS_2 қабатаралық ион енгізуді (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) де қолдай алады [25].

Суперконденсаторларда WS_2 электрод материалы ретінде қолданылады. 1Т-фазасындағы немесе өткізгіш агенттермен композит түрінде қолданғанда ол жоғары сыйымдылық көрсетті. Гидротермалды синтезделген WS_2 құрылымдық суды немесе өткізгіш қоспаларды енгізгеннен кейін сыйымдылығын едәуір арттырды [25].

1.4 WS_2 материалының газға сезімталдығы

WS_2 материалының газ сезгіштігі оның үлкен беткі ауданына, реттелетін электр өткізгіштігіне және кейбір газ молекулаларына химиялық тартылысына негізделеді. Әдетте WS_2 негізіндегі газ сенсорлары хемирезистивті құрылғылар ретінде қолданылады, мұнда WS_2 бетіне газ молекулаларының адсорбциясы электрлік кедергінің өлшенетін өзгерісіне әкеледі [26].

Сезгіштік механизмі: WS_2 – көбінесе n-типті жартылай өткізгіш, бұл

электрондардың негізгі тасымалдаушылар екенін білдіреді. Сондықтан электрон беретін газдар (редукторлық газдар – NH_3 , H_2S , CO және т.б.) WS_2 -дегі электрон концентрациясын арттырып, кедергіні азайтады (өткізгіштікті арттырады). Ал электронды алатын газдар (оксиданттар – NO_2 , NO , O_2) электрон тығыздығын азайтып, кедергіні арттырады [19].

Тығыздық функционалы теориясы негізіндегі есептеулер бұл өзара әрекеттесуді сандық түрде сипаттайды: мысалы, NH_3 сияқты донорлық газбен WS_2 арасындағы байланыс энергиясы шамамен 0,5 эВ құрайды және электрондар WS_2 -ге беріледі. Ал NO_2 сияқты акцепторлық газдың адсорбциясы 0,8 эВ шамасында және керісінше, WS_2 -ден электрондарды тартып алады. Бұл полярлы молекулалар (NO_2 , H_2O) полярсыздарға (CO , O_2) қарағанда адсорбция энергиясы жоғары екенін көрсетті, бұл дипольдық өзара әрекет пен заряд алмасу механизмін растайды [26].

Адсорбция орындары: WS_2 бетінің базальдық жазықтығы мен шеттері әртүрлі газдарға селективтілік танытады. Зерттеулер көрсеткендей, NH_3 тәрізді редукторлық газдар көбіне базальдық беттерде адсорбцияланады, ал NO_2 тәрізді оксиданттар WS_2 шеттерінде белсендірек байланысады. Бұл шеттерде орналасқан вольфрам атомдарының оң зарядталуына (Льюис қышқылдығы) және базальдық жазықтықтағы күкірт атомдарының электрондарға бай болуына (Льюис негіздері) байланысты [19].

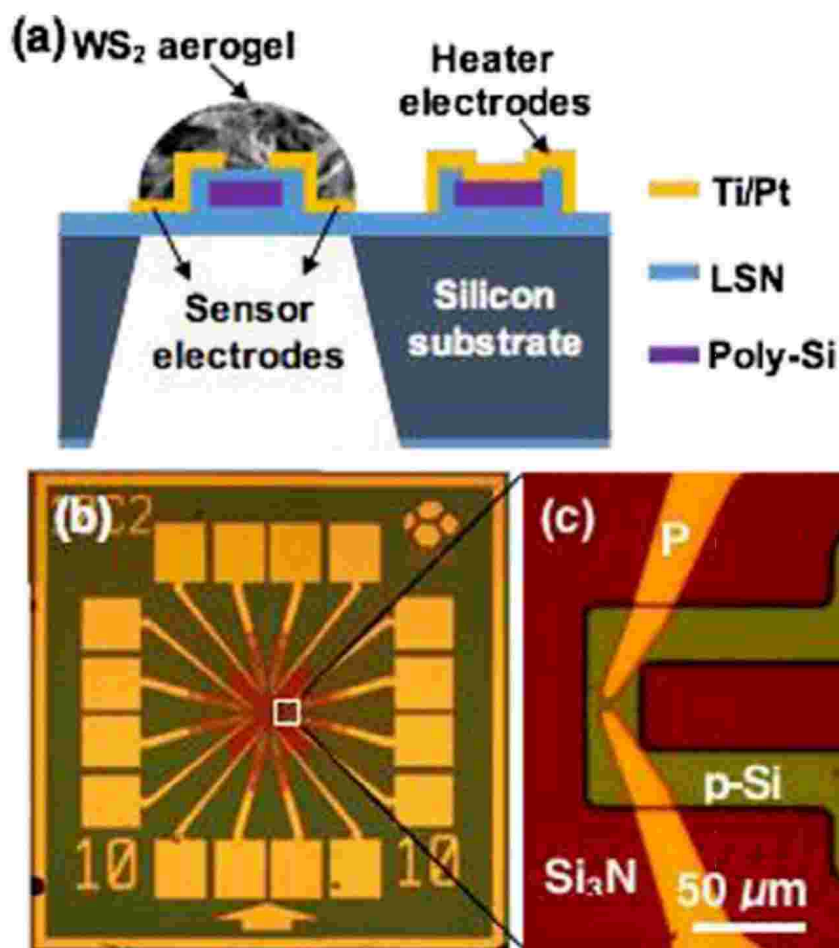
Жиі кездесетін газдарға сезімталдыққа шолу. NO_2 - бұл күшті оксидант және WS_2 сенсорлары үшін ең маңызды мақсаттардың бірі. Кейбір зерттеулерде WS_2 бірнеше қабаттан тұратын құрылғылармен NO_2 -нің бөлме температурасында ppm деңгейіндегі (тіпті ppb деңгейінде де) концентрацияларын анықтау мүмкіндігі көрсетілді.

NH_3 (аммиак) – кең таралған редукторлық газ. WS_2 -ге әсер еткен кезде кедергінің азаюы байқалады. Мысалы, 1 ppm NH_3 концентрациясында WS_2 негізіндегі мономолекулалық ӨЭТ құрылғысы шамамен 20% жауап көрсетті және бұл жауап концентрацияға пропорционалды өзгеріп отырды [26].

H_2S (күкірт сутек) бұл өндірістік қауіпсіздік үшін маңызды газ. WS_2 H_2S -ке сезімталдығын көрсетеді, бірақ кей жағдайларда толық қалпына келу үшін ультракүлгін жарық немесе қыздыру қажет. H_2S кейде WS_2 торымен химиялық әрекетке түсіп, күкіртті ауыстыруы мүмкін.

O_2 (оттек) – WS_2 ауада оттеппен әлсіз әрекеттесіп, сәл p-допингке ұшырайды. Бірақ NO_2 -мен салыстырғанда жауап әлдеқайда әлсіз.

CO және CO_2 -бұл газдар салыстырмалы түрде инертті. WS_2 CO_2 -ге төмен сезімталдық көрсетеді, бұл селективтілік тұрғысынан артықшылық. CO -ға әлсіз жауап тек жоғары концентрацияда байқалады (100 ppm және жоғары). Мұндай қасиетті көрсеткен WS_2 аэрогель ретінде жасалған чипте де тіркелген (сур. 1.4).



1.4 сурет – WS_2 аэрогельдік сенсоры: (a) Датчиктің көлденең қимасының схемалық диаграммасы. (b) Төрт микрожылытқышы бар $3,5 \times 3,5$ мм² чиптің оптикалық кескіні [27]

Ұшпа органикалық қосылыстар (ҰОҚ): WS_2 үлкен органикалық молекулаларға табиғи сезімтал емес, бірақ функционалдандырылған WS_2 (Pt нанобөлшектермен, т.б.) беткі катализ арқылы ҰОҚ анықтай алады.

Жұмыс сипаттамалары:

- Сезімталдық: NO_2 үшін 50 ppb деңгейіне дейінгі анықтау шегі.
- Жауап беру және қалпына келу уақыты: Әдетте бірнеше ондаған секундтан бір минутқа дейін (ppm деңгейіндегі газдар үшін).
- Селективтілік: WS_2 – кейбір газдарға табиғи селективті, мысалы, редукторлық пен оксиданттық газдарды ажырата алады. NH_3 мен H_2S тәрізді ұқсас газдарды ажырату үшін сенсорлар массиві немесе бет модификациясы қажет болуы мүмкін.

Температура факторы: WS_2 сенсорлары көбіне бөлме температурасында жұмыс істей алады, бұл энергияны үнемдеуге мүмкіндік береді. Бірақ кей зерттеулерде 50–150 °C аралығындағы температура сезімталдықты арттыруға және қалпына келу уақытын азайтуға көмектесетіні көрсетілген.

Дегенмен де бұл қасиетінде кейбір қиындықтар туындауда. Солардың

бірі - қалпына келу мен нөлдік деңгейдің ауытқуы. WS_2 бетінде NO_2 тәрізді газдар қатты байланысып, толық десорбция болмауы мүмкін, нәтижесінде сенсор бастапқы мәніне оралмайды [19].

Келесі қиындық бұл ылғалдылық әсері. Су буы WS_2 бетіне адсорбцияланып, газбен әрекетке кедергі келтіруі мүмкін немесе өткізгіштікке әсер етеді. Жоғары ылғалдылық – p -допинг әсерін тудырып, сезімталдықты төмендетуі мүмкін. Бұл әсерді азайту үшін кейбір зерттеулер гидрофобты қабаттарды қолдануды ұсынады [19].

WS_2 газға сезімталдығын арттыру үшін модификациялау: легирлеу, гетероқұрылымдар және композиттер. WS_2 материалының газды анықтау қабілетін жақсарту үшін зерттеушілер бірқатар стратегиялар әзірледі. Бұл модификациялар сенсордың сезімталдығын, селективтілігін және тұрақтылығын (әсіресе қалпына келу мен қайталанғыштық) арттыруға бағытталған. Негізгі тәсілдерге химиялық легирлеу, беткі функционалдандыру, гетероқұрылым құру және композиттер жасау жатады.

Легирлеу және беткі функционалдандыру. WS_2 материалына бөгде атомдар немесе нанобөлшектер енгізу арқылы қосымша белсенді орталықтар мен каталитикалық аймақтар түзіліп, сенсорлық жауап күшейеді. Тиімді әдістердің бірі – WS_2 бетіне асыл металдар нанобөлшектерін (Pt, Pd, Au, Ag) бекіту. Бұл металдар газдың адсорбциясы кезінде заряд таралуын өзгертіп немесе газбен каталитикалық әрекеттесіп, сенсордың сигналын арттыра алады. Мысалы, WS_2 бетіне PdO немесе PtO_x нанобөлшектерін енгізу NO_2 -ге сезімталдықты бөлме температурасында күрт арттырады [28].

Бұл әсер p – p гетерожансты қосылыстың (мысалы, PdO– WS_2) түзілуімен түсіндіріледі. NO_2 енгізілгенде, PdO/ PtO_x бетінде тез тотықсыздану болып, WS_2 -ден электрондар тартылады – бұл кедергінің айтарлықтай өзгеруіне алып келеді. Сол сияқты Pt немесе Au сияқты асыл металдардың "spill-over" эффектісі, яғни төгілу, арқылы газ WS_2 -ге заряд тасымалдайды [29].

Кейінгі зерттеулерде WS_2 материалы Ag наножіпшелерімен (AgNW) функционалдандырылып, NO_2 -ге жауап шамамен 667% артқаны анықталды [30]. Ag жіпшелері өткізгіш желі құрып, қосымша реакциялық орталықтар түзеді, бұл сенсордың жылдам және күшті реакциясына себеп болады.

Тағы бір тәсіл – алмастырушы легирлеу. Мысалы, W орнына Re (рений) атомдарын енгізу арқылы қосымша электрондар қосылып, n -типті өткізгіштік артады. Бұл оксидант газдарға (мысалы, NO_2) сезімталдықты арттыра алады. S орнына N немесе O атомдарын енгізу де жаңа адсорбциялық орталықтар түзеді. Бірақ 2D материалдарда мұндай легирлеуді дәл бақылау қиын, сондықтан көбінесе беткі функционалдандыру әдісі кең таралған.

Гетероқұрылымдар. WS_2 -ні басқа жартылай өткізгішпен біріктіру арқылы газ сезгіштігін арттыруға болады. WS_2 – MoO_3 немесе WS_2 – SnO_2 тәрізді p – n гетероқұрылымдар сенсорлық сигналды модуляциялайды. Мысалы, WS_2 мен WO_3 композиті құрылып, кең диапазондағы газдарға (H_2 , NH_3 , NO_2) сезімтал сенсор жасалды. WS_2 жоғары бастапқы өткізгіштікті, ал WO_3 жоғары температурада газбен реакция қабілетін қамтамасыз етеді [31].

Тағы бір мысал – WS_2 мен графен немесе MXene ($Ti_3C_2T_x$) комбинациясы. MXene – жоғары өткізгіш материал, ал WS_2 – газбен әрекеттесуге қабілетті жартылай өткізгіш. Бұл гибрид NO_2 мен NH_3 газдарына сезімталдықты арттырды [32]. WS_2 /графен гибридтері жылдам электрон тасымалы мен жоғары сигнал көрсетті. Шоттки түйіспесі бар сенсорлар таза WS_2 -ге қарағанда әлдеқайда сезімтал болды. Бұл гетерокұрылымдар заряд тасымалын жақсартып, адсорбция нәтижесінде пайда болатын электр өрістерін тиімдірек пайдаланады.

Композиттер және полимерлік интеграция. WS_2 қалпына келу уақытын жеделдету және ылғалдың әсерін азайту үшін полимерлермен немесе кеуекті құрылымдармен біріктіріледі. Мысалы, WS_2 аэрогелі – губка тәрізді кеуекті құрылым – адсорбциялық бетті едәуір арттырады [27]. Мұндай құрылым NO_2 мен O_2 газдарына жақсы сезімталдық көрсетті.

Сондай-ақ, WS_2 материалын өткізгіш полимерлермен (мысалы, PEDOT:PSS) біріктіру арқылы икемді сенсорлар дайындалды. Полимер WS_2 қабаттарының қайта жинақталуына кедергі келтіреді және сенсордың механикалық тұрақтылығын жақсартады. Сонымен қатар, ол кедергі келтіретін молекулаларды (мысалы, су) сүзу қабілетіне ие. Алайда, полимер WS_2 бетінің бір бөлігін жауып, сезімталдықты төмендетуі мүмкін [27].

Фаза инженериясы. WS_2 -нің жартылай 2H фазасын өткізгіш 1T фазаға ішінара түрлендіру сезімталдықты арттырады. 1T- WS_2 – жоғары өткізгіштігімен және қанықпаған байланыстарымен ерекшеленеді. Литиймен өңделген WS_2 (аралас 1T/2H) таза 2H-ке қарағанда газдарға тез әрі күшті жауап береді. Бұл өткізгіш 1T аймақтар электрон тасымалдауға және газ молекулаларын тұрақты байланыстыруға көмектеседі.

Ультракүлгін және жарықпен белсендіру. Материалдың модификациясы болмаса да, WS_2 -ні ультракүлгін (УК) сәулемен сәулелендіру сенсорлық жауапты айтарлықтай күшейтеді. УК жарық фотодесорбция мен заряд тасымалдауға себеп болады. WS_2 материалы УК мен көрінетін жарықты сіңіре алатын тыйым саңылауына ие (әсіресе мономолекулалық түрінде), сондықтан өзін-өзі белсендіріп жұмыс істей алады [19].

Өкілетті нәтижелер. Жоғарыда аталған стратегияларды қолдану арқылы зерттеушілер айтарлықтай жетістіктерге жетті. Солардың бірі Ag наножіпшелерімен функционалданған WS_2 NO_2 -ге шамамен 7 есе жоғары жауап пен қысқа қалпына келу уақытын көрсетті [30].

Ал Pt нанобөлшектерімен безендірілген WS_2 сенсоры бөлме температурасында H_2 газын анықтай алды, бұл таза WS_2 үшін қиын, себебі Pt H_2 молекуласын диссоциациялап, WS_2 -ге электрон беріп, сигналды арттырады.

WS_2/SnO_2 өзек-қабық құрылымдары жоғары сезімталдық пен селективтілік көрсетті. Мұндағы SnO_2 – реактивті орталық, ал WS_2 – бастапқы өткізгіштік пен селективтілік көзі.

Селективтілікті реттеу де мүмкін: WS_2 шеттерін амин топтарымен функционалдандыру арқылы CO_2 газына селективтілік арттырылды (аминдер

CO₂-ні таңдамалы түрде байланыстырады). Немесе үлкен молекулаларды бөгейтін жұқа полимерлік қабаттармен жабу арқылы тек шағын газдарды өткізуге мүмкіндік жасауға болады [33].

1.5 WS₂ синтездеу әдістері

WS₂ материалын өлшемі, қалыңдығы және сапасы бақыланатын түрде алу – оның іргелі қасиеттерін зерттеу мен практикалық қолдану үшін аса маңызды. Осы мақсатта түрлі синтез әдістері әзірленген, олар қолдану мақсаты мен талаптарына байланысты ерекшеленеді. WS₂ синтезі үшін екі негізгі бағыт қолданылады: жоғарыдан төменге (top-down) және төменнен жоғарыға (bottom-up) тәсілдер. Бірінші топқа механикалық және химиялық эксфолиация әдістері жатса, екіншісіне химиялық бу фазасындағы тұндыру, гидротермалдық және сольвотермалдық синтездер және арнайы бағытталған әдістер кіреді.

Механикалық эксфолиация – WS₂-нің мономолекулалық қабаттарын алу үшін ең алғашқы қолданылған әдіс. Бұл тәсілде көлемдік кристалдан жұқа қабаттар жабысқақ лента немесе арнайы штамп арқылы бөлініп, кейін дайындалған үлгілер субстратқа ауыстырылады. Бұл әдіс ван-дер-Ваальс күштерінің әлсіздігін пайдалана отырып, химиялық өзгерістер енгізбей-ақ жоғары сапалы, кемшілігі аз кристалл құрылымын алуға мүмкіндік береді. Алайда бұл әдістің басты кемшілігі – өнімділіктің төмендігі және өндірістік масштабта қолданудың қиындығы. Соған қарамастан, іргелі зерттеулерде, бірегей құрылғылар мен сенсорлар жасауда бұл әдіс әлі күнге дейін өзектілігін жоғалтқан жоқ [34].

Химиялық немесе сұйық фазалық эксфолиация – WS₂ мономолекулалық немесе көп қабатты үлгілерін көп мөлшерде алуға мүмкіндік беретін әдіс. Ең кең таралған тәсілдердің бірі – литий интеркаляциясы. Бұл әдісте WS₂ кристалдары n-бутиллитиймен әрекеттесіп, Li⁺ иондары қабатаралық кеңістіктерге еніп, материалды 2H фазасынан өткізгіш 1T фазасына ауыстырады. Суды қосқанда пайда болатын реакция қабаттардың бір-бірінен ажырауына әкеледі. Осылайша WS₂-нің дисперсиялық мономолекулалық формасы алынады. Тағы бір сұйық фазалық әдіс – ультрадыбыстық эксфолиация, мұнда WS₂ ұнтағы органикалық еріткіштерде (мысалы, NMP немесе изопропанол) ультрадыбыстық энергияның әсерінен қабаттарға ажырайды. Беттік-белсенді заттардың (мысалы, SDS немесе CTAB) қосылуы дисперсия тұрақтылығын арттырады. Бұл әдіспен алынған WS₂ жабындар, сиялар және композиттер жасау үшін қолданылады, алайда бөлшектердің өлшемі шектеулі (көбіне <1 мкм) және құрылымдық ақаулар пайда болуы мүмкін [35].

Химиялық бу фазасындағы тұндыру – жоғары сапалы, үлкен аймақты мономолекулалық немесе көпқабатты WS₂ пленкаларын алуға арналған жетекші әдіс. Классикалық будан тұндыру процесінде вольфрам мен күкірт көзі ретінде қолданылатын ұшқыш прекурсорлар жоғары температурада (800–

900 °C) қыздырылған субстратта әрекеттесіп, WS_2 пленкасын түзеді. Бұл тәсілдің бірнеше нұсқалары бар: (1) вольфрам немесе оның оксидін күкіртпен күйдіру арқылы күкірттендіру; (2) ұшқыш прекурсорлар – $W(CO)_6$ немесе WCl_6 және күкірт буын қолдану; (3) органометалдық будан тұндыру, мұнда органикалық прекурсорлар мен күкірт көздері арқылы қабаттың құрамы дәл бақыланады [36]. Будан тұндыру әдісі арқылы алынған үлгілердің ақаулары аз, кристалл құрылымы жоғары және олардың оптикалық қасиеттері эксфолиацияланған үлгілерге ұқсас. Сонымен қатар, будан тұндыру кезінде *in-situ* легирлеу де мүмкін, мысалы, $MoCl_5$ қосу арқылы $W_{1-x}Mo_xS_2$ қатты ерітінділері алынады [37].

Гидротермалдық және сольвотермалдық синтездер – молекулалық прекурсорлардан жоғары температура мен қысым жағдайында WS_2 нанокұрылымдарын өсіруге бағытталған төменнен жоғарыға әдістер. Гидротермалдық әдісте суда еритін вольфрам көзі (Na_2WO_4 немесе $(NH_4)_2WS_4$) мен күкірт көзі (мысалы, тиомочевина) автоклавта 180–250 °C аралығында қыздырылып, WS_2 жауын түрінде тұндырылады. Қолданылатын еріткіш пен беттік-белсенді заттардың түріне байланысты материалдың морфологиясы – нанотүтікшелер, наноқабыршақтар немесе гүлтекті құрылымдар – өзгеруі мүмкін. Бұл әдіс арқылы кванттық нүктелер (~2–6 нм) алу да мүмкін. Сольвотермалдық тәсілде органикалық еріткіштер қолданылады, мысалы, этиленгликоль + Na_2WO_4 + элементтік күкірт → 1T фазалы WS_2 . Бұл әдістер көміртегі нанотүтікшелерімен, графенмен немесе оксидтермен тікелей біріктірілген WS_2 композиттерін жасауға мүмкіндік береді [25].

WS_2 синтезінің басқа арнайы әдістеріне молекулалық сәуле эпитекциясы [38], химиялық бу тасымалы, плазмалық және лазерлік тұндыру, сондай-ақ қалыптық әдістер жатады. Молекулалық эпитекция әдісі арқылы атомдық дәлдікпен гетерокұрылымдар өсіруге болады, ал химиялық бу тасымалдау тәсілі миллиметрлік көлемдегі кристалл пластинкаларын алуға мүмкіндік береді [39]. Плазмалық бүрку немесе лазерлік тұндыру арқылы WS_2 жұқа қабаттары салыстырмалы түрде төмен температурада алынып, кейін күкірт атмосферасында күйдірілсе, жоғары сапалы кристалдық құрылым түзіледі. Қалыптық әдістер көмегімен WS_2 нанотүтікшелері көміртекті немесе оксидті наноқұбырлар негізінде синтезделеді.

Әдеби шолу бөлімін қорытындылай келгенде WS_2 – көпфункционалды материал. Электроника мен оптоэлектроникада ол жоғары қозғалғыштығы мен жарық сәулесін шығару қабілетіне ие ультра жұқа жартылайөткізгіш ретінде транзисторлар, фотодетекторлар және жарық диодтары үшін қолданылады. Сенсорикада – беткі сезімталдығы мен реттелетін өткізгіштігі арқасында газ және биосенсорлар үшін қолайлы. Катализде – шеттерге бай немесе 1T фазасындағы түрлері тиімді әрі тұрақты сутек өндіру катализаторы ретінде перспективалы. Ал энергия сақтау саласында – тұрақты және өткізгіш материал ретінде батареялар мен суперконденсаторлар үшін қолдануға жарамды. WS_2 материалын қолданудың болашағы зор, әсіресе газдық

сенсорлар бағытында.

WS₂модификациясы газ сезгіштігін едәуір арттыра алады. Легирлеу және нанобөлшектермен безендіру каталитикалық орталықтар түзіп, сенсорлық сигналдарды күшейтеді. Гетерокұрылымдар мен композиттер сезімталдықты, селективтілікті және қалпына келу уақытын жақсартады. Бұл тәсілдер WS₂ материалының табиғи шектеулерін (баяу десорбция, ылғалға сезімталдық) шешуге мүмкіндік береді және газдарды сенімді түрде анықтауға жол ашады. Мұндай инженерлік шешімдердің дамуы WS₂ негізіндегі сенсорларды қоршаған ортаны бақылау, өндірістік қауіпсіздік және денсаулық сақтау салаларында қолдануға жақындатады.

Қандай әдіс қолданылғанына қарамастан, алынған WS₂ үлгілері міндетті түрде сипатталады. Раман спектроскопиясы арқылы қабат саны мен фазасы (E¹_{2g} және A_{1g} модтары) анықталады. Рентгендік дифракция материалдың кристалдық фазасын растайды. Электрондық микроскопия үлгінің морфологиясын көрсетсе, спектроскопиясы элементтік құрам мен стехиометрияны бағалауға мүмкіндік береді. WS₂ қабатының қалыңдығын дәл анықтау үшін атомды күштік микроскопы қолданылады (мономолекулалық қабат шамамен 0,7 нм).

Жалпы алғанда, WS₂ синтезінің әдістері кең әрі әртүрлі. Бірқабатты үлгілерден бастап, бірнеше сантиметрлік пленкаларға және наноқұрылымдарға дейін алу мүмкіндігі бар. Электроника үшін будан тұндыру – ең перспективалы әдіс болып есептелсе, катализ және композиттер үшін гидротермалдық тәсілдер тиімді..

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Бұл бөлік $WS_2/MXene$ гибридік материалының синтезі мен жан-жақты сипаттамасына арналған. Бұл бөлімде алдымен қолданылған талдау әдістері баяндалады: үлгілердің беттік химиялық құрамын анықтау үшін рентген фотоэлектрондық спектроскопиясы (РФС), морфологияны зерттеу үшін сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) мен энергия-дисперсиялық спектроскопия (ЭДС), ал кристалдық құрылымды талдау үшін рентгендік дифракция әдісі (РД) қолданылған. Әрі қарай үлгілерді синтездеу әдістері егжей-тегжейлі сипатталады: алдымен Ti_3C_2 MXene материалы МАХ фазасынан (Ti_3AlC_2) фторсутек қышқылымен травление арқылы алынған, содан кейін WS_2 нанокұрылымы бірсатылы гидротермалдық әдіспен синтезделген. Бұл процестердің үйлесуі нәтижесінде $WS_2/MXene$ композициялық материалы алынуы сипатталды.

2.1 Қолданылған зерттеу әдістері

Үлгілердің беттік химиялық құрамын зерттеу үшін рентген фотоэлектрондық спектроскопиясы қолданылды. Зерттеулер Thermo Scientific компаниясының NEXSA аспабында жүргізілді. Бұл әдістің жұмыс принципі рентген сәулесінің ($Al\ K\alpha$, 1486.6 эВ энергиясымен) әсерінен үлгі бетінің атомдарынан фотоэлектрондардың шығуына негізделген. Шыққан фотоэлектрондардың кинетикалық энергиясы өлшеніп, байланыс энергиясы есептеледі. Байланыс энергиясы әр элементке тән және оның химиялық ортасына тәуелді болғандықтан, РФС әдісі арқылы үлгінің беттік элементтік құрамын ғана емес, сонымен қатар химиялық байланыс түрлерін (мысалы, $Ti-C$, $C-C$, $C-O$, $C=O$) де анықтауға болады. Зерттеу ультра жоғары вакуум жағдайында (шамамен 10^{-9} мбар) жүргізілді, бұл беттің тазалығын сақтау және дәл нәтижелер алу үшін қажет. Зерттелген аумақ ауданы шамамен $5\text{ мкр} \times 5\text{ мкр}$. Талдау тереңдігі шамамен 5–10 нм құрайды, бұл тек беткі қабаттағы элементтер мен химиялық күйлерді зерттеуге мүмкіндік береді. Үлгілердің зарядының жиналуын болдырмау үшін аспапта заряд компенсациясы жүйесі (электрондық немесе иондық пушка) қолданылды. $WS_2/MXene$ ұнтағы алдын ала дайындалып, арнайы субстратқа орналастырылды және вакуум камерасына енгізілді. Бұл шарттарда алынған спектрлер WS_2 және MXene компоненттеріндегі Ti , W , S , C , және O элементтерінің химиялық күйлерін анықтауға мүмкіндік берді.

Үлгілердің беткі морфологиясын зерттеу үшін сканерлеуші электрондық микроскопия және оған қосымша энергия-дисперсиялық спектроскопия қолданылды. Зерттеу жұмыстары Жапонияның JEOL Ltd. компаниясы шығарған JSM-7500F үлгідегі электрондық микроскоптың көмегімен жүргізілді. СЭМ жоғары энергиялы электрондық сәуленің үлгі бетіне фокустау арқылы жүзеге асады, нәтижесінде электрондардың үлгімен өзара әрекеттесуінен пайда болатын сигналдар тіркеліп, үлгінің беткі құрылымы мен

текстурасы жоғары кеңістіктік ажыратымдылықпен визуализацияланады. Бұл әдіс нанокұрылымды материалдардың морфологиялық ерекшеліктерін, яғни бөлшектердің пішіні, өлшемі мен бетінің кедір-бұдырлығын дәл анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, ЭДС модулі арқылы үлгінің химиялық элементтік құрамы да талданады. Бұл әдісте үлгіден екінші реттік және шашыраған электрондармен қатар, рентген сәулелері де тіркеледі, олар әрбір элементке тән энергияларға ие болғандықтан, элементтердің түрін және олардың үлестік құрамын анықтауға болады. СЭМ, ЭДС кешенді түрде қолдану арқылы $WS_2/MXene$ ұнтағының беттік морфологиясы мен оның құрамындағы негізгі элементтер (W, S, Ti, C, O және т.б.) туралы толық ақпарат алынды.

Үлгілердің кристалдық құрылымы рентгендік дифракция әдісімен зерттелді. Зерттеулер Жапонияның Rigaku Co. компаниясы шығарған SmartLab құрылғысында жүргізілді. Бұл әдістің негізінде рентген сәулесінің кристалл торымен өзара әсерлесіп, белгілі бір бұрыштарда дифракциялық шағылысуы жатыр. Зерттеу барысында $Cu K\alpha$ сәулесі (толқын ұзындығы $\lambda = 0.154056$ нм) қолданылды. Дифракциялық мәліметтер 2θ бұрыштарының $20-80^\circ$ аралығында, 6 градус/мин сканерлеу жылдамдығымен тіркелді. Рентген сәулеленуінің жұмыс режимі 40 кВ кернеу және 30 мА ток мәндерінде орнатылды. Бұл шарттарда алынған материалдың кристалдық фазаларын, олардың сәйкестігін және құрылымдық ерекшеліктерін анықтауға мүмкіндік берді. Анықталған дифракциялық максимумдар WS_2 және $MXene$ компоненттерінің белгілі фазаларымен салыстырылып, олардың құрылымдық сәйкестігі мен кристалл тор параметрлері жөнінде нақты ақпарат алынды.

2.2 Үлгілерді алу әдісі

Ti_3C_2 *MXene* синтезі. Сурет 2.1-де MAX фазасынан макзен парақшаларын алу схемасы келтірілген. Ti_3C_2 *MXene* синтезі бірнеше негізгі кезеңнен тұрады, олардың әрқайсысы материалдың құрылымын қалыптастыруда маңызды рөл атқарады.



2.1 сурет - MAX фазасынан макзен парақшаларын алу схемасы

Алдымен 1 г Ti_3AlC_2 МАХ фазасы 20 мл 48 масс.% фторсутек (HF) қышқылы ерітіндісімен араластырылды. Бұл кезеңде Al қабаты селективті түрде ерітіледі, яғни HF қышқылы Ti_3AlC_2 құрылымындағы алюминий атомдарын ерітіп, олардың орнына бос кеңістіктер қалдырады. Бұл процесс травление (әрі қарай орысша термині қолданылатын болады, себебі қазақша аудармасы «шаймалау» терминнің мағынасын толық жеткізбейді) деп аталады және MXene құрылымының негізі болатын Ti_3C_2 қабаттарын ашуға мүмкіндік береді.

Синтездеудің келесі кезеңі бұл 48 сағаттық травление процесінен кейін алынған қоспа бірнеше рет деионизацияланған сумен жуылады. Жуу барысында артық қышқыл, алюминий фториді сияқты реакция өнімдері және басқа иондар шайылып кетеді. Жууды бейтарап ортаға жеткенше жүргізу маңызды, себебі қалдық қышқылдар әрі қарайғы құрылымдық тұрақтылыққа және материалдың қасиеттеріне кері әсер етуі мүмкін. Жуу кезінде центрифугалау процесі қолданылды.

Соңғы кезең – алынған Ti_3C_2 MXene ұнтағын вакуумдық пеште 60 °C температурада 24 сағат бойы кептіру. Бұл қадам үлгідегі ылғалды (су молекулаларын) жоюға бағытталған және материалды кейінгі қолдану үшін тұрақты, сақтау мен өңдеуге қолайлы күйге келтіреді. Вакуумдық ортада кептіру MXene қабаттарының тотығуын азайтады және құрылымның сақталуын қамтамасыз етеді.

Осы үш кезеңнің үйлесімі нәтижесінде МАХ фазасынан алюминий қабатын селективті түрде жою арқылы қабатты Ti_3C_2 MXene материалы алынады – бұл жоғары өткізгіштікке, механикалық икемділікке және белсенді беткі қасиеттерге ие перспективті 2D материал.

Алюминийді МАХ фазасынан (Ti_3AlC_2), селективті түрде жою – MXene материалдарын алу процесінің негізгі және міндетті кезеңі болып табылады. МАХ фазасы тығыз және қабатты құрылымға ие, оның жалпы формуласы $M_{n+1}AX_n$ (мұндағы М — еркін d-электрондары бар металл, А — әдетте IIIA немесе IVA топтарының элементі, мысалы, Al, және Х — көміртек және/немесе азот). Бұл құрылымда алюминий М қабаттарын тығыз байланыстырып, оларды үшөлшемді қатты материал ретінде ұстап тұрады.

Алюминийді арнайы қышқылмен, көбінесе фторсутек (HF) қышқылымен өңдеу арқылы жояды. Бұл процесс нәтижесінде алюминий атомдары еріп, M_xC_y қабаттарының арасында бос кеңістіктер түзіледі. Осылайша, бастапқы тығыз құрылым қабатты екіөлшемді (2D) наноматериалға – MXene-ге айналады. Алюминийді жою кезінде пайда болған бос орындарда беттік функционалдық топтар –F, –ОН немесе –О түзіледі. Бұл топтар материалдың химиялық белсенділігін, гидрофильділігін және беткі қасиеттерін едәуір жақсартады.

Нәтижесінде алынған MXene материалы бастапқы МАХ фазасымен салыстырғанда жаңа функционалдық қасиеттерге ие болады. Егер МАХ фазасы салыстырмалы түрде инертті және механикалық тұрғыдан тұрақты

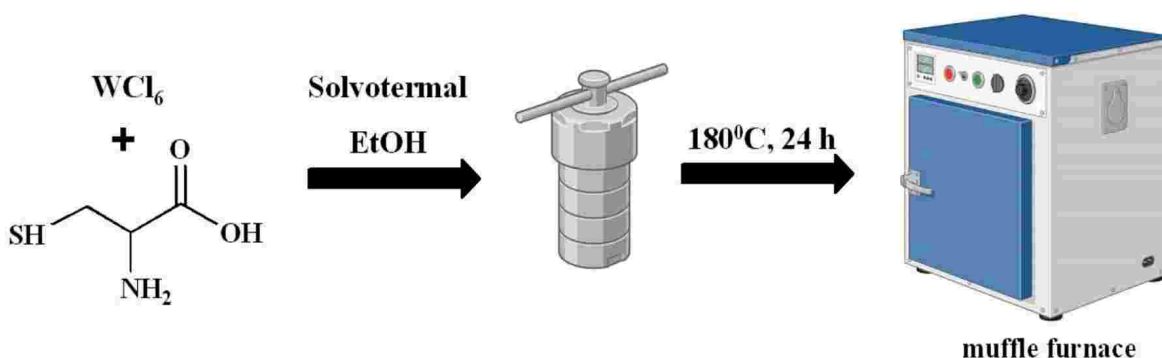
болса, MXene — жоғары электрөткізгіштігімен, икемділігімен, каталитикалық белсенділігімен және энергия сақтау құрылғыларында қолдану әлеуетімен ерекшеленеді. Сондықтан алюминийді жою тек құрылымды өзгертіп қана қоймай, материалдың қолданылу салаларын кеңейтетін шешуші қадам болып табылады.

WS₂ синтезі. Келесі суретте (сур.2.3) WS₂ нанокұрылымдарын синтездеуге қолданылған реактивтер тізіліп көрсетілген. Реактивтер ретінде вольфрам гексахлориді (WCl₆, Sigma-Aldrich), L-цистеин (C₃H₇NO₂S, Sigma-Aldrich) және этанол (C₂H₅OH, Sigma-Aldrich) қосымша тазартусыз қолданылды.

WS₂ құрылымы бірсатылы гидротермалдық әдіс арқылы синтезделді (сур.2.3). 0,005 M WCl₆, 0,02 M цистеин және дистилденген су қосылып, бөлме температурасында 30 минут бойы араластырылды. Кейін алынған ерітінді 50 мл көлеміндегі тефлонмен қапталған автоклапта 180°C температурада 24 сағат бойы қыздырылды. Қара түсті тұнба центрифугалау арқылы бөлініп алынып, үш рет дистилденген сумен жуылды және вакуумдық пеште 60°C температурада 12 сағат кептірілді.



2.2 сурет – Вольфрам гексахлориді (WCl₆, Sigma-Aldrich), L-цистеин (C₃H₇NO₂S, Sigma-Aldrich)



2.3 сурет— WS₂ үлгісін алудың толық циклінің кескіні

Гидротермалдық процесс — бұл ерітіндідегі химиялық реакцияларды жабық реакторда, яғни автоклакта, жоғары температура (әдетте 100–250 °C) және қысым жағдайында жүргізуге негізделген әдіс. Бұл әдіс әсіресе нашар еритін немесе термиялық тұрақсыз материалдарды синтездеу үшін кеңінен қолданылады. Гидротермалдық синтез кезінде реакция қоспасы герметикалық жабылған тефлонмен қапталған автоклавқа құйылып, қыздыру арқылы ішкі қысым мен температура артады. Мұндай жағдайлар кәдімгі атмосфералық қысымда жүрмейтін химиялық процестердің жүруіне мүмкіндік береді.

WS₂ секілді нанокұрылымды материалдарды алу кезінде гидротермалдық процесс прекурсорлардың біртіндеп еруі мен қайта кристалдануы арқылы наноөлшемді бөлшектердің түзілуіне жағдай жасайды. Бұл әдіс синтезделетін материалдың пішінін (мысалы, наногүлдер, нанотүтікшелер, наноталшықтар) және кристалдық құрылымын басқаруға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, гидротермалдық әдіс экологиялық тұрғыдан тиімді, өйткені ол салыстырмалы түрде жұмсақ реакциялық жағдайларды және суды еріткіш ретінде қолдануға негізделген. Мұндай синтез процесінде алынған өнімдер жоғары тазалыққа, біртектілікке және жақсы кристалдық сапаға ие болады.

WS₂/MXene синтезі. Келесі суретте (сур.2.4) WS₂/MXene синтезі циклі келтірілген. Алдын ала синтезделіп кептірілген WS₂ нанокұрылымдары мен MXene парақшаларын (немесе наноқабаттарын) ультрадыбыстық өңдеу көмегімен арасластырылды. WS₂/MXene синтезінде қолданылған ультрадыбыстық өңдеу (sonication) – бұл қатты бөлшектерді немесе нанокұрылымдарды сұйықтық ішінде тиімді түрде дисперсиялау үшін жиі қолданылатын әдіс. Бұл процесс жоғары жиілікті 40 кГц ультрадыбыстық толқындардың көмегімен жүзеге асырылды. Ультрадыбыстық энергия сұйықтықта кавитациялық көпіршіктердің түзілуіне және олардың күрт жарылуына себеп болады, бұл өз кезегінде жергілікті қысым мен температураның күрт өзгерістерін тудырады. Мұндай әсер материал бөлшектерінің арасында күшті механикалық әсер туғызып, оларды бір-бірінен ажыратады және біркелкі таралуына көмектеседі.



2.4 сурет– WS₂ үлгісін алудың толық циклінің кескіні

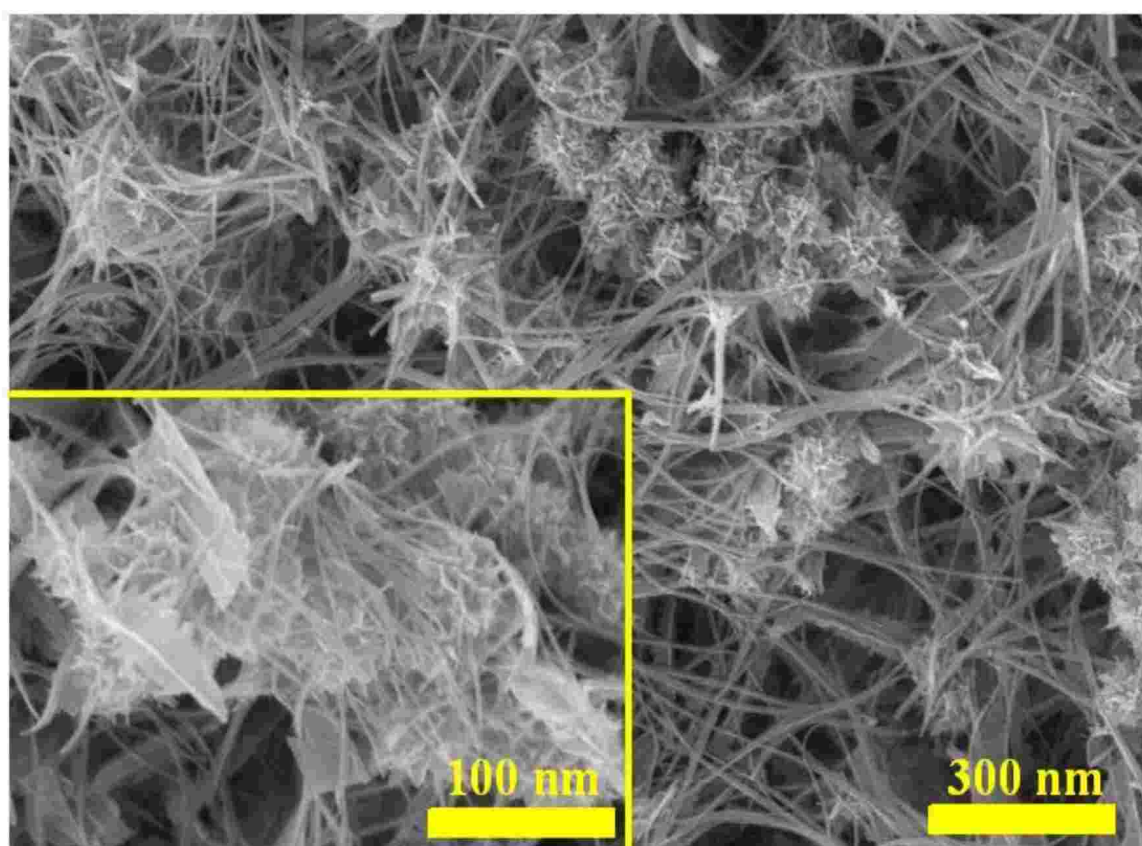
WS₂/MXene синтезінде бұл әдіс алдын ала синтезделіп кептірілген WS₂ наноқұрылымдары мен MXene парақшаларын (немесе наноқабаттарын) біртекті гибриді жүйеге біріктіру үшін қолданылды. Ультрадыбыстық өңдеу кезінде екі компонент арасындағы физикалық байланыс күшейіп, WS₂ бөлшектері MXene бетіне біркелкі таралады. Бұл синергетикалық әсер нәтижесінде алынған материалдың беткі ауданы артып, функционалдық қасиеттері (мысалы, электрөткізгіштік, каталитикалық немесе сенсорлық белсенділік) жақсарады. Сонымен қатар, sonication-ультрадыбыстық өңдеу процесі агрегацияның алдын алып, тұрақты коллоидтық суспензия түзуге ықпал етті.

Сонымен осы эксперименттік бөлімде WS₂/MXene композициялық материалының синтезі және оны зерттеу үшін қолданылған әдістер жан-жақты сипатталды. Ti₃C₂ MXene материалы MAX фазасынан фторсутек қышқылымен травление арқылы алынып, қабатты құрылымға ие 2D материал ретінде дайындалды. WS₂ компоненті гидротермалдық әдіспен синтезделіп, экологиялық таза және құрылымды бақылауға мүмкіндік беретін шарттарда жүзеге асырылды. Алынған үлгілердің беттік морфологиясы мен элементтік құрамы сканерлеуші электрондық микроскопия және энергия-дисперсиялық спектроскопия арқылы зерттелді. Үлгілердің беттік химиялық байланыстары рентген фотоэлектрондық спектроскопиясы әдісімен талданып, негізгі элементтердің химиялық күйлері анықталды. Сонымен қатар, рентгендік дифракция әдісі арқылы материалдардың кристалдық құрылымы мен фаза сәйкестігі нақтыланды. Осы бөлімде алынған нәтижелерге сүйене отырып, келесі тарауда олардың ғылыми тұрғыдан талдауы мен маңыздылығына тоқталамыз.

3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 WS₂-нің морфологиясы мен кристаллдық құрылымы

Материалдардың құрылымдық-физикалық қасиеттерін жан-жақты түсіну үшін олардың морфологиялық ерекшеліктері мен кристалдық құрылымын зерттеу аса маңызды. Морфологиялық зерттеу сканерлеуші электрондық микроскопия арқылы жүзеге асырылады және ол синтезделген үлгінің беткі құрылымын, бөлшек пішінін, өлшемін және агрегация дәрежесін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл деректер алынған материалдың функционалдық сипаттамаларын (мысалы, газсезгіштік) талдау кезінде маңызды рөл атқарады.



3.1 сурет— СЭМ көмегімен алынған WS₂ кескіні

3.1 суретте SEM микроскопиясының кескіндері көрсетілген. Синтезделген WS₂ материалының морфологиясын бағалау үшін әртүрлі үлкейтулерде алынған L-цистеиннің 1:2 қатынастарындағы WS₂ морфологиясы ұсынылған. Суреттен көрініп тұрғандай, L-цистеиннің 1:2 мольдік қатынасында алынған WS₂ материалында наногүл тәрізді және наножіпше тәрізді құрылымдар қатар байқалады. Көптеген жұқа наножіпшелер (диаметрі шамамен ондаған нанометр шамасында жіп тәрізді талшықтар) бір-бірімен айқаса өскен тор құрайды, олардың ұзындығы

жүздеген нанометрге жетуі мүмкін [40]. Осы наножіпшелердің түйісу нүктелерінде және бойында гүл жапырақшаларына ұқсас наногүлдер (ірілеу кластерлік құрылымдар) қалыптасқан. Наногүлдер радиалды бағытта орналасқан жұқа пластинкалар немесе жапырақшалар жиынтығынан тұратын тәрізді, жалпы пішіні шар тәрізді немесе шоқ-гүл тәрізді агрегатты құрайды. Әр наногүлдің мөлшері шамамен жүз нанометрден бірнеше жүз нанометрге дейін, ал олардың бетінде өскен жеке нано-пластинкалардың қалыңдығы небәрі бірнеше нанометр болуы мүмкін [41]. Агрегация дәрежесі бұл үлгіде өте жоғары: наножіпшелер көптеген наногүл кластерлерін өзара байланыстырып, үздіксіз кеңістіктік тор түзген. Нәтижесінде материал үлкен көлемді «қаңқа» тәрізді құрылым құрайды, мұнда наногүл кластерлері торабы ретінде, ал наножіпшелер оларды жалғайтын көпірлер ретінде қызмет етеді. Мұндай морфология бетінің аса үлкен меншікті ауданына ие күрделі иерархиялық құрылымды көрсетеді [41]. Бұл 1:2 қатынастағы морфологиялық құрылымның ерекшелігі – оның бір уақытта әрі гүл тәрізді көпжапырақты түзілімдерді, әрі жіп тәрізді бірөлшемді түзілімдерді қамтуы. L-цистеиннің бұл синтездегі рөлі көп қырлы: ол күкірт көзі ретінде WS_2 түзілуін қамтамасыз етіп қана қоймай, реакция ортасында органикалық бағыттаушы агент қызметін атқарады [41]. Соның әсерінен вольфрам сульфидінің кристалдануы кезінде екі түрлі наномасштабты өсім қалыптасады – жазық нано-пластинкалар (жапырақшалар) өсіп, өзара жиналып гүл шоғырын құраса, қалған материалдан жіпше тәрізді талшықтар өседі. Осы процестің нәтижесінде суретте көрсетілген наногүлдер мен наножіпшелердің өрілген матрицасы пайда болады.

Басқа L-цистеин қатынастары мен әдебиеттегі WS_2 морфологиясымен салыстыру. L-цистеиннің мөлшерін өзгерту (басқа мольдік қатынастар) WS_2 түзілетін морфологияға айтарлықтай ықпал етеді. Мысалы, 1:1 қатынаста (яғни L-цистеин аз, вольфрамға тең мөлшерде) реакциялық ортада күкірттің жеткіліксіздігі байқалып, WS_2 толық қалыптаспай, аралық оксидті фазалар түзілуі мүмкін [41]. Нәтижесінде вольфрамның көкшіл субоксидтері (мысалы, $W_{18}O_{49}$) пайда болып, олар әдетте жіпше немесе стержень тәрізді кристалдар түрінде өседі [42,43]. Мұндай жағдайда алынатын нанокұрылымдар негізінен ұзын наножіпшелер түрінде болады, ал наногүл тәрізді жинақы түзілімдер әлсіз дамиды немесе мүлде болмайды. Басқаша айтқанда, L-цистеиннің жетіспеуі кристалдану процесінің анизотропты бағытын күшейтіп, бірөлшемді наножіпшелердің басым өсуіне әкеледі. Бұл кезде алынған талшықтар біршама ұзынырақ әрі жіңішкелеу, бірақ ретсіз шоғырланған агрегаттар түзуі мүмкін. Агрегация дәрежесі 1:1 жағдайда да жоғары болуы ықтимал, алайда наногүлдердің аздығынан құрылым жалпы алғанда тұтас иерархиялық тордан гөрі шашыраңқы талшықтар шоғырлары ретінде көрінуі мүмкін.

Керісінше, 1:3 қатынаста (L-цистеин артық мөлшерде) күкірттің көбейіп, органикалық молекулалардың концентрациясы жоғарылуы кристалдану механизмін өзге бағытта өзгертеді. Зерттеулер көрсеткендей, реакциялық қоспада L-цистеиннің артығы кристалдардың бөлшектенуін

төмендетіп, оларды «шоқ тәрізді» тығыз құрылымдарға айналдырады. Біздің жағдайда бұл наногүлдердің жапырақшаларының іріленуі немесе олардың өзара қабаттасып, біртұтас ірі түйіндерге агрегациялануы түрінде көрінуі мүмкін. Әдеби деректерге сәйкес, L-цистеин мөлшерін 1:2-ден 1:4-ке арттырғанда да WS_2 құрылымының негізгі наногүл морфологиясы сақталғанмен, бөлшек өлшемі едәуір өсіп ~300–500 нм-ден 500–700 нм-ге жеткен [41]. Яғни, артық цистеин жаңа ядролар түзілу санын азайтып, оның есесіне бар кристалдардың өсіп-жетілуіне жағдай жасауы мүмкін – соның салдарынан наногүл түйіршіктері ірірек болып қалыптасады. L-цистеин аминқышқылы құрамында азот бар болғандықтан, оның көп мөлшері WS_2 құрылымына N-допинг енгізіп, кристалдық тордың ақауларын көбейтуі ықтимал [41]. Азоттың торға кіруі және органикалық қалдықтардың бетте адсорбциясы қабаттардың өсу қарқынын өзгертіп, нәтижесінде алынатын нанопластинкалардың мөлшері мен олардың өзара үйектелуіне әсер етеді. Осы факторлар 1:3 қатынастағы үлгінің морфологиясын 1:2 жағдайымен салыстырғанда өзгеше етіп, мүмкін қалыңырақ немесе бірігіп кеткен жапырақшалары бар наногүлдер және аз тармақталған наножіпшелер басым болуына жеткізеді. Агрегация тұрғысынан, өте жоғары цистеин концентрациясы материалда органикалық қалдықтардың көп болуына алып келеді, бұл нанобөлшектерді «желімдеп» бір-біріне жабысуына себепші болып, агрегатталуды тіпті күшейтуі мүмкін.

Әдебиеттегі WS_2 материалдарының морфологиясымен салыстырсақ, L-цистеиннің қатысуы ерекше иерархиялық құрылымдар беретінін байқаймыз. Мысалы, таза бейорганикалық күкірт көздерін (тиомочевина, тиоурей сияқты) қолданғанда алынатын WS_2 әдетте қарапайымырақ морфологиялы болады. Бір зерттеуде WCl_6 және тиомочевина қосып синтездегенде, бөлшектер бетінде жапырақша түзілмеген салыстырмалы тегіс құрылым алынған, ал дәл сондай жағдайға L-цистеин енгізгенде WS_2 бөлшектерінің бетінде екіөлшемді нано-жапырақшалар өсіп шығып, айрықша наногүл пішіні түзілген [41]. Демек, L-цистеиннің болуы вольфрам сульфидінің кристалдану жолын өзгертіп, көпқабатты гүлтәрізді құрылым түзуге ынталандырады. Дәстүрлі гидротермалдық синтезде сыртқы беттік-белсенді заттар қолданылмаса, WS_2 көбіне ірі қабыршақтар немесе ретсіз агрегатталған бөлшектер түрінде қалыптасады. Ал морфологияны мақсатты өзгерту үшін әртүрлі қоспалар пайдаланылған әдеби мысалдар бар: СТАВ сияқты катионды беткі-активті затты қосу, мысалы, WS_2 -нің гүлшар тәрізді наносфералар түрінде өсуіне әкелген [40]. СТАВ молекулалары WS_2 нано-жапырақшаларының түзілуін жеңілдетіп, олардың өзара жиналып, біркелкі шар тәрізді наногүлдерге құралуын қамтамасыз еткен; бұл наногүлдер орташа ~5 мкм диаметрге дейін өсіп, бір-бірінен бөлек дисперсті орналасқан [40]. Яғни, арнайы бағыттаушы агенттер болған жағдайда наногүлдер ірі және оқшауланған болып қалыптасады, ал біздің 1:2 үлгіде ондай сыртқы диспергенттер жоқ болғандықтан, пайда болған наногүлдер мен наножіпшелер өзара тығыз байланысып, біртұтас өрілім түзген. Сол себепті 1:2 қатынастағы морфология

– салыстырмалы түрде ұсақ (суб-микрон диапазонда) наногүлдер мен ұзын наножіпшелердің бірігіп агрегацияланған құрылымы – әдебиетте суреттелген бөлшектенген, оңаша наногүлдерге қарағанда анағұрлым күрделі агрегат күйінде көрінеді. Дегенмен, кейбір әдеби жұмыстарда (мысалы, Na_2WO_4 пен L-цистеинді гидротермалдау арқылы) біз байқағандай «гиацинт гүлі» тәрізді WS_2 нанокұрылымдары алынғаны айтылған – мұнда жіңішке наностерженьдер шоғырланып, бір сабақты гүл шоғы сияқты құрылым түзгені баяндалған [40]. Мұндай құрылымдар біздің жағдайда байқалған наногүл+наножіпше торына ұқсас болуы мүмкін, яғни биомолекула (L-цистеин) көмегімен өскен наностерженьдердің (немесе наножіпшелердің) жиналуы арқылы гүлшоғыр секілді архитектура қалыптасады.

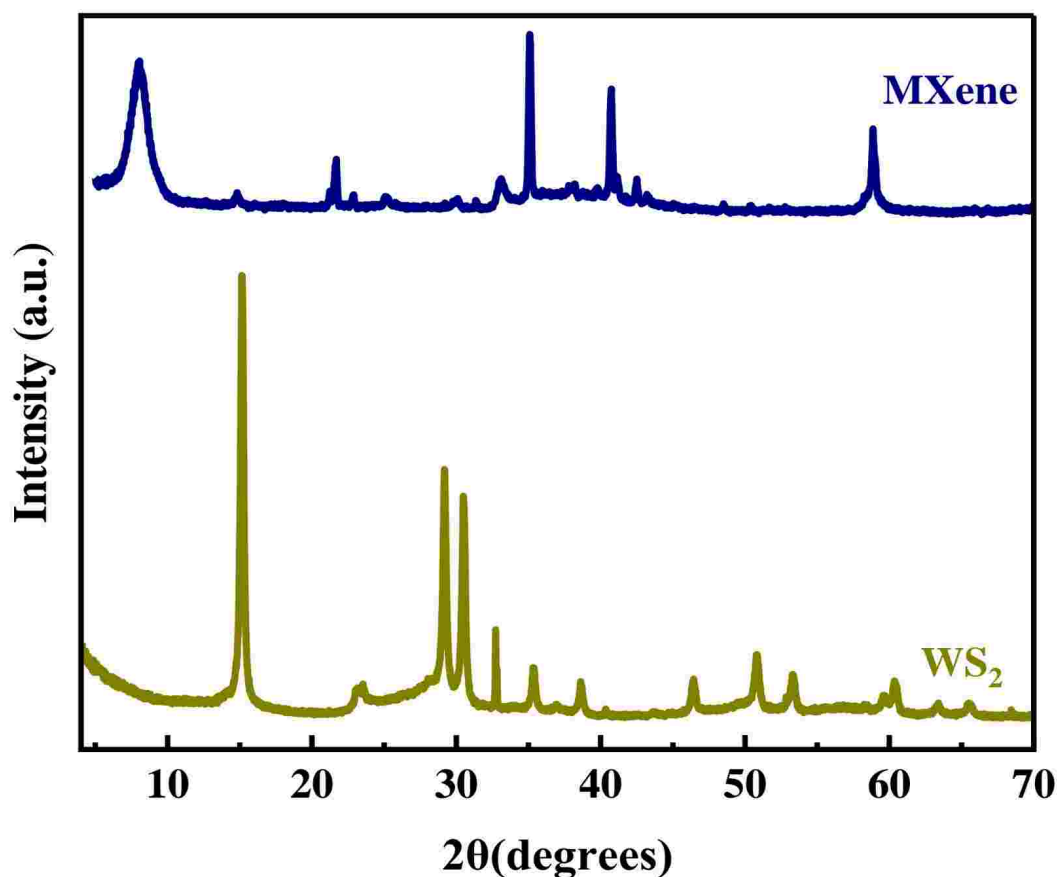
Жалпы алғанда, L-цистеиннің қатынасы өзгерген сайын WS_2 морфологиясында келесі заңдылықтар көрінеді: күкірт көзі шамадан тыс аз болса (1:1), вольфрам толық сульфидке айналмай, аралық оксидті кристалдар (әдетте жіпше, өзек тәрізді) түзіледі де, нәтиже көбіне бірөлшемді наножіп тәрізді құрылымдарға саяды; ал күкірт пен органикалық агент мөлшері өте көп болса (1:3), кристалдар өсімі баяулап, жапырақшалар толық бөлшектенбей, ірілеу жинақы гүлдер пайда болады. Ал 1:2 қатынасы осы екі шектік жағдайдың арасындағы оңтайлы теңгерімді қамтамасыз етіп, әрі наножіпшелер, әрі наногүлдер қатар дамитын күрделі иерархиялық морфология береді. L-цистеиннің редукциялаушы, күкірттендіруші және бағыттаушы қасиеттері дәл осы 1:2 деңгейінде үйлесімді әсер етіп, WS_2 -нің ерекше нанокұрылымын түзетіні байқалады. Бұл морфологиялық айырмашылықтардың негізінде кристалдану кинетикасының айырмашылығы (ядролану жылдамдығы мен өсу бағыты), аралық өнімдердің түзілуі, сондай-ақ беттік активті молекулалардың ықпалы жатқаны ғылыми салыстырулар арқылы расталған[41]. Осылайша, түрлі синтез жағдайларында алынған WS_2 материалдарының морфологиясын салыстыра отырып, L-цистеиннің мөлшері мен қосылу тәсілі нанокұрылымның пішіні мен өлшемін күрт өзгерте алатынын, әрі оның себептері химиялық құрам мен өсу механизмдерінің өзгеруімен түсіндірілетінін көреміз. Қорытындылай келгенде, L-цистеиннің 1:2 мольдік қатынастағы WS_2 үлгісі наногүл тәрізді кластерлер мен наножіпше тәрізді талшықтардың иерархиялық өрілген морфологиясымен сипатталады; бұл құрылымдардың өлшемдері наномасштапта (жіпшелердің ұзындығы ~100-нм тәртібінде, гүл шоғырлары ~0.1–0.3 мкм шамасында) және айқын агрегатталған тор түзіп орналасқан. Басқа қатынастарда морфология айтарлықтай өзгереді: күкірттің аздығы бірөлшемді наножіпшелердің басым болуына, ал оның көптігі іріленген наногүлдердің түзілуіне әкеледі. Әдебиеттегі деректермен салыстырғанда, біздің жағдайда алынған аралас морфология – L-цистеиннің бірегей бағыттаушы әсерінің нәтижесі. Мұндай айырмашылықтар морфологиялық ерекшеліктердің мүмкін себептерін түсінуге мүмкіндік береді: реагенттер стехиометриясы кристалл өсімінің бағыты мен қарқынын, аралық фазалардың түзілуін және бөлшектердің бірігуін айқындайды. Осы ғылыми талдау L-цистеиннің қатысуымен

синтезделген WS_2 материалдарының морфологиялық әртүрлілігін және оның механизмдерін нақты деректер мен әдебиетке сүйене отырып түсіндіреді.

3.2 WS_2 мен MXene кристаллды құрылымы

Ал рентгендік құрылымдық талдау материалдың кристалдық фазасын, тор параметрлерін, құрылымдық реттелу деңгейін және кристаллит өлшемін анықтау үшін қолданылады. Бұл әдіс синтез нәтижесінде пайда болған фазалардың сәйкестігін стандартты мәліметтер базасымен салыстыра отырып, материалдың құрылымдық тазалығы мен полиморфтық формасын бағалауға мүмкіндік береді.

Осы екі әдісті үйлестіре қолдану арқылы алынған материалдың құрылымы мен морфологиясы арасындағы өзара байланысты тереңірек түсінуге болады, бұл оның практикалық қолданылуын негіздеуде шешуші мәнге ие.



3.2 сурет– MXene және WS_2 рентгендік дифракция спектрлері

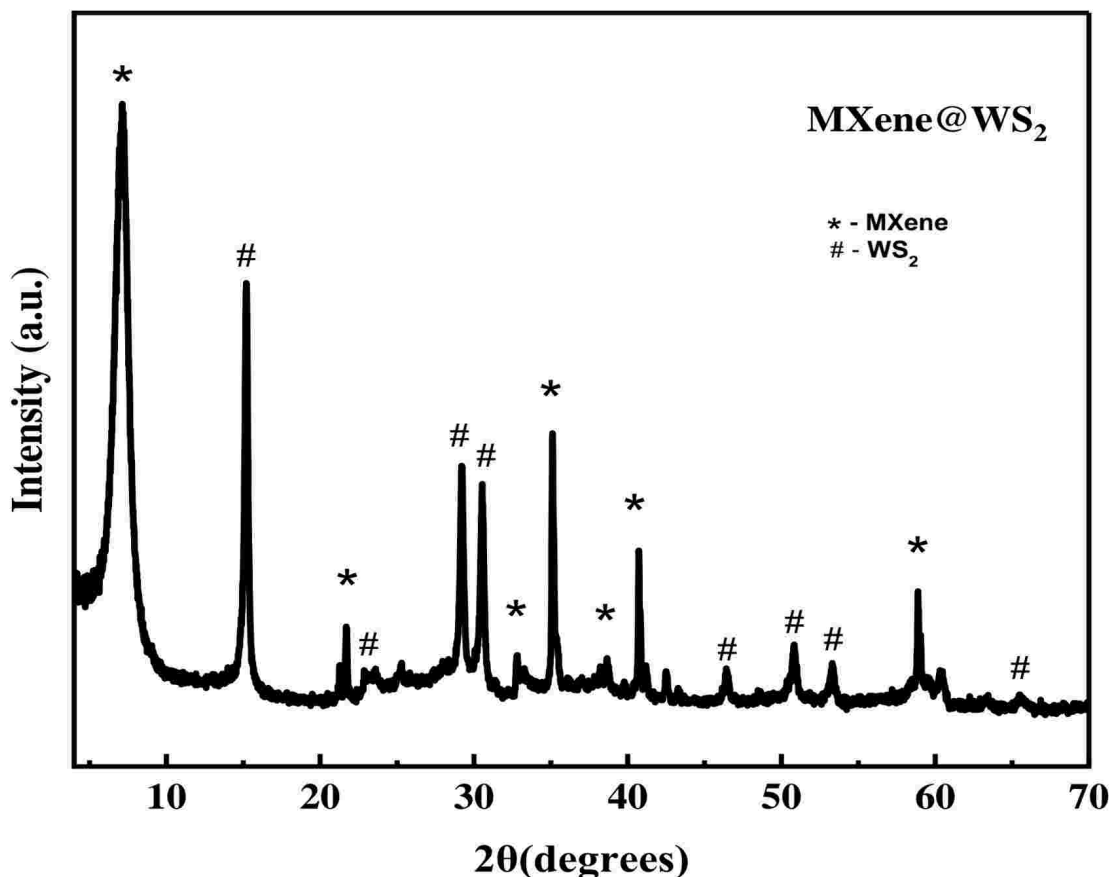
Синтезделген үлгінің кристалдық құрылымы мен фазалық құрамы рентгендік дифракция физикалық әдісі арқылы расталды. Алынған WS_2 наноқұрылымының және Mxene наножапырақшаларының рентгендік дифрактограммасы 3.2-суретте көрсетілген. Барлық дифракциялық шыңдар WS_2 -нің гексагональды фазасына сәйкес келетіні байқалады, ұяшық

параметрлері $a = 3.154 \text{ \AA}$ және $c = 12.362 \text{ \AA}$, бұл JCPDS стандартты картасына №08-0237 сәйкес келеді [44]. Рентгендік құрылымда басқа фазалар тіркелмеген, сондықтан таза WS_2 -нің гексагональды фазасы түзілгенін анық айта аламыз.

MXene үшін 39.00° аймағындағы (104) жазықтыққа тән дифракциялық шың байқалмайды, ал (002) жазықтығының шыңы 9.64° -тан 6.53° -қа дейін төмен қарай ығысады. Бұл нәтижелер MAX -фазадан Al^{3+} иондарының толықтай алынғанын және қабатаралық қашықтықтың ұлғайғанын көрсетеді. 14.25° , 28.00° , 32.04° , 34.04° , 36.83° , 49.50° және 56.70° градус аймақтарындағы дифракциялық шыңдар сәйкесінше (002), (004), (100), (101), (102), (105) және (106) жазықтықтарына сәйкес келеді және 2H-WS_2 гексагональды фазасына (JCPDS №84-1398) тән [22].

(002) жазықтығына сәйкес келетін дифракциялық шың $2\theta \approx 9.7^\circ$ -тан $6.5\text{--}7.0^\circ$ аралығына ығысады. Бұл қабатаралық қашықтықтың ұлғайғанын және MXene құрылымының кеңейгенін білдіреді. Мұндай өзгерістер MXene парақшаларының арасындағы кеңістіктердің ұлғаюына және олардың функционалдық топтармен (мысалы, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{O}$) байытылуына байланысты [31].

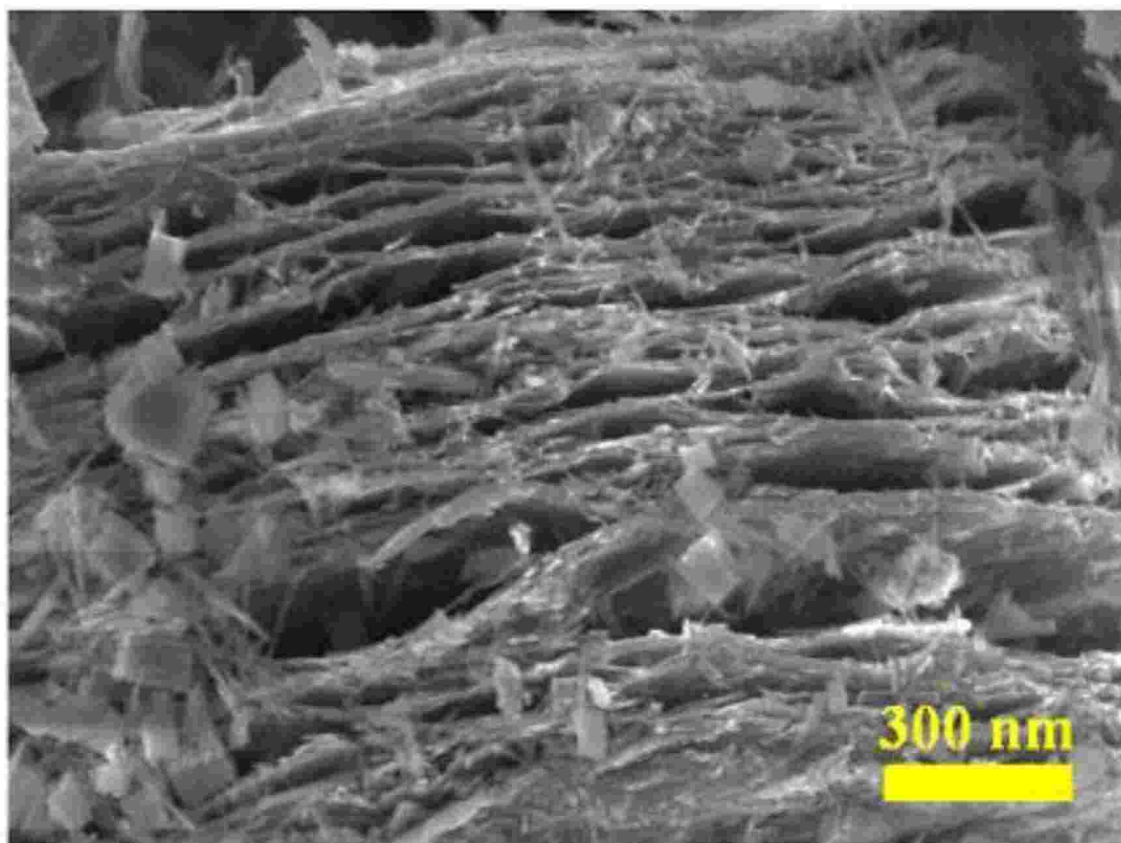
3.3 MXene/WS_2 кристаллдык құрылымы мен морфологиясы



3.3 сурет— MXene/WS_2 рентгендік дифракция спектрі

MXene/WS₂ гетерокұрылымының рентгендік дифракциялық спектрінде MXene мен WS₂ материалдарына тән дифракциялық шыңдар бір уақытта байқалады, бұл MXene/WS₂ құрылымының сәтті синтезделгенін көрсетеді. Айта кетерлігі, MXene/WS₂ жартылай кристалдық фазасы электрон тасымалдау интерфейстері мен белсенді орталықтардың санын арттыруы мүмкін. Кескінде MXene фазасы жұлдызшамен (*), ал WS₂ фазасы торша белгісімен көрсетілген (#) (сур.3.3. көріңіз).

Синтезделген WS₂/MXene гибридинің (сур. 3.4) беткі морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісі арқылы зерттелді. Морфологияның кескінінен көрініп тұрғандай, MXene толықтай көпқабатты, аккордеон тәрізді құрылымға айналғаны байқалады, бұл MAX-фазадан алюминий қабаттарының толықтай алынғанын көрсетеді. MXene-нің қабатты құрылымы сақталғаны көрінеді, ал WS₂ қабаттары MXene бетінің арақабаттарына ендірілген.

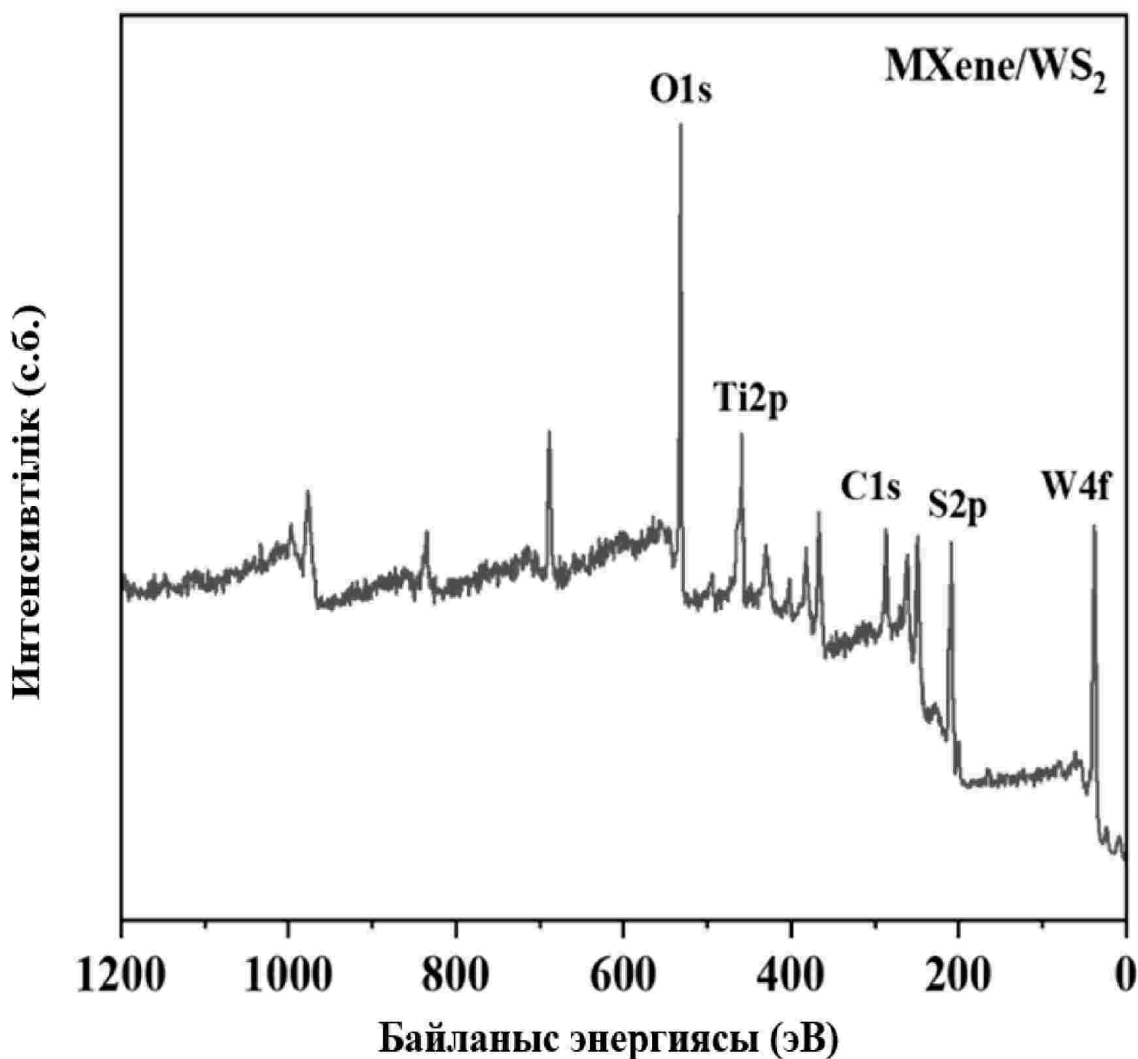


3.4 сурет– СЭМ көмегімен алынған MXene/WS₂

Ұқсас морфологияны [45] зерттеуінде кездестіруге болады, онда MAX-фазаның алюминий қабатын таңдамалы түрде алу арқылы MXene көпқабатты құрылымы сақталып, аккордеон тәрізді бүктемелерге айналғаны анықталған. WS₂-ні осындай қабаттар арасына енгізу соңғы зерттеулерде көрсетілгендей, материалдардың өткізгіштігін және каталитикалық қасиеттерін жақсартуға

ықпал етеді. Мысалы, MXene материалдарының WS₂ сияқты басқа 2D материалдарын тұрақты орналастыру және таратуда маңызды рөл атқаратыны байқалған [46].

Бұл морфологияда MXene-нің аккордеон тәрізді бүктемелері беткейдің ауданын кеңейтіп, қабат аралық кеңістікті ұлғайтады, бұл WS₂-ні енгізу үшін пайдалы. WS₂ қабаттарының MXene матрицасына енгізілуі, жалпы гибридинің электрондық, оптикалық және каталитикалық қасиеттерін жақсартады, әсіресе энергия сақтау және сенсорлық қолданбалар үшін [32].

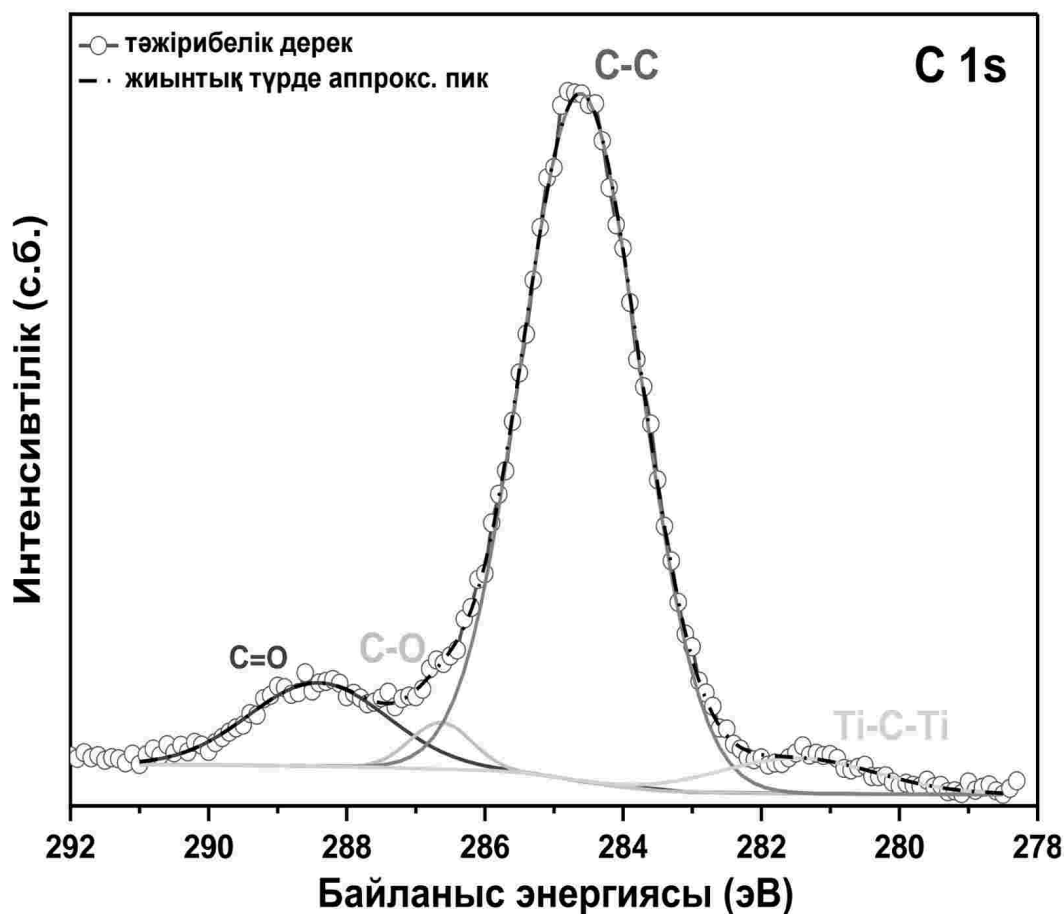


3.5 сурет– WS₂/MXene үлгісінің рентген фотоэлектрондық спектроскопиясының кең диапозондағы шолу спектрі

Сурет 3.5-е WS₂/MXene гибридинің РФС кең диапозондағы шолу спектрі келтірілген. Талдау бойынша жиі кездесетін негізгі элементтердің шыңдары анық байқалады. Жалпы спектрде W және S сигналдары WS₂ фазасына, ал Ti және C сигналдары MXene (Ti₃C₂) құрамына тән екені көрінеді [47,48]. Мысалы, Ti 2p өңіріндегі шыңдардың болуы Ti₃C₂ MXene құрамындағы Ti–C байланыстарын және кейбір оксидтік терминаттарды көрсетсе, W 4f және S 2p

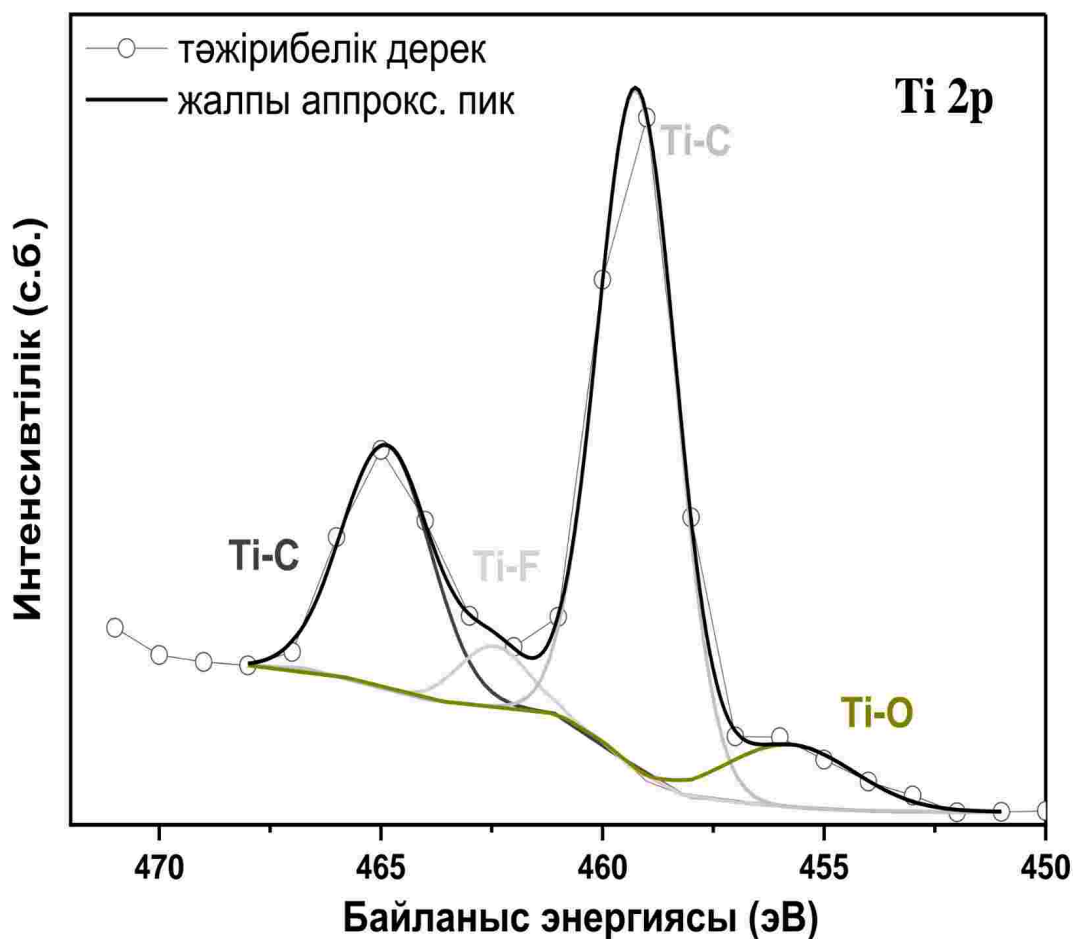
шыңдары WS_2 құрамындағы W^{4+} және S^{2-} күйлерін білдіреді [47,48]. Сонымен бірге O 1s аймағында ~531–533 эВ шамасындағы шыңдар байқалса, бұл беткі Ti–O (TiO_2) немесе C–O байланысты бекітулердің бар екенін көрсетеді [49]. Жалпы спектрдегі осындай элементтік құрамы мен шыңдар орындары $WS_2/MXene$ гибридіндеші қажетті элементтер бар екенін және синтездің табысты өткенін растауға мүмкіндік береді.

Келесі суреттерде (3.6, 3.7, 3.8 және 3.9 суреттер) әр элементке жеке талдау берілген. Көміртектің (C 1s) спектрі 3.6 суретте келтірілген. C 1s спектрінде екі негізгі компонент анықталады. Бірінші компонент шамамен 282 эВ (немесе 281.8 эВ) диапазонында орналасып, Ti_3C_2 MXene құрамындағы көміртектің Ti–C байланысын көрсетеді [49]. Екінші компонент ~285 эВ мәнінде байқалады және ол графитті көміртек (C–C немесе C=C) күйіне сәйкес келеді [49]. Сонымен қатар жоғары байланыс энергиясы (286–289 эВ) аймақтарында C–O және C=O байланыстарына тән шыңдар болуы мүмкін. Бұл аймақтар құрамдағы көміртектің оттегімен байланысуын немесе сыртқы ластаушылардан (адвертистигтік көміртек) түсуін білдіреді. Нәтижесінде, C 1s спектріндегі ~281–282 эВ (Ti–C) және ~285 эВ (C–C) шыңдары MXene құрылымының сақталғанын растағанымен, қосымша 286–289 эВ жолақтары беткі функционалдық топтардың (мысалы, C–O, C=O) болуын көрсетеді [49]. Бұл да композицияның беткі химиялық күйін толық сипаттауға ықпал етеді.



3.6 сурет– Көміртектің (C 1s) РФС спектрі

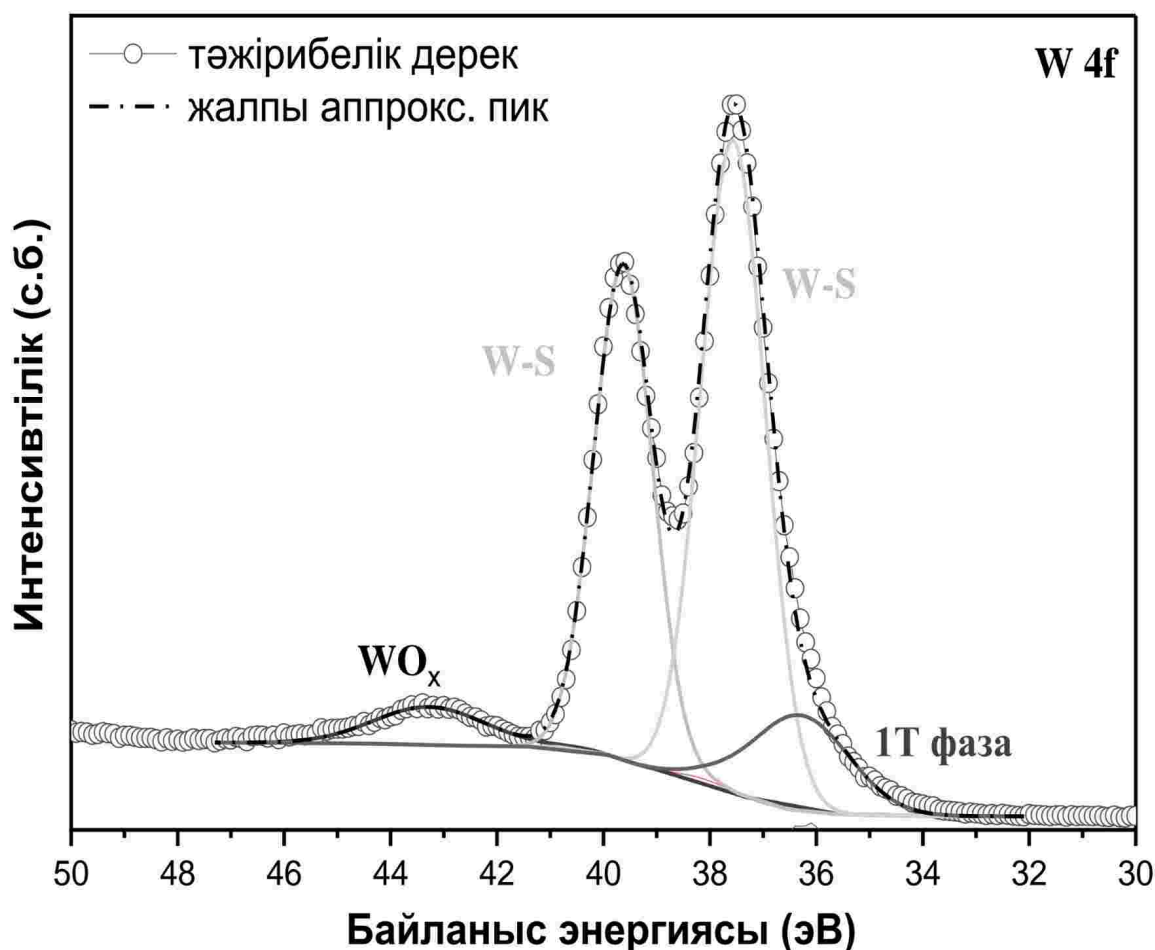
Ti 2p ($Ti\ 2p_{3/2}$ және $2p_{1/2}$) аймағында Ti_3C_2 MXene-ге тән бірнеше шыңдар көрінеді (сур. 3.7 қараңыз). Әдеби дерек бойынша Ti $2p_{3/2}$ шыңдары шамамен 454.8–455.0 эВ (Ti–C байланысын білдіретін) және 458.8 эВ (TiO_2 -дегі Ti^{4+} күйіне сәйкес) мәндерінде болады [47]. Мысалы, зерттеулерде 454.9 эВ Ti–C (Ti^{2+} күйі) шыңы және 458.8 эВ Ti–O (TiO_2 , Ti^{4+}) шыңы тіркелген [47]. Сондай-ақ ~455–457 эВ аралығындағы аралық шыңдар Ti^{2+} немесе Ti^{3+} күйіндегі Ti–X (терминаттар немесе аралық оксидтер) көрсеткіші болуы мүмкін [47]. Нақты бақылауларда Ti $2p_{3/2}$ шыңының ~455 эВ (Ti–C) деңгейде болуы MXene қабатының ішкі Ti–C байланысын дәлелдесе, ~458–459 эВ (Ti–O) шыңы беткі TiO_2 немесе Ti–(OH) тотығы бар екенін көрсетеді. Бұл бейнелер MXene фрагментінің құрылымдық тұтастығын және оның бетінде кем дегенде ішінара оксидизацияның бар екенін сипаттайды [47]. Осылайша Ti 2p нәтижелері Ti_3C_2 MXene-нің негізгі құрылымын (Ti–C) растайды және беткі өзгерістердің (TiO_2 -нің пайда болуы) бар екенін көрсетеді.



3.7 сурет– Ti 2p аумағының РФС спектрі

W 4f аумағы $4f_{7/2}$ және $4f_{5/2}$ сигналдарының екілік жолақтарынан тұрады (3.8 сур. қараңыз). WS_2 -ге тән W^{4+} күйінде бұл шыңдар типтік түрде шамамен 32.5 эВ ($W\ 4f_{7/2}$) және 34.6 эВ ($W\ 4f_{5/2}$) мәндерінде орналасады [48]. Жоғарыда

келтірілген мәліметке сәйкес, $W\ 4f$ спектріндегі ~ 32.5 эВ ($4f_{7/2}$) шыңы мен ~ 34.6 эВ ($4f_{5/2}$) шыңы W^{4+} -ге (яғни WS_2 құрамына) тән екені дәлелденген [48]. Егер спектрде $\sim 35\text{--}37$ эВ аймағында қосымша шыңдар байқалса, олар W^{6+} күйіндегі оксидтерді (мысалы, WO_3) көрсетуі мүмкін. Бізде негізгі шыңдар W^{4+} күйіне сәйкес келетіндіктен, WS_2 фазасының сәтті түзілуі расталады. Қысқаша айтқанда, $W\ 4f$ аймағындағы ~ 32.5 эВ және ~ 34.6 эВ шыңдары WS_2 -дің W^{4+} күйін білдіріп, композициядағы туынды фазаның қалыпты күйде екенін көрсетеді [48].

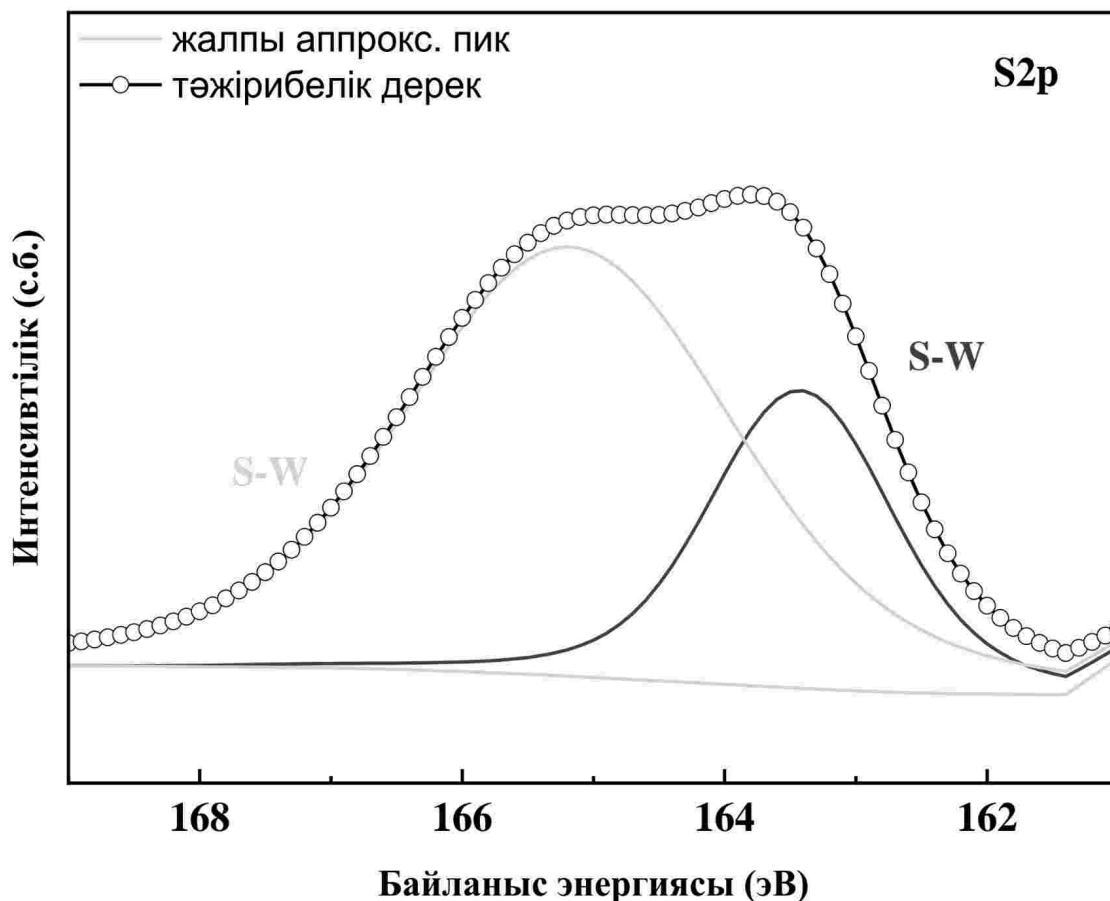


3.8 сурет– $W\ 4f$ аумағының РФС спектрі

$S\ 2p$ аймағы екілік $S\ 2p_{3/2}$ және $S\ 2p_{1/2}$ шыңдарынан тұрады. WS_2 құрамында S^{2-} күйлеріне сәйкес кейбір ең жиі кездесетін мәндер ~ 162.1 эВ ($S\ 2p_{3/2}$) және ~ 163.3 эВ ($S\ 2p_{1/2}$) шамасында орналасады [48]. Анықталған шыңдар дәл осы диапазонда болғандықтан, олар WS_2 молекуласындағы сульфидтік күйлерді білдіреді [48]. Мысалы, WS_2 дереккөздерінде $S\ 2p_{3/2}$ ~ 162 эВ, $S\ 2p_{1/2}$ ~ 163 эВ деп көрсетілген, бұл толықтай S^{2-} күйін растайды [48]. Егер жоғары байланыс энергиясы жақта (~ 168 эВ) қосымша шың пайда болса, ол $S-O$ (сульфат) түрін көрсете алады; бірақ негізгі шың S^{2-} болғандықтан WS_2 фазасының таза болуына сенім артуға болады. Осылайша, $S\ 2p$ көрсеткіштері WS_2 құрамындағы күтілген S^{2-} күйіне сәйкес келеді және композицияның

қажетті құрамдас бөлігін растайды [48].

Кесте 1 - де материалдың рентген фотоэлектрондық спектроскопия нәтижелері бойынша алынған байланыс энергиялары мен олармен сәйкес келетін химиялық байланыстары бойынша толық мағлұмат көрсетілген. Бұл мәліметтер $WS_2/MXene$ гибридинің беткі химиялық құрамын растауға мүмкіндік береді.



3.9 сурет– S 2p аумағының РФС спектрі

Кесте 1 – $WS_2/MXene$ гибридинің элементтік құрамына сәйкес РФС спектрінің байланыс энергиялары мен химиялық байланыстардың тағайындалуы

РФС спектрінің жоғарғы сәйкестік қорытындысы		
Аумақ	Байланыс энергиясы (эВ)	Тағайындалған
Ti $2p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$)	464,8	Ti-C
	462,4	Ti-F
	459,2	Ti-C
	455,7	Ti-O
C 1S	288,4	Ti-C-Ti
	286,6	C-C

	284,6	C-O
	281,4	C=O
W 4f	43,2	WO _x
	39,6	W-S
	37,5	W-S
	36,2	1T фаза
S 2p	165,2	S-W
	163,4	S-W

3.3 Адсорбцияның негізіндегі WS₂ - н электрондық құрылымына әсерін есептеу және теориялық сипаттамасы

WS₂ бетінің тотығуы және WSO фазасының түзілуі. Зерттеудің бастапқы кезеңінде WS₂ бетінің тотығу мүмкіндігі ТФТ (тығыздық функционалы теориясы, DFT-әдібиеттер таралған термин) әдісі арқылы модельденді. Есептеулер оттегі молекуласының диссоциацияланып, күкірт атомымен S—O ковалентті байланыс түзуі энергетикалық тұрғыдан тиімді екенін көрсетті: жүйенің жалпы энергиясының төмендеуі (211 кДж/моль) оттегі молекуласының активациялық энергиясынан (112 кДж/моль) шамамен екі есе жоғары. Бұл процесс нәтижесінде жоғары ұшқышты SO₂ бөлініп, беткі күкірт атомы жойылып, WSO (оксидтелген WS₂) фазасы түзіледі.

WSO бетіне газдардың адсорбциясы (ТФТ есептеулері). WSO фазасының газ молекулаларымен әрекеттесуін бағалау үшін DFT әдісімен термодинамикалық есептеулер жүргізілді. 3-кестеде түрлі газ молекулаларының адсорбция энтальпиясы (ΔH) мен бос энергиясы (ΔG) келтірілген. Аммиак (NH₃) молекуласы ең теріс мәндермен сипатталады ($\Delta H = -46.62$ кДж/моль; $\Delta G = -25.02$ кДж/моль), бұл оның WSO бетімен берік әрі өздігінен адсорбцияланатынын көрсетеді.

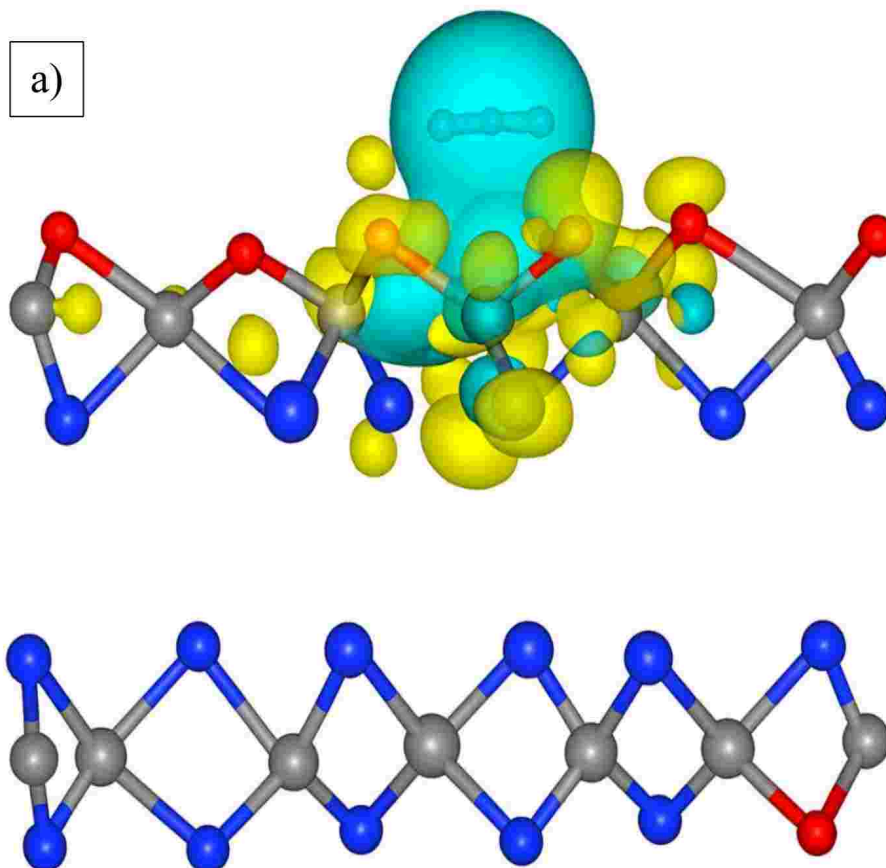
Керісінше, NO₂, O₂, CO және H₂ секілді газдардың бос энергия мәндері NH₃-пен салыстырғанда әлдеқайда жоғары, бұл олардың әлсіз немесе уақытша адсорбциясын білдіреді. Ал H₂O, CO₂, метанол және формальдегид сияқты молекулалар үшін ΔG мәндерінің оң болуы олардың адсорбциясының термодинамикалық тұрғыдан тиімсіз екенін дәлелдейді.

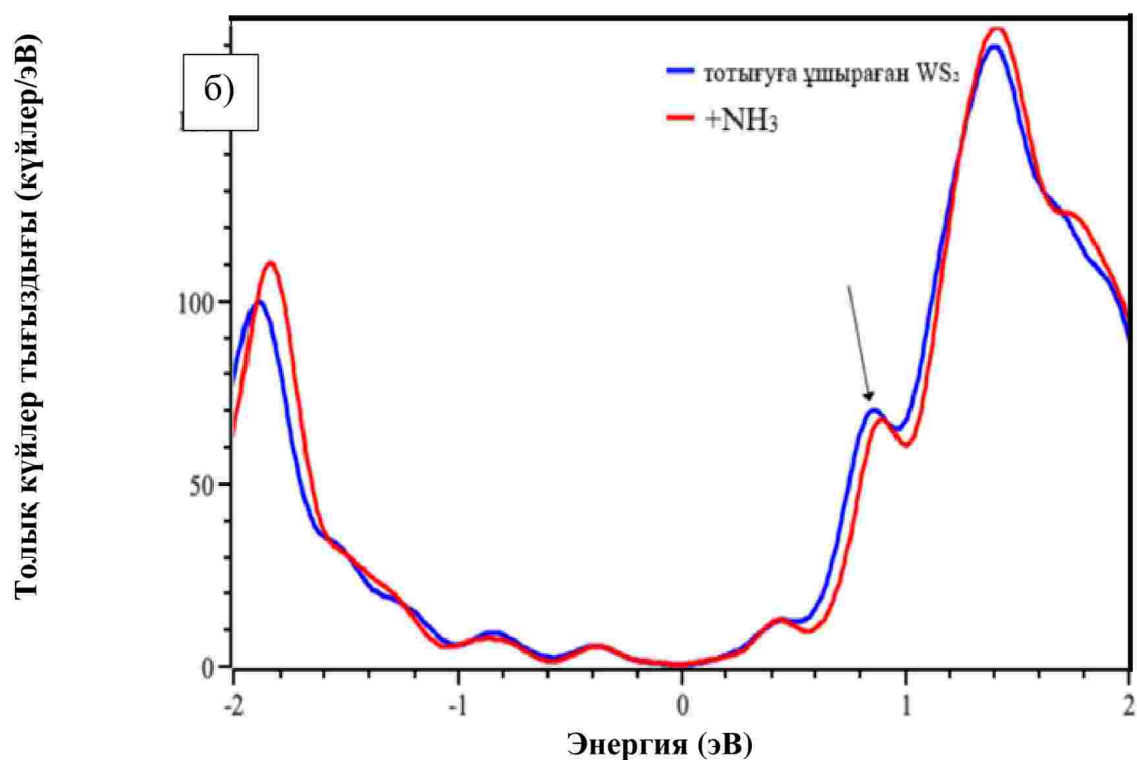
Аммиактың селективтілігі және электрондық құрылымдағы өзгерістер. Аммиактың жоғары селективтілігін оның WSO бетімен адсорбциялық өзара әрекеттесуімен және n-типті донор ретіндегі рөлімен түсіндіруге болады. DFT есептеулері көрсеткендей, NH₃ молекуласы адсорбция кезінде материалға электрон береді, бұл өткізгіштік аймағында жаңа энергетикалық күйлердің пайда болуына және заряд тасымалдағыштар концентрациясының артуына әкеледі. 3.10-суретте осы өзгерістер нақты көрсетілген: аммиак адсорбциясынан кейінгі заряд тығыздығы мен DOS профилінде айқын айырмашылықтар байқалады.

Газ сенсорлық жұмыс механизмі (WS_2/WSO үлгісінде). Газ сенсорларының жұмыс принципі газ молекуласының бетке адсорбциясы және заряд алмасуына негізделген. NH_3 секілді электрон донор газдар материалға электрон беріп, өткізгіштікті арттырады (n-тип), ал NO_2 және O_2 секілді акцептор газдар электрон тартып, өткізгіштікті төмендетеді. Бұл донор/акцептор механизмі WS_2/WSO сенсорлық жауаптың негізін құрайды. Сонымен қатар, дефектілер енгізу (мысалы, S-вакансиялар) аммиактың адсорбциясын едәуір күшейтіп, сенсор сезімталдығын арттырады.

Газ молекуласының сенсордан десорбциясы жоғары температура немесе УФ-сәуле арқылы қамтамасыз етілуі мүмкін. Бұл сенсордың қайта пайдаланылуын және ұзақмерзімді тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

WSO сенсорлық материалдарының артықшылықтары мен болашағы. WSO фазасы жоғары селективтілік, жылдам жауап беру, регенерация мүмкіндігі және төмен жұмыс температурасы секілді артықшылықтарға ие. Бұл қасиеттер оны өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында, экологияда және медицинада аммиакты анықтау үшін тиімді сенсорлық материал ретінде ұсынады. DFT және эксперименттік деректер негізінде WSO материалдарының болашағы зор екендігі дәлелденді.





3.10 сурет - Аммиак молекуласын тотығуға ұшыраған WS_2 (WSO) бетіне адсорбциялағаннан кейінгі заряд тығыздығындағы өзгеріс (а) және электрондық құрылымдағы өзгеріс (б). Жебе аммиак молекуласын адсорбциялау нәтижесінде супержасушаның өткізгіштік аймағында болған өзгерісті көрсетеді.

Кесте 2 – Түрлі газдардың тотығуға ұшыраған WS_2 (WSO) бетінде адсорбциялануына қатысты энтальпиялары мен бос энергиялары (бөлме температурасында, кДж/моль)

Газ	Энтальпия	Бос энергия
O_2	-21.55	-10.06
H_2O	-7.18	+24.12
CO_2	-26.50	+11.5
H_2	-12.38	-4.18
CO	-21.69	-2.34
NO_2	-23.23	-9.87
NH_3	-46.62	-25.02
Метанол	-33.57	+4.63
Формальдегид	-22.01	+8.67

Гибридті құрылым сипаттамасы. HF қышқылымен өңделген Ti_3C_2Tx MXene-нің СЭМ кескіндері оның көпқабатты, аккордеон [50] тәрізді құрылымын көрсетеді (сур. 3.4 қараңыз). WS_2 қабаттарының MXene қабаттары арасына кірістірілуі қабатаралық қашықтықты ұлғайтып, Ti_3C_2 MXene-нің (002) жазықтығы үшін рентгендік диффракция шыңының 9.1° -ден 7.2° -ге жылжуы арқылы дәлелденеді. Бұл өзгеріс WS_2 наноқабаттарының MXene қабаттары арасына интеркалдануын және гибридтің іргелі-қабатты құрылымын айғақтайды [51].

Фазалық және химиялық талдау. Гибридтің рентгендік диффракция талдауында WS_2 фазасына тән гексагональдық құрылымның (мысалы, (002), (004), (100) және т.б. жазықтықтары) шыңдары байқалады [51]. Ал MXene үшін (002) шыңы бастапқыда 9.1° -те орналасса, WS_2 енгізілген гибридте 7.2° -ге жылжи отырып, екі фазаның да синтез кезінде сақталғанын көрсетеді [51]. Бұл нәтижелер Ti_3C_2 және WS_2 екі фазасының бірдей болуын растайды. Ti 2p-спектрінде ~ 454.9 – 455.8 эВ аралығындағы шыңдар Ti–C байланысына, ~ 458.8 эВ шыңы Ti–O байланысына сәйкес келеді [51]. W 4f-спектрінде $\sim 32.0/34.1$ эВ шыңдары WS_2 құрамындағы W^{4+} (W–S) күйін, ~ 35.4 эВ шыңы WO_x (W–O) күйін көрсетеді. S 2p-те $162.3/163.2$ эВ екілік шыңдары WS_2 ішіндегі S–W байланыстарын айғақтайды. Осы талдаулар қабаттардағы Ti–C, Ti–O, S–W байланыстары мен беткі WO_x оксидтік топтарының болуын растайды және MXene мен WS_2 фазаларының бірлігін көрсетеді.

Газға сезімталдық. Әдебиет деректері бойынша, Ti_3C_2/WS_2 гибридинің аммиакқа селективтілігі мен сезімталдығы жоғары екені көрсетілген. WS_2 қабаттарының үлкен беткі ауданы мен белсенді адсорбциялық орындары NH_3 молекулаларын тиімді ұстаса, көпқабатты MXene қабаттары жоғары өткізгіштік электрон арнасын қамтамасыз етеді. Мысалы, құрамында 25 % WS_2 бар Ti_3C_2/WS_2 гибридтік сенсоры бөлме температурасында 0.1–5 ppm аралығындағы NH_3 -ке 3–29 % аралығындағы күшті жауап береді [32]. Ti_3C_2 MXene-нің жоғары электр өткізгіштігі мен беттік функционалдық топтарының (–O, –OH және т.б.) көптігі NH_3 -ке селективтілік пен сезімталдықты одан әрі жақсартады [50].

Сенсорлық механизм. NH_3 молекулаларының адсорбциясы кезінде олар материал бетіне электрон береді, бұл заряд алмасуға әкеледі. Р-түрлі WS_2 қабатында NH_3 электронды донациялап, бос тесіктер саны азайғанда өткізгіштік кедергісі жоғарылайды (өткізгіштік төмендейді) [52]. Осылайша аммиактың берілуі n-түрлі допингтік әсер туғызып, өткізгіштік электроны концентрациясын өзгертеді. Нәтижесінде гибридтің кедергісі өседі және газдың адсорбциясына тәуелді өткізу сигналы пайда болады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл дипломдық жұмыста MXene және WS₂ негізінде алынған наноқұрылымды материалдардың морфологиясы, фазалық құрамы, химиялық күйі және газға сезімталдық қасиеттері жан-жақты зерттелді. Жұмыстың негізгі мақсаты — екі өлшемді материалдар негізінде аммиак газына селективтілігі жоғары, бөлме температурасында жұмыс істей алатын сенсорлық материал алу және оны кешенді талдау болды.

WS₂ материалының газбен әрекеттесу механизмін зерттеу мақсатында тығыздық функционалы теориясы (ТФТ) негізінде бетінің тотығу процесі модельденді. Есептеулер нәтижесінде оттегі молекуласының диссоциацияланып, S–O ковалентті байланысын түзуі энергетикалық жағынан тиімді екені анықталды (энергия төмендеуі 211 кДж/моль, активация энергиясы 112 кДж/моль). Бұл процесс нәтижесінде жоғарғы күкірт қабаты жойылып, WSO фазасы түзіледі. ТФТ әдісімен жүргізілген газ адсорбциясына қатысты есептеулер WSO бетінде аммиак молекуласының басқа газдарға қарағанда әлдеқайда тиімді адсорбцияланатынын көрсетті. Адсорбция кезінде аммиак электрон доноры ретінде әрекет етіп, материалдың өткізгіштік сипаттамасын өзгертіп, сенсорлық жауап тудырады.

Зерттеудің келесі кезеңінде MXene/WS₂ гибриді синтезделіп, оның морфологиясы СЭМ әдісімен зерттелді. Нәтижелер MXene-нің аккордеон тәрізді көпқабатты құрылымын және WS₂ қабаттарының MXene арақабаттарына енгізілгенін көрсетті. Рентгендік диффракция деректері гексагональды WS₂ фазасының және Ti₃C₂ фазасының сақталғанын дәлелдеді. РФС спектрлік талдауы гибрид құрамындағы негізгі химиялық байланыстарды (Ti–C, Ti–O, S–W, WO_x) көрсетті, бұл екі фазаның өзара әрекеттесуін және беткі функционалдық топтардың болуын растады.

MXene/WS₂ гибридінің газға сезімталдық қасиеттері әдеби деректер мен құрылымдық ерекшеліктерге сүйене отырып бағаланды. WS₂ қабаттарының кең беткі ауданы мен адсорбциялық белсенділігі, ал MXene фазасының жоғары электрөткізгіштігі материалдың аммиак молекулаларын тиімді адсорбциялап, сенсорлық сигнал тудыруына жағдай жасайды. Сенсорлық механизм NH₃ молекуласының электрон беруі арқылы өтеді — бұл өткізгіштік кедергісінің өзгеруіне алып келеді. Бұл қасиеттердің барлығы MXene/WS₂ гибридин бөлме температурасында жұмыс істейтін, жоғары сезімтал және селективті сенсор ретінде қолдануға болатынын дәлелдейді.

Жалпы, бұл жұмыста алынған нәтижелер WS₂ және MXene/WS₂ негізіндегі сенсорлық материалдардың аммиак газын анықтауда болашағы зор екендігін көрсетті. Мұндай материалдар экология, ауыл шаруашылығы, өнеркәсіп және медицина салаларында газды талдау құрылғыларын жасауға кеңінен қолданылуы мүмкін. Осы жұмыстың нәтижелері жаңа буындағы газ сезгіш сенсорлар мен электрондық құрылғыларды жасау үшін WS₂ және MXene негізіндегі гибридтерінің тиімділігі мен тұрақтылығын арттырудың практикалық әлеуетін көрсетті.

Дипломдық жұмысты орындау барысында Ғылым және жоғары білім министрлігінің ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитетімен ұсынылған НАН РК журналында мақала жарияланды (Қосымша А) және ғылыми халықаралық конференцияларда екі тезис жарияланды (Қосымша Б, В). Сондай-ақ, шетелдік және отандық ғылыми тағылымдамалардан сәтті өтілді (Қосымша Г, Ғ) және дипломдық жұмықа әдебиетпен жұмыс жасауға арналған метрикалық құралдармен жұмыс жасау үшін қосымша оқу курсы өтілді (Қосымша Д).

АНЫҚТАМАЛАР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ӨМД – өтпелі металл дихалькогенидтер

2D – екі өлшемді

ТФТ – тығыздық функционалы теориясы

MAX - Ti_3AlC_2

WS_2 – вольфрам дисульфиді

ЭДС – энергия-дисперсиялық спектроскопия

РФС – рентген фотоэлектрондық спектроскопиясы

СЭМ – сканерлеуші электрондық микроскопия

РД – рентгендік дифракция

Mxene – Ti_3C_2

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Joseph S. et al. A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures // Mater. Chem. Phys. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 297.
2. Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // Adv. Phys. Taylor & Francis Group, 1969. Vol. 18, № 73. P. 193–335.
3. Chen H. et al. The Recent Progress of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Their Phase Transition // Cryst. 2022, Vol. 12, Page 1381. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 12, № 10. P. 1381.
4. Kuc A., Zibouche N., Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS2 // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2011. Vol. 83, № 24.
5. Muoi D. et al. Electronic properties of WS2 and WSe2 monolayers with biaxial strain: A first-principles study // Chem. Phys. Elsevier B.V., 2019. Vol. 519. P. 69–73.
6. Gultom P. et al. Structural and Optical Properties of Tungsten Disulfide Nanoscale Films Grown by Sulfurization from W and WO3 // Nanomaterials. MDPI, 2023. Vol. 13, № 7.
7. Stier A. V. et al. Exciton diamagnetic shifts and valley Zeeman effects in monolayer WS2 and MoS2 to 65 Tesla // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 7, № 1. P. 1–8.
8. Lan C. et al. 2D WS2: From Vapor Phase Synthesis to Device Applications // Adv. Electron. Mater. Blackwell Publishing Ltd, 2021. Vol. 7, № 7.
9. Mohl M. et al. 2D Tungsten Chalcogenides: Synthesis, Properties and Applications // Adv. Mater. Interfaces. Wiley-VCH Verlag, 2020. Vol. 7, № 13.
10. Ghosh S. et al. Cathodoluminescence in single and multiwall WS2nanotubes: Evidence for quantum confinement and strain effect // Appl. Phys. Rev. American Institute of Physics Inc., 2020. Vol. 7, № 4.
11. Chandrasekar H., Nath D.N. Electron mobility in few-layer Mo x W 1-x S 2.
12. Yan P. et al. Large-area tungsten disulfide for ultrafast photonics // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 9, № 5. P. 1871–1877.
13. Brüser V. et al. Single- to Triple-Wall WS2 Nanotubes Obtained by High-Power Plasma Ablation of WS2 Multiwall Nanotubes // Inorganics 2014, Vol. 2, Pages 177-190. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2014. Vol. 2, № 2. P. 177–190.
14. Lin Y.C. et al. Stable 1T Tungsten Disulfide Monolayer and Its Junctions: Growth and Atomic Structures // ACS Nano. American Chemical Society, 2018. Vol. 12, № 12. P. 12080–12088.
15. Kim J.E. et al. Environmental Stimuli-Irresponsible Long-Term Radical Scavenging of 2D Transition Metal Dichalcogenides through Defect-Mediated Hydrogen Atom Transfer in Aqueous Media // Adv. Funct. Mater. Wiley-VCH

Verlag, 2018. Vol. 28, № 44. P. 1802737.

16. Stavrou M. et al. Crystalline Phase Effects on the Nonlinear Optical Response of MoS₂ and WS₂ Nanosheets.

17. Rui Y. et al. Chemically Activating Tungsten Disulfide via Structural and Electronic Engineering Strategy for Upgrading the Hydrogen Evolution Reaction // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society, 2021. Vol. 13, № 42. P. 49793–49801.

18. Wang X. et al. Activation of the WS₂ Inert Plane via W-Site Regulation Promotes the H₂ Evolution Reaction of the WS₂/g-C₃N₄ Photocatalyst // Sol. RRL. John Wiley and Sons Inc, 2023. Vol. 7, № 13. P. 2300130.

19. Bhattacharyya P., Acharyya D. Impact of Device Configurations on Sensing Performance of WS₂-Based Gas Sensors: A Review // IEEE Sens. J. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2021. Vol. 21, № 20. P. 22414–22425.

20. Sebastian A. et al. Benchmarking monolayer MoS₂ and WS₂ field-effect transistors // Nat. Commun. 2021 121. Nature Publishing Group, 2021. Vol. 12, № 1. P. 1–12.

21. Wei B. et al. Triply degenerate semimetal PtBi₂ as van der Waals contact interlayer in two-dimensional transistor // Mater. Futur. 2024, Vol. 3, Issue 2, . Institute of Physics, 2024. Vol. 3, № 2.

22. Iqbal M.A. et al. Ti₃C₂-MXene/Bismuth Ferrite Nanohybrids for Efficient Degradation of Organic Dyes and Colorless Pollutants // ACS Omega. American Chemical Society, 2019. Vol. 4, № 24. P. 20530–20539.

23. Hu S. et al. Sensitivity-enhanced surface plasmon resonance sensor utilizing a tungsten disulfide (WS₂) nanosheets overlayer // Photonics Res. Vol. 6, Issue 6, pp. 485-491. Optica Publishing Group, 2018. Vol. 6, № 6. P. 485–491.

24. Van Nguyen T. et al. Electrocatalysts based on MoS₂ and WS₂ for hydrogen evolution reaction: An overview // Batter. Energy. John Wiley and Sons Inc, 2023. Vol. 2, № 3. P. 20220057.

25. Zhang X.H. et al. Hydrothermal synthesis of ultrathin WS₂ nanosheets as anodes for sodium-ion batteries // Chalcogenide Lett. 2022. Vol. 19, № 11. P. 817–824.

26. Zhou Y. et al. Layer-Dependent Sensing Performance of WS₂-Based Gas Sensors // Nanomaterials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. Vol. 14, № 2. P. 235.

27. Yan W. et al. Conductometric gas sensing behavior of WS₂ aerogel // FlatChem. Elsevier, 2017. Vol. 5. P. 1–8.

28. Alagh A. et al. PdO and PtO loaded WS₂ boosts NO₂ gas sensing characteristics at room temperature // Sensors Actuators B Chem. Elsevier, 2022. Vol. 364. P. 131905.

29. Minezaki T. et al. Hydrogen Sensing Mechanism of WS₂ Gas Sensors Analyzed with DFT and NAP-XPS // Sensors (Basel). MDPI, 2023. Vol. 23, № 10. P. 4623.

30. Ko K.Y. et al. Improvement of Gas-Sensing Performance of Large-

Area Tungsten Disulfide Nanosheets by Surface Functionalization // ACS Nano. American Chemical Society, 2016. Vol. 10, № 10. P. 9287–9296.

31. Adomaviciute-Grabusove S. et al. Monitoring Ti₃C₂T_x MXene Degradation Pathways Using Raman Spectroscopy // ACS Nano. American Chemical Society, 2024. Vol. 18, № 20. P. 13184–13195.

32. Sardana S. et al. WS₂ nanosheets decorated multi-layered MXene based chemiresistive sensor for efficient detection and discrimination of NH₃ and NO₂ // Sensors Actuators B Chem. Elsevier B.V., 2023. Vol. 394. P. 134352.

33. Scardamaglia M. et al. Operando Investigation of WS₂ Gas Sensors: Simultaneous Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electrical Characterization in Unveiling Sensing Mechanisms during Toxic Gas Exposure // ACS Sensors. American Chemical Society, 2024. Vol. 9, № 8. P. 4079–4088.

34. Zhu W., Low T., Wang H. Recent progress on the mechanical exfoliation of 2D transition metal dichalcogenides You may also like Nanoscale electronic devices based on transition metal dichalcogenides. 2022.

35. Adilbekova B. et al. Liquid phase exfoliation of MoS₂ and WS₂ in aqueous ammonia and their application in highly efficient organic solar cells // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 8, № 15. P. 5259–5264.

36. Wong S.L., Liu H., Chi D. Recent progress in chemical vapor deposition growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. Pergamon, 2016. Vol. 62, № 3. P. 9–28.

37. Yan J. et al. CVD controlled preparation and growth mechanism of 2H-WS₂ nanosheets // Vacuum. Pergamon, 2023. Vol. 207. P. 111564.

38. Tiefenbacher S. et al. Epitaxial films of WS₂ by metal organic van der Waals epitaxy (MO-VDWE) // Surf. Sci. North-Holland, 1994. Vol. 318, № 1–2. P. L1161–L1164.

39. Schütze A. et al. Exploring Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy as an Alternative Pathway towards 2D Transition Metal Dichalcogenides WSe₂ and WS₂ // Small Struct. John Wiley and Sons Inc, 2024. Vol. 5, № 12. P. 2400306.

40. Somveer et al. Enhanced structural, morphological and optical properties of WS₂ nanorods synthesized via hydrothermal methodology // Mater. Sci. Eng. B. Elsevier Ltd, 2025. Vol. 313.

41. Nayak A.K. et al. Facile Synthesis of N-Doped WS₂ Nanosheets as an Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media // Catal. 2020, Vol. 10, Page 1238. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 10, № 11. P. 1238.

42. Kundrat V. et al. W₁₈O₄₉ Nanowhiskers Decorating SiO₂ Nanofibers: Lessons from In Situ SEM/TEM Growth to Large Scale Synthesis and Fundamental Structural Understanding // Cryst. Growth Des. American Chemical Society, 2024. Vol. 24, № 1. P. 378–390.

43. Zhang N. et al. Preparation of aligned W₁₈O₄₉ nanowire clusters with high photocatalytic activity // Mater. Sci. Eng. B. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 218. P. 51–58.

44. Huang F., Jian J.K., Wu R. Few-layer thick WS₂ nanosheets produced by intercalation/exfoliation route // *J. Mater. Sci.* Springer New York LLC, 2016. Vol. 51, № 22. P. 10160–10165.
45. Zhang A. et al. MXene-Based Nanocomposites for Energy Conversion and Storage Applications // *Chem. – A Eur. J.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 26, № 29. P. 6342–6359.
46. Tekalgne M.A. et al. MXene Hybrid Nanosheet of WS₂/Ti₃C₂ for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2023. Vol. 8, № 44. P. 41802–41808.
47. Yang W. et al. Covalently Sandwiching MXene by Conjugated Microporous Polymers with Excellent Stability for Supercapacitors // *Small Methods*. John Wiley and Sons Inc, 2020. Vol. 4, № 10.
48. Villamayor M.M.S. et al. Wafer-sized WS₂ monolayer deposition by sputtering // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 14, № 17. P. 6331–6338.
49. Rozmysłowska-Wojciechowska A. et al. Influence of modification of Ti₃C₂ MXene with ceramic oxide and noble metal nanoparticles on its antimicrobial properties and ecotoxicity towards selected algae and higher plants †. 2019.
50. Cheng K. et al. Research Progress on Ammonia Sensors Based on Ti₃C₂T_x MXene at Room Temperature: A Review // *Sensors*. 2024. P. 4465.
51. Ranjith K.S. et al. WS₂-intercalated Ti₃C₂T_x MXene/TiO₂-stacked hybrid structure as an excellent sonophotocatalyst for tetracycline degradation and nitrogen fixation // *Ultrason. Sonochem.* Elsevier B.V., 2023. Vol. 100. P. 106623.
52. Scardamaglia M. et al. Operando Investigation of WS₂ Gas Sensors: Simultaneous Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electrical Characterization in Unveiling Sensing Mechanisms during Toxic Gas Exposure // *ACS Sensors*. American Chemical Society, 2024. Vol. 9, № 8. P. 4079–4088.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОКСИХОЛОРИДА
СУРЬМЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК

Шонгалова А.К.

PhD, Satbayev University, Физико-технический институт, Алматы,
Казахстан

Сайлаубек А.

студент магистратуры, Satbayev University, Физико-технический институт,
Алматы, Казахстан

Кемелбекова А.Е.

PhD, Satbayev University, Физико-технический институт, Алматы,
КазахстанDOI: <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.309>

Ключевые слова: оксихлорид сурьмы, фотокатализ, моноклинная фаза, гидротермальный синтез, спектроскопия комбинационного рассеяния

АННОТАЦИЯ

Оксихлорид сурьмы ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$) является перспективным материалом для применения в фотокатализе, для хранения энергии в калий-ионных аккумуляторах и в качестве огнестойкой добавки для различных материалов. Данная статья подчеркивает важность контроля синтеза для получения кристаллов с улучшенными функциональными характеристиками. В статье представлен процесс получения объемных кристаллов $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ методом гидротермального синтеза с использованием хлорида сурьмы, глицерина и гидразин-гидрата. Изучены структурные и морфологические характеристики полученных кристаллов с применением рентгенофазного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии. Полученные результаты показали, что кристаллы кристаллизуются в моноклинной фазе с пространственной группой $P2(1)/C$, демонстрируя слоистую структуру и плотное расположение зерен. Спектры комбинационного рассеяния света подтвердили наличие валентных колебаний связей $\text{Sb}-\text{Cl}$ и $\text{Sb}-\text{O}$, характерных для

PDF

ОПУБЛИКОВАН

2024-12-17

КАК ЦИТИРОВАТЬ

Шонгалова, А., Сайлаубек, А. & Кемелбекова, А. (2024). ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОКСИХОЛОРИДА СУРЬМЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК. «Доклады НАН РК», (4), 82–89.
<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.309>

Другие форматы
библиографических
ссылок

ВЫПУСК

№ 4 (2024): Доклады НАН РК

РАЗДЕЛ

ФИЗИЧЕСКИЕ НАУКИ



Visitors

103,154	927
26,150	898
13,268	829
4,234	774
2,125	747
1,584	625
1,066	608
1,026	528

FLAG counter

Отправить материал

Свидетельство

Редакционная политика
журналаПолитика редакции по
внесению изменений в
опубликованные статьи

Правила рецензирования

Редакционная этика

Редакционная коллегия

Требования

Оплата



Индексируется

Количество цитирований: 10
Министерство образования и науки Республики Казахстан



Б қосымшасы – Конференция тезісі

Халықаралық ғылыми конференцияда жарияланған тезис

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті
Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби
Al-Farabi Kazakh National University



Физика-техникалық факультет
Физико-технический факультет
Faculty of Physics and Technology

Студенттер мен жас ғалымдардың
«ФАРАБИ ӘЛЕМІ»
атты халықаралық ғылыми конференциясы

ТЕЗИСТЕР ЖИНАҒЫ СБОРНИК ТЕЗИСОВ BOOK OF ABSTRACTS

Международная научная конференция
студентов и молодых ученых
«ФАРАБИ ӘЛЕМІ»

International Scientific Conference of Students
and Young Scientists
«FARABI ALEMİ»

Алматы, 3-5 апреля 2025

Алматы
Қазақ университеті
2025

ӘОЖ 546.86

СҮРМЕ ОКСОХЛОРИДІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Сайлаубек А., Шангалова А.,
Ғылыми жетекшісі: PhD, доц. оқытушы Шангалова А. Қ.
Қ. Н. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ, ФТИ ЖНПС, Алматы, Қазақстан
e-mail: ashan@kaznu.kz

Түйінді сөздер: Сүрме оксохлориді, гидротермиялық синтез, рентгендік фазалық талдау, Раман спектроскопиясы, сканерлеуші электрондық микроскоп.

Сүрме оксохлориді ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$) — ерекше құрылымға ие күрделі бейорганикалық қосынды. Ол моноклиндік жүйеде ($P2_1/c$) кристалданады және 3.12–3.38 эВ аралығындағы тікелей түйілім салынған айырма (band gap) не жергілікті отырып болып табылады. Бұл қасиет оны оптоэлектроника, фотокатализ және сенсорлық құрылғылар сияқты түрлі қолдану салалары үшін перспективалы етеді [1]. $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ құрылымы қабытталған, онда сүрме оксиді мен хлорид иондарының қабыттары кезектесіп орналасады. Мұндай қабыттық құрылым материалдың физикалық және химиялық қасиеттеріне әсер етіп, оны жоғары фотокатализативтік белсенділікке және тиімді жарық тасымалдауға қабілетті етеді. Сонымен қатар, материалдың химиялық тұрақтылығы мен коррозияға төзімділігі оны қатал орталарда қолдануға мүмкіндік береді.

Бұл жұмыста сүрме хлориді, глинерин және гидротермиялық негізінде гидротермиялық синтез әдісі арқылы $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ молекулаларын алу процесі зерттелген. Алынған үлгілердің құрылымдық және морфологиялық сипаттамалары рентгендік фазалық талдау, Раман спектроскопиясы және сканерлеуші электрондық микроскопия әдістерімен зерттелді.

Нәтижесінде, үлгілер $P2_1/c$ кеңістіктік тобына жататын моноклиндік торға кристалданады. Үлгілердің фазасы рентгендік талдау көмегімен расталды. Жарықтың комбинациялық шынғау режимдерінің спектрлік шыңдармен шықты сәйкестігін анықтау үшін алынған кристалды құрылым негізінде теориялық есептеулер жүргізілді.

Алғыс: Зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрінің ғылым комитетінің АР19178659 ғылыми-зерттеу жұбасын қаржылық қолдауымен жүзеге асырылды.

Әдебиеттер

1. Makhlofi E., Hachani S. E., Fatah A., Mrooz B. Wet Chemical Synthesis of $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ Used as an Effective Photocatalyst for Methylene Blue and Crystal Violet Degradation under Visible Light Irradiation // *Annales de Chimie-Science des Matériaux*. – 2022. – Vol. 46. – No. 2. – p. 69–74.

В қосымшасы – Конференция сертификаты

Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияға қатысу жайлы
сертификаты

«ТАУ-КЕН МЕТАЛЛУРГИЯ САЛАСЫНДАҒЫ ТҰРАҚТЫ ДАМУ ЖӘНЕ ЗАМАНАУИ
КЕШЕНДІ, РЕСУРСТАРДЫ ҮНЕМДЕЙТІН ЖӘНЕ ЭНЕРГИЯ СЫЙЫМДЫЛЫҚТЫ
ТЕХНОЛОГИЯЛАР»



Г қосымшасы – Шетелдік тағылымдама сертификаты

Шетелдік ғылыми тағылымдаманы сәтті аяқтау жайлы сертификат



Ғ қосымшасы – Отандық тағылымдама сертификаты

Отандық ғылыми тағылымдаманы сәтті аяқтау жайлы сертификат



Д қосымшасы – Scopus сертификат

Scopus дерекқорында әдебиет, журнал және метрикамен жұмыс жасау туралы оқу курсын өткені жайлы сертификат

