

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

Отунчи Еділ Сакенұлы

«Перспективті электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7М07301- «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру
бағдарламасы

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҒЫЛЫМ 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 620.1:537.226 Қолжазба ретінде

Отунчи Еділ Сакенұлы

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Магистр академиялық дәрежесі үшін

«Перспективті электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

7М07301- «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру
бағдарламасы

Ғылыми жетекші

PhD

Шонғалова А. Қ.
« 30 » 05 2025 ж

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

Рецензент

Көміртекті наноматериалдар

зерт.менгерушісі, PhD

Досжанов О.Е.
« 29 » 05 2025 ж

Норма бақылаушы

Тех. ғыл. магистрі

Етиш Т.Е.
« 02 » 06 2025 ж

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«Материалтану, нанотехнология
және инженерлік физика»
кафедра меңгерушісі

Какимов У.К.
« 02 » 06 2025 ж.

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

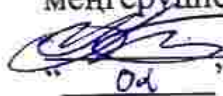
Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

7M07301- «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы»

БЕКІТЕМІН

«Материалтану, нанотехнология
және инженерлік физика» кафедрасы
менгерушісі, PhD докторы

 Какимов У.К.
" 04 " 06 2025 ж.

**Магистрлік тапсырманы орындауға арналған
ТАПСЫРМА**

Магистрант Отунчи Еділ Сакенұлы

Тақырыбы : Перспективті электрод материалдарын синтездеу және зерттеу

Академиялық мәселелер жөніндегі проректордың «04» желтоқсан 2023 ж
№ 548-П/Ө бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі: « 12 » 06 2025 ж

Магистрлік диссертацияның бастапқы деректері: Перспективті электрод
материалдарын синтездеу және зерттеу

Магистрлік диссертацияда әзірленетін сұрақтар тізімі:

- Перспективті электрод материалдарын зерттеудің ғылыми негіздері;
- MoS_2 негізіндегі құрылымдардың физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу;
- MoS_2 негізіндегі мөлдір өткізгіш қабаттардың құрылымдық, оптикалық және электрлік қасиеттерін талдау;
- MoS_2 материалдарын синтездеу әдістері;
- MoS_2 материалдарының құрылымдық және морфологиялық қасиеттерін зерттеу;
- Электрод материалдарының электрлік белсенділігін зерттеу.

Графикалық материалдардың тізбесі (міндетті сызбаларды дәл көрсете отырып):

1. Электрод материалдарының жалпы құрылымдық схемасы (MoS_2 негізіндегі гетерокұрылымдар);
2. MoS_2 қабатының кристаллографиялық құрылымы және құрылымдық модельдері;
3. MoS_2 қабатын алу технологияларының блок-схемасы (CVD және магнетрондық тұндыру);
4. MoS_2 қабаттарының оптикалық және электрлік сипаттамаларының графиктері;
5. MoS_2 негізіндегі электрод материалдарының вольт-амперлік сипаттамалары.

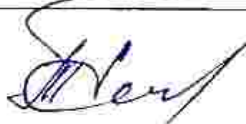
Ұсынылатын негізгі әдебиеттер:

- [1] Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Plenum Press, 1999.
- [2] Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Schalkwijk W.V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // Nature Mater. — 2005. — Vol. 4. — P. 366.
- [3] Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. Graphene-based ultracapacitors // Nano Lett. — 2008. — Vol. 8. — P. 3498.
- [4] Wu H.P., He D.W., Wang Y.S., Fu M., Liu Z.L., Wang J.G., Wang H.T. Performance of electrochemical capacitors based on carbon materials // IEEE Trans. — 2010. — P. 465.

Магистрлік диссертацияны орындау
Кестесі

Бөлімдер атауы, әзірленетін 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	30.05.2025	
Тәжірибелік бөлім	Шонғалова А. Қ. PhD	30.05.2025	
Норма бақылау	Етиш Т.Е., техника ғылымдарының магистрі, ассистент	02.06.2025	

Ғылыми жетекші  Шонғалова А. Қ.

Тапсырманы орындаған студент  Отунчи Е. С.

Күні " 02 " 06 2025

РЕЦЕНЗИЯ

магистрлік диссертациялық жұмысы бойынша

Отунчи Еділ Сакенұлы

7M07301- «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру
бағдарламасы

Такырып бойынша: «Перспективті электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

Орындалды:

а) Графикалық бөлім 35 парақтарда

б) түсіндірме жазба 31 беттерінде

ЖҰМЫСҚА ЕСКЕРТУЛЕР

Ұсынылған магистрлік диссертациялық жұмыс молибден дисульфиді (MoS_2) негізінде перспективті электрод материалдарын синтездеп, олардың құрылымдық және физикалық қасиеттерін зерттеуге арналған. Жұмыстың өзектілігі — заманауи энергия сақтау құрылғылары үшін тиімді және арзан материалдарға деген сұраныстың артуымен тікелей байланысты. MoS_2 және Ni/MoS_2 гетероқұрылымды қабаттарды алу үшін магнетронды тұндыру және химиялық бу фазасындағы тұндыру (CVD) әдістері қолданылды. Бұл тәсілдердің ерекшеліктері мен артықшылықтары салыстырмалы түрде бағаланып, алынған үлгілердің морфологиясы, элементтік құрамы, кристалдық құрылымы мен оптикалық сипаттамалары SEM, EDS және Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңалығы — әртүрлі синтездеу әдістерімен алынған MoS_2 және гетероқұрылым қабаттарының қасиеттеріне құрылымдық факторлардың әсерін нақты тәжірибелік деректер негізінде талдау. Автор электрод материалдарының өнімділігін арттыру мақсатында гетероқұрылымдар түзу тәсілін қолданып, олардың тиімділігін дәлелдейтін нәтижелер ұсынған. Жұмыс нәтижелері болашақта сенімді әрі тиімді функционалдық материалдар жасауда ғылыми негіз бола алады.

Жұмысты бағалау

Магистрант зерттеу барысында алға қойылған ғылыми міндеттердің барлығын толық әрі сапалы орындалып, айрықша қырлары ретінде мыналарды атап өтуге болады:
– зерттеулерге терең әрі кешенді талдау жүргізілуі;
– алынған нәтижелердің практикалық маңыздылығы, оларды келешекте фотоэлектрлік құрылғыларда қолдануға болатындығы.

Жүргізілген талдау негізінде жұмысты 90% деп бағалаймын. Магистрант Отунчи Еділ Сакенұлы 7M07301- «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.

Рецензент

Нанобиотехнология

зерт.менгерушісі, PhD

Досжанов Е.О.

«19» 05 2025 ж

ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

магистрлік диссертациялық жұмысы бойынша

Отунчи Еділ

7M07301- «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру
бағдарламасы

Тақырып: «Перспективті электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

Магистрант Отунчи Еділдің «Перспективті электрод материалдарын синтездеу және зерттеу» тақырыбындағы магистрлік диссертациялық жұмысы заманауи микро- және наноэлектроникада, сондай-ақ сенсорлық жүйелерде қолдануға болатын жаңа буын екі өлшемді материалдарды зерттеуге бағытталған. Зерттеу аясында молибден дисульфиді (MoS_2) негізінде перспективті электрод материалдары синтезделіп, олардың құрылымдық-фазалық қасиеттері мен функционалдық мүмкіндіктері жан-жақты зерттелді.

MoS_2 материалының құрылымын жақсарту және функционалдығын арттыру мақсатында Ni/MoS_2 гетероқұрылымдар жасалып, олардың морфологиясы, кристалдық құрылымы, химиялық құрамы және электр-химиялық сипаттамалары заманауи зерттеу әдістері — сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), энергия-дисперсиялық спектроскопия (EDS) және Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді. Алынған нәтижелер синтезделген құрылымдардың жоғары кристалдық сапасын, тұрақтылығын және электродтық белсенділігін көрсетті.

Магистрант ғылыми жұмыс барысында шетелдік және отандық зертханаларда тағылымдамадан өтіп, жоғары деңгейдегі ғылыми-зерттеу дағдыларын меңгерді. Зерттеу нәтижелері ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігі ұсынған ғылыми журналда жарияланып, бірнеше халықаралық конференцияларда баяндалды. Жұмыс мазмұны мен ғылыми маңыздылығы тақырыптың өзектілігін дәлелдеп, автордың ғылыми әлеуетін көрсетті.

Жұмысты 90% деп бағалай отырып, магистрант Отунчи Еділ 7M07301- «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша магистр академиялық дәрежесін алуға толық лайық деп есептеймін.

Ғылыми жетекші

PhD докторы, аға оқытушы

А. Шонгалова А.К.

« 30 » 05 2025 ж



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

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

Автор: Отунчи Еділ

Тақырыбы: Перспективті электрод материалдарын синтездеу және зерттеу

Жетекшісі: Шонғалова А.Қ.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 2,2

2-ұқсастық коэффициенті (5): 0,3

Дәйексөз (35): 0.1

Әріптерді ауыстыру: 11

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 55

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.

АНДАТПА

Магистрлік диссертация 66 беттен, 45 суреттен, 89 пайдаланылған әдебиет көздерінен тұрады, жұмыс кіріспеден және үш тараудан тұрады. Бұл магистрлік диссертация перспективті электрод материалдарын синтездеу және олардың құрылымдық сипаттамаларын зерттеуге арналған.

Өзектілігі: жаңа талапқа сай энергетикалық құрылғылардың тиімділігін арттыру және олардың ұзақ мерзімді жұмысын қамтамасыз ету үшін жаңа буындағы перспективті электрод материалдарын әзірлеу және зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Энергияны сақтау және түрлендіру жүйелерінің (батареялар, суперконденсаторлар, күн батареялары және т.б.) тиімді жұмыс істеуі көбінесе олардың электрод материалдарының қасиеттеріне байланысты. Сондықтан, бұл материалдардың құрылымдық және функционалдық сипаттамаларын жақсарту маңызды ғылыми-тәжірибелік міндет болып саналады. Зерттеу нысаны ретінде молибден дисульфиді (MoS_2) негізіндегі құрылымдар таңдалды. MoS_2 қабаттық құрылымға ие, жоғары беткі аудан мен айрықша электрокаталитикалық белсенділікке ие материал болғанымен, оның төмен электрөткізгіштігі мен циклдік тұрақтылығы оның кең ауқымды қолданылуына шектеу қояды. Осы кемшіліктердің ықпал етуінен, зерттеу барысында никельмен (Ni/MoS_2) гетероқұрылым құру мақсатында магнетронды тұндыру және химиялық бу фазасынан тұндыру (CVD) әдістері қолданылды.

Жұмыстың мақсаты — MoS_2 негізіндегі электрод материалдарын синтездеу және олардың құрылымдық-функционалдық қасиеттерін SEM, EDS және Раман спектроскопиясы әдістерімен зерттеу арқылы бағалау. Бұл әдістер алынған материалдардың морфологиясын, элементтік құрамын және құрылымдық фазаларын зерттеуге мүмкіндік береді.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы — MoS_2 негізіндегі материалдардың синтездеу параметрлерін анықтап оларды энергия сақтау құрылғыларында қолдану мүмкіндіктерін зерттеу. Зерттеу нәтижелері MoS_2 -нің өткізгіш фазалар мен аралас құрылымдарды қолданудың тиімді екенін көрсетті. Бұл бағыттағы нәтижелер жаңа буын аккумуляторлар, суперконденсаторлар элементтері үшін тиімді электрод материалдары үшін зерттеуге мүмкіндік береді.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация состоит из 66 страниц, включает 45 рисунков и 89 использованных источников литературы. Работа состоит из введения и трех глав. Данная магистерская диссертация посвящена синтезу перспективных электродных материалов и исследованию их структурных характеристик.

Актуальность: В условиях современных требований к энергетическим устройствам одной из актуальных задач является разработка и исследование новых перспективных электродных материалов для повышения их эффективности и обеспечения длительного срока службы. Эффективность работы систем накопления и преобразования энергии (аккумуляторы, суперконденсаторы, солнечные батареи и т.д.) в значительной степени зависит от свойств электродных материалов. В этой связи улучшение их структурных и функциональных характеристик представляет собой важную научно-практическую задачу.

В качестве объекта исследования были выбраны структуры на основе дисульфида молибдена (MoS_2). MoS_2 обладает слоистой структурой, высоким удельным поверхностным участком и значительной электрокаталитической активностью, однако его низкая электропроводность и ограниченная циклическая стабильность препятствуют его широкому применению. В рамках настоящего исследования для формирования гетероструктур Ni/MoS_2 были применены методы магнетронного напыления и химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Цель работы — синтез электродных материалов на основе MoS_2 и оценка их структурно-функциональных характеристик с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионного анализа (EDS) и рамановской спектроскопии. Эти методы позволяют исследовать морфологию, элементный состав и фазовый состав полученных материалов.

Практическая значимость работы заключается в определении параметров синтеза материалов на основе MoS_2 и изучении их возможностей для применения в устройствах накопления энергии. Результаты исследования показали эффективность использования проводящих фаз и смешанных структур для улучшения электропроводности MoS_2 , что может служить основой для разработки новых электродных материалов для аккумуляторов и суперконденсаторов нового поколения.

ANNOTATION

The master's thesis consists of 66 pages, includes 45 figures, and 89 references. The work is structured into an introduction and three chapters. This master's thesis is devoted to the synthesis of prospective electrode materials and the study of their structural characteristics.

Relevance: In light of modern requirements for energy devices, one of the urgent tasks is the development and investigation of new generation electrode materials to enhance their efficiency and ensure long-term operation. The performance of energy storage and conversion systems (batteries, supercapacitors, solar cells, etc.) largely depends on the properties of the electrode materials. Thus, improving the structural and functional characteristics of these materials is considered a significant scientific and practical challenge.

The object of the study is structures based on molybdenum disulfide (MoS_2). Despite its layered structure, high specific surface area, and notable electrocatalytic activity, the low electrical conductivity and limited cyclic stability of pure MoS_2 restrict its widespread application. In this study, methods of magnetron sputtering and chemical vapor deposition (CVD) were employed to form Ni/MoS_2 heterostructures in order to address these limitations.

Objective of the work — to synthesize electrode materials based on MoS_2 and assess their structural-functional characteristics using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and Raman spectroscopy. These methods enable the study of morphology, elemental composition, and phase structure of the obtained materials.

Practical significance of the work lies in determining the synthesis parameters of MoS_2 -based materials and studying their potential applications in energy storage devices. The research results demonstrated the effectiveness of using conductive phases and mixed structures to enhance the electrical conductivity of MoS_2 , providing a basis for developing new electrode materials for next-generation batteries and supercapacitors.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	8
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	9
1.1 Молибден дисульфиді	9
1.2 Қазіргі заманғы электрод материалдары және олардың түрлері	12
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	18
2.1 Субстраттарды синтезге дайындау процессі	18
2.2 MoS_2 құрылымын химиялық буларды тұндыру (CVD) арқылы синтездеу	20
2.3 Ni/MoS_2 құрылымын синтездеу	24
3 ТӘЖІРИБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛДАУ	31
3.1 Морфологиялық зерттеудің нәтижесі	31
3.2 Құрылымдық сипаттамалар нәтижесін талдау	36
3.3 Электрлік сипаттамасын талдау	48
ҚОРЫТЫНДЫ	52
АНЫҚТАМАЛАР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	53
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	54
<i>А қосымшасы Мақалалар</i>	60
<i>Б қосымшасы Сертификат</i>	61
<i>В қосымшасы Сертификат</i>	62
<i>Г қосымшасы Сертификат</i>	63
<i>Д қосымшасы Сертификат</i>	64

КІРІСПЕ

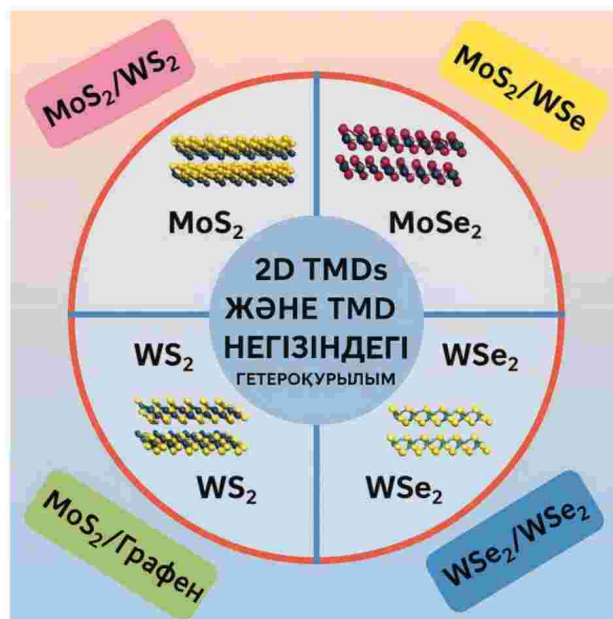
Қазіргі уақытта энергия сақтау және түрлендіру құрылғыларының тиімділігін арттыру мақсатында жаңа буындағы перспективті электрод материалдарын әзірлеу өзекті ғылыми міндеттердің бірі болып табылады. Энергетикалық жүйелердің ұзақ мерзімді және сенімді жұмыс істеуі көбінесе қолданылатын материалдардың құрылымдық және функционалдық қасиеттеріне тікелей байланысты. Соңғы жылдары екі өлшемді (2D) материалдар, әсіресе молибден дисульфиді (MoS_2), энергия сақтау құрылғыларында перспективті электрод материалдары ретінде кеңінен зерттелуде. MoS_2 қабаттық құрылымға, жоғары беткі ауданға және айрықша электрокаталитикалық белсенділікке ие болғанымен, оның төмен электрөткізгіштігі мен циклдік тұрақтылығы кең ауқымды қолданылуына шектеу қояды. Осы мәселелерді шешу мақсатында зерттеуде MoS_2 негізінде никельмен (Ni) гетероқұрылым жасау әдісі қолданылды. Никельдің қосылуы MoS_2 құрылымының электрөткізгіштігін арттыруға және құрылымдық тұрақтылығын жақсартуға мүмкіндік береді. Бұл жұмыстың ғылыми жаңалығы — магнетронды тұндыру және химиялық бу фазасынан тұндыру (CVD) әдістерін қолдану арқылы Ni/ MoS_2 гетероқұрылымдарын синтездеп, олардың құрылымдық-функционалдық қасиеттерін жан-жақты зерттеу болып табылады. Жұмыстың мақсаты — Ni/ MoS_2 негізіндегі электрод материалдарын синтездеу және олардың құрылымдық-функционалдық қасиеттерін SEM, EDS және Раман спектроскопиясы әдістерімен зерттеу. Зерттеу барысында келесі міндеттер қойылды: алынған материалдардың морфологиясы мен элементтік құрамын SEM және EDS әдістерімен зерттеу; Раман спектроскопиясы арқылы фазалық құрам мен құрылымдық өзгерістерді анықтау; материалдардың электрөткізгіштігі мен электрокаталитикалық белсенділігін бағалау. Жұмыстың теориялық маңыздылығы — Ni/ MoS_2 гетероқұрылымдарының құрылымдық-функционалдық қасиеттерін анықтау және синтез параметрлерінің материалдардың қасиеттеріне әсерін зерттеу. Практикалық маңыздылығы — зерттеу нәтижелерін аккумуляторлар мен суперконденсаторлар үшін тиімді электрод материалдарын жасауға қолдану мүмкіндігі. Осылайша, бұл жұмыс энергия сақтау құрылғыларының тиімділігін арттыруға бағытталған жаңа материалдарды әзірлеу мен олардың құрылымдық-функционалдық сипаттамаларын зерттеуге арналған. Мәтіннің қазақша аудармасы төмендегідей болады:

Диссертациялық жұмыс BR21881954—Тиімді фотокаталитикалық электродтарды, фото және газға сезімтал сенсорларды жасау үшін наноқұрылымды материалдарды синтездеу технологияларын әзірлеу жобасының көмегімен жасалынды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Молибден дисульфиді

20-ғасырдың алғашқы онжылдықтарында бір қабатты атомдарды теориялық тұрғыда зерттеу жүргізілгенімен, бір қабатты графенді тәжірибелік жолмен бөліп алу және екі өлшемді (2D) материалдарды тұрақты түрде өндіру тек осы ғасырдың басында ғана мүмкін болды. Бұл жетістік тек графенге ғана емес, сонымен қатар бормен қапталған нитрид (БН) және өтпелі металл дихалькогенидтері (ӨМД) сияқты өзге де екі өлшемді материалдарға ғылыми қызығушылықты арттырды. Себебі бұл материалдар атаулы көлемді түрлеріне қарағанда өзгеше әрі бірегей физикалық қасиеттерге ие. Жартылай өткізгіш молибден дисульфиді (MoS_2) — ең маңызды 2D материалдардың бірі болып саналады. Ол графеннің тыйым салынған аймағының болмауы (нөлдік байланыс) сияқты шектеулерін еңсеріп, жаңа буындағы электрондық және оптоэлектрондық құрылғыларда кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Атап айтқанда, бұл материал транзисторлар мен интегралды электрондық схемаларда, күн батареяларында, фотодетекторлар мен сенсорларда, сондай-ақ жарық шығаратын құрылғыларда үлкен әлеуетке ие [1,2]. Кристалл симметриясына, құрамына, қабаттар санына және жинақтау тәртібіне байланысты реттелетін электрондық қасиеттерге қызығушылық танытқан екі өлшемді өтпелі металл дихалькогенидтері (2D ӨМД) қазіргі уақытта әртүрлі қолданбалар үшін кеңінен зерттелуде. Көптеген белгілі өтпелі металл дихалькогенидтер арасында MoS_2 тамаша қасиеттері мен синтезінің салыстырмалы жеңілдігінің арқасында айтарлықтай қызығушылық тудырған ең перспективалы материалдардың бірі болып табылады [3].



1.1 сурет – Екі өлшемді өтпелі металл дихалькогенидтер класы [4]

Молибден дисульфиді (MoS_2) — қабатты құрылымы бар, ерекше электрондық және физикалық қасиеттерге ие материал. Ол транзисторлар, сенсорлар, аккумуляторлар және суперконденсаторлар сияқты заманауи технологияларда кеңінен қолданылады. MoS_2 қабаттары күкірт (S) және молибден (Mo) атомдарынан тұратын S–Mo–S құрылымынан құралады. Бұл қабаттар арасында әлсіз Ван-дер-Ваальс күштері әсер етеді, бұл материалды қабаттап бөлуге мүмкіндік береді. Бір қабатты 2H-MoS_2 : тікелей тыйым салынған аймақ ~ 1.8 эВ. Көп қабатты немесе көлемді MoS_2 : жанама тыйым салынған аймақ ~ 1.2 эВ [5].

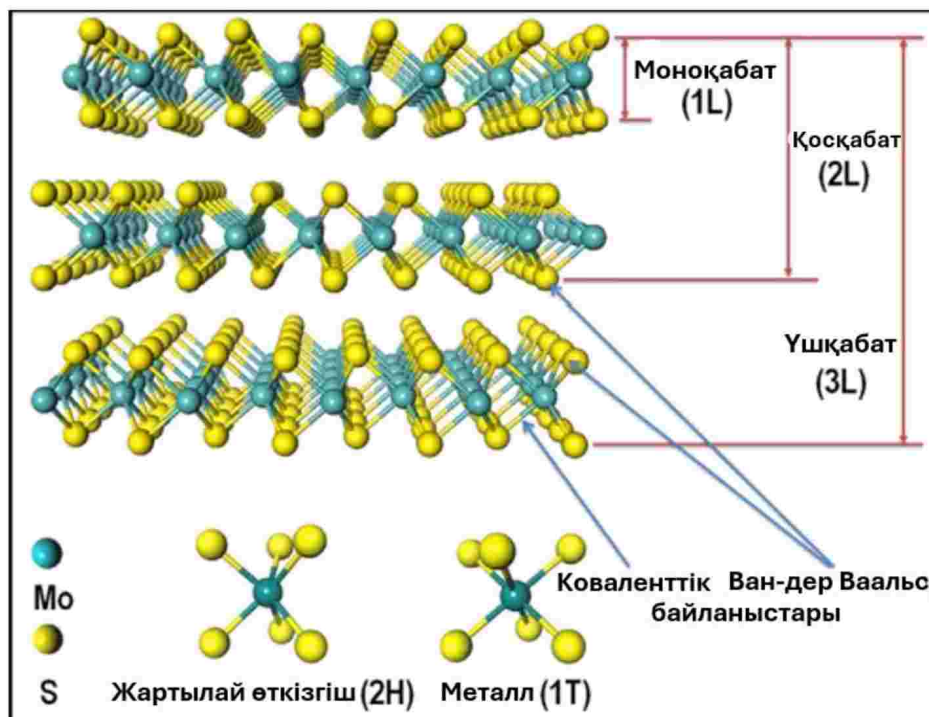


1.2 сурет – Алтыбұрышты қабатты құрылым табиғи молибденит (MoS_2)

MoS_2 -нің қабатты құрылымы, фазалық әртүрлілігі және ерекше электрондық қасиеттері оны заманауи технологияларда қолдануға өте тиімді етеді. Әсіресе, оның бір қабатты формасы жартылай өткізгіш қасиеттері мен тікелей тыйым салынған аймағы арқасында электроникада үлкен қызығушылық тудырады. MoS_2 табиғи жағдайда «молибденит» минералы ретінде кездеседі (сурет 1.2) [6]. Оның көлемді түрінде ол қараңғы, жылтыр қатты зат ретінде көрінеді. Әлсіз қабатаралық өзара әрекеттесу парақтардың бірінің үстінен оңай сырғуына мүмкіндік береді, сондықтан ол жиі майлаушы ретінде пайдаланылады. Оны жоғары вакуумды қолданбаларда графитке балама ретінде де қолдануға болады, бірақ оның максималды жұмыс температурасы графитке қарағанда төменірек. $\text{MoS}_2 \sim 1,2\text{eV}$ жанама жолағы бар жартылай өткізгіш болып табылады, сондықтан оптоэлектроника өнеркәсібі үшін шектеулі қызығушылық тудырады [7].

Бір қабатты MoS_2 кристалдары бір қабат молибден (Mo) атомдарынан және оларды екі жағынан қаптаған екі қабат күкірт (S) атомдарынан тұрады. Бұл қабаттар арасында коваленттік байланыстар түзіліп, 1T немесе 2H құрылымын қалыптастырады (сурет 1.3, схемалық түрде көрсетілген) [8]. Тригональды призмалық құрылымға ие, термодинамикалық тұрақты және табиғатта жиі кездеседі. Бұл фаза жартылай өткізгіш қасиетке ие және бір қабатты жағдайда тікелей тыйым салынған аймаққа ие болады. Бұл

құрылымдарда беткі ілініп тұрған байланыстар болмайды [9]. 1Т фазасы октаэдрлік құрылымға ие, металдық қасиет көрсетеді және синтетикалық жолмен алынады. Бұл фаза термодинамикалық тұрақсыз және 2Н фазасына ауысуы мүмкін. 3R фазасы ромбододекаэдрлік құрылымға ие, сирек кездеседі және кейбір ерекше оптикалық қасиеттерге ие. Екі өлшемді MoS_2 -де 1Т-тен 2Н фазасына өту жоғары температураларда жүреді. 2Н фазасы 1Т фазасына литий иондарын енгізу, электрон сәулесімен сәулелендіру немесе лазерлік өңдеу арқылы да ауыса алады. Бұл ауысулар материалдың өткізгіштік қасиеттерін өзгертуге мүмкіндік береді [10].



1.3 сурет – Қабатты 1Т және 2Н құрылымды MoS_2 кристалдық құрылымдары

Жекелеген күкірт-молибден-күкірт (S-Mo-S) қабаты бір қабатты (SL немесе 1L) MoS_2 түзу үшін коваленттік байланыстар арқылы біріктірілген. Бұл жекелеген қабаттар (SL) Ван-дер-Ваальс (VDW) өзара әрекеттесулері арқылы (0.65 нм аралықпен) жинақталып, көлемді кристалдық құрылымды түзеді. 2Н және 1Т фазалары күкірттің ішкі торының жазықтық бойымен айналу бағытына қарай ажыратылады. Көпқабатты MoS_2 -де осы қабаттардың орналасу реттілігіне байланысты полиморфизм байқалады. Интенсивті зерттеліп жатқан үш фаза бар: 1Т, 2Н және 3R, мұндағы әріптер кристалл симметриясының әртүрлі жүйелерін білдіреді: тригональді, гексагональді және ромбоэдрлік, ал сандар әрбір элементарлы ұяшықтағы қабаттар санын көрсетеді (сурет 1.3) [11].

2Н және 3R фазалары метастабильді 1Т фазасына қарағанда энергия тұрғысынан қолайлы болып табылады және олар табиғи минералдарда да, синтетикалық өнімдерде де кездеседі. Екі фаза да қабатаралық үшбұрышты призмалық үйлесімділікке ие, бірақ қабатаралық байланыс тәсілі әртүрлі [12].

2H-MoS₂ политипінде бір қабаттағы Mo (S) атомдарының орналасуы келесі (жоғары немесе төменгі) қабаттағы S (Mo) атомдарының орналасуымен сәйкес келеді, ал әрбір элементарлы ұяшықтағы екі қабат өзара 60° бұрышпен орналасқан.

3R фазасында үш атомдық қабат бар: ортаңғы қабаттағы S атомдары төменгі қабаттағы Mo атомдарының үстінде орналасқан және жоғарғы қабаттағы гексагональді орталықтың астында орналасады [13]. 3R-MoS₂-нің элементарлы ұяшығындағы үш қабат та бір бағытта орналасқан. Сондай-ақ, комбинациялық шашырау спектрлерін MoS₂-дің әртүрлі фазаларын ажырату үшін қолдануға болатыны хабарланды. Бұдан бөлек, фазалар арасында рентгендік дифракция және фотоэлектрондық спектр бойынша да айырмашылықтар бар. 1T' фазасының бар-жоғын тексеру үшін кеңейтілген әдіс қажет [14].

1.2 Қазіргі заманғы электрод материалдары және олардың түрлері

Энергияны сақтауды бірден өндірілген энергияны сақтайтын процесс ретінде анықтауға болады. Бұл процесс энергияға сұраныс пен ұсыныстың тепе-теңдігін сақтауға көмектеседі. Энергияны сақтау технологиясының бірнеше түрі бар, олардың әрқайсысының өзіндік сипаттамалары мен қолдану салалары бар. Соңғы кездері озық материалдар, суперконденсаторлар, конденсаторлық батареялар және басқа да энергия сақтау жүйелері сияқты әртүрлі салаларда ықтимал қолданылуының арқасында айтарлықтай қызығушылық тудыруда. 21 ғасырдың көптеген озық технологиялары, мысалы, электромобильдер, портативті электронды құрылғылар және жаңартылатын энергия жүйелері жоғары өнімді энергия сақтау жүйелеріне деген сұранысты арттырады.

Қазба отынның жануы климаттың өзгеруіне және адам өміріне қауіп төндіретін экологиялық жағдайлардың қалыптасуына себеп болатын зиянды өнімдердің пайда болуына әкеледі. Бұл мәселелерді шешу үшін зерттеушілер жетілдірілген портативті энергия сақтау құрылғыларын (ПЕСК), мысалы, литий-ионды аккумуляторлар (ЛИА) мен суперконденсаторларды (СК) әзірлеуге бет бұрды. ЛИА мен СК зарядтау/разрядтау жылдамдығының жоғарылығы, жоғары энергия тығыздығы, жоғары қуат тығыздығы, ұзақ қызмет ету мерзімі, циклдік тұрақтылық және экологиялық қауіпсіздігіне байланысты кеңінен қызығушылық тудыруда. Алайда, ЛИА-да көлемнің ұлғаюы, ішкі кедергінің жоғарылығы, литийдің қымбаттауы және қуат тығыздығының төмен болуы оларды кең көлемде пайдалануға кедергі келтіреді [16]. Ал суперконденсаторларды экологиялық қауіпсіздігі, жылу тұрақтылығы, сенімділігі және жақсы электрохимиялық сипаттамалары арқасында энергияға деген әлемдік сұранысты қанағаттандыруда табысты қолданылуда [16,17].

Суперконденсаторларды көбінесе фотовольтаикалық жүйелерде, микрокомпьютерлерде, электр көліктерінде және тұрмыстық электроникада пайдаланылады. Энергия (заряд) сақтау механизміне қарай

суперконденсаторларды екі түрге бөлінеді: псевдо конденсаторлар (ПК) және электр қос қабатты конденсаторлар (ЭҚКК) [16, 17, 18]. ПК зарядты интеркаляция/деинтеркаляция (ену/шығу) үдерісі арқылы сақтайды, ал ЭҚКК — адсорбция және десорбция (беткі) үдерісі арқылы. Псевдо конденсаторлар үлкен энергия тығыздығын береді, бірақ циклдік тұрақтылығы мен қуат тығыздығы ЭҚКК-мен салыстырғанда төмен. Сондықтан суперконденсаторларды энергия тығыздығы, қуат тығыздығы және циклдік тұрақтылығын арттыру үшін электрод материалдарының нанокұрылымдық қасиеттерін өзгерту қажет. Суперконденсатордың өнімділігі көбінесе электрод материалдарының құрылымы мен беткі сипаттамаларына байланысты [19]. Нанокұрылымдарды жетілдіру нақты сыйымдылықты және жұмыс потенциалы ауқымын арттырып, жалпы электрохимиялық сипаттамаларын жақсартады [10,11].

Өртүрлі электрод материалдарының түрлері — өтпелі металл оксидтері, өткізгіш полимерлер, көміртекті материалдар және өтпелі металл сульфидтері/дихалькогенидтері (ӨМС/ӨМДХ) — суперконденсаторлар үшін тиімді үміткерлер болып табылады [12, 16]. Алайда, өтпелі металл оксидтері, өткізгіш полимерлер және көміртекті электрод материалдарының заряд сақтау қабілетінің төмендігі, сыйымдылықтың тез азаюы, циклдік тұрақсыздық, заряд тасымалдау кедергісінің жоғарылығы, энергия мен қуат тығыздығының төмендігі сияқты кемшіліктерге ие [17, 19].

Соңғы жылдары ӨМС/ӨМДХ ерекше атомдық құрылымы мен физика-химиялық қасиеттерінің арқасында суперконденсаторлардың электрохимиялық сипаттамаларын жақсартуда белсенді зерттелуде. Бұл материалдардағы күкірт (S) атомдары икемді құрылым түзуге, қабаттардың бірігуін болдырмауға және электр өткізгіштікті арттыруға көмектеседі. ӨМС/ӨМДХ электрод материалдарының кеңейтілген беткі аудан, белсенді орындар мен кеуек өлшемі сияқты морфологиялық қасиеттерді реттеуге мүмкіндік береді, бұл электрохимиялық сипаттамаларын жақсарту және жұмыс кезінде көлемдік кеңеюді азайтуға көмектеседі.

Суперконденсатор үшін қолданылатын ӨМС/ӨМДХ материалдарына NiS, NiS₂, ZnS, CoS, CuS, MnS, FeS және MoS₂ жатады [20-27]. Осы материалдардың ішінде MoS₂ — қабатты құрылымы, реттелетін морфологиясы, табиғи көптігі, арзан әрі экологиялық таза болуы және жоғары теориялық сыйымдылығы себепті аса перспективалы болып табылады [28].

1.3 Молибден дисульфиді – электрод материал ретінде

MoS₂ электрод материалдары — өзінің бірегей нанокұрылымдары мен бірнеше тотығу-тотықсыздану күйлері арқылы ЭҚКК және ПК мінез-құлықтарын қатар көрсететін материал [29,30]. Осы себепті, MoS₂ беткі морфологиясын өзгерту арқылы оның энергия сақтау мүмкіндігін арттыру бойынша зерттеулер жүргізілуде.

Мысалдар:

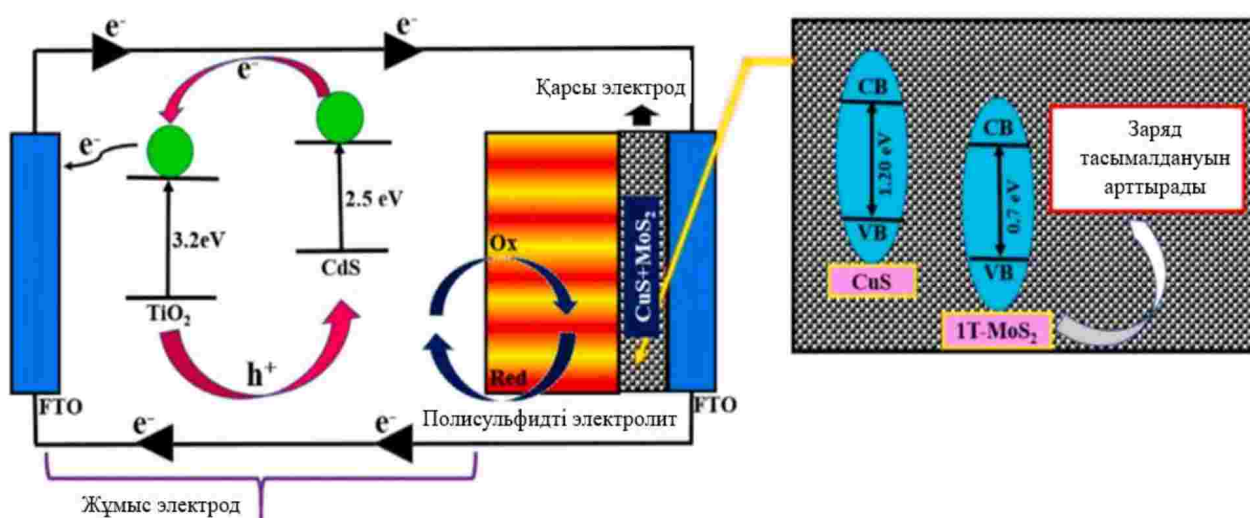
– Krishnamoorthy және әріптестері гидротермалдық әдіспен MoS_2 парақтарын молибден пластинасына өсіріп, 192,7 Ф/г нақты сыйымдылық көрсетті [31].

– Gong және әріптестері мыс көбікке MoS_2 наноқабыршақтарын синтездеп, 420 Ф/г ең жоғары сыйымдылық пен 1,8 Ом заряд тасымалдау кедергісін тіркеді [32].

– Krishnamoorthy шарлы ұнтақтау әдісімен дайындалған MoS_2 наноқабаттарының 3,5 Ом кедергісін және 2500 циклдан кейін 89% тұрақтылығын анықтады [33].

– Wang және әріптестері гүл тәрізді MoS_2 құрылымдарының 168 Ф/г нақты сыйымдылығын хабарлады [34].

Алайда бұл мәндер қазіргі заман талаптарын толық қанағаттандырмайды. MoS_2 электрод материалдарында көршілес қабаттар заряд тасымалдауына кедергі келтіреді, бұл нақты сыйымдылық пен заряд/разряд жылдамдығын төмендетеді. Сонымен қатар, қабаттардың бірігуі және электр өткізгіштіктің төмендігі электрохимиялық сипаттамаларын шектейді. Сондықтан, MoS_2 электрод материалдары жоғары өткізгіш материалдармен біріктіру қажет. Мысалы: графен оксиді, көміртек, полианилин және пиррол сияқты материалдар MoS_2 электрохимиялық қасиеттерін жетілдіру үшін пайдаланылуда [35–38]. Z. Zarach және әріптестері MoS_2 бетіне платина бөлшектерін енгізіп, электрохимиялық сипаттамаларын арттырды [39]. Дегенмен, бұл материалдарды гидротермалдық әдіспен қаптау күрделі әрі нәтиже қанағаттанарлық емес.



1.4 сурет – Күн батареясының жұмыс істеу принципі және қарсы электродтың өнімділігінің кеңейтілген суреті [40]

Ғалымдардың есептеулері бойынша CuS -тің өткізгіштік зонасының (CB) максимумы шамамен -3.9 эВ [40], ал басқа есептеулері бойынша MoS_2 -тің CB максимумы -4.3 эВ [41]. Осы деректерге сүйене отырып, ғалымдар энергетикалық диаграмманы құра алған.

CuS — p-типті жартылай өткізгіш ретінде электрондарды (3p орбиталының бос орындары есебінен) тартады, ал 2D MoS₂ FTO-дан CuS-ке электрондарды тасымалдауға тырысады (оның бастапқы тотықсыздану потенциалы төмен болғандықтан). Бұл процесс электрондарды полисульфидті электролитке жылдам жеткізуге мүмкіндік береді.

MoS₂-мен біріктірілген кванттық нүктелік күн батареяларының тиімділігінің артуы келесі факторлармен түсіндіріледі:

- Тотыққан электролиттің қайта қалпына келу жылдамдығының артуы;
- Электрод/электролит интерфейсындағы рекомбинация жылдамдығының төмендеуі [42].

Бұл жағдай MoS₂-тің белсенді CuS қарсы электродындағы катализдік орталықтарға электрондарды жеткізу табиғатын сәтті түсіндіреді [43]. 1T-MoS₂-тің металлдық табиғаты электрондарды тез ұстап алып, зарядтарды тасымалдауға мүмкіндік береді. Оның тарылған тыйым салынған аймағы және CuS-пен үйлесімді зоналық орналасуы заряд тасымалдануы мен заряд бөлінуін жақсартады.

Тағы бір топ ғалымдар орындаған тығыздық функционалды теориясы бойынша есептеулерде 1T және 2H-MoS₂ құрылымдарының электрондық және иондық диффузия қасиеттері зерттеліп мынадай қорытындыға келді:

- Ферми деңгейі маңында электрон тығыздығы жоқ.
- 1.6 эВ тыйым салынған аймағы бар жартылай өткізгіш (ағымдағы зерттеуде 1.57 эВ деп табылды).

Есептеулер көрсеткендей, 1T-MoS₂-тің 2H фазамен салыстырғанда керемет электрохимиялық қасиеттері оның жоғары электрондық өткізгіштігі мен заряд тасымалдануына байланысты. 1T-MoS₂-те тордағы ақаулар жиі кездесетіні анықталды. 2H фазасына қарағанда, 1T-MoS₂-де Мо вакансияларының көп болуы құрылымдық релаксацияға байланысты, бұл өз кезегінде ақау түзілу энергиясын төмендетеді [44].

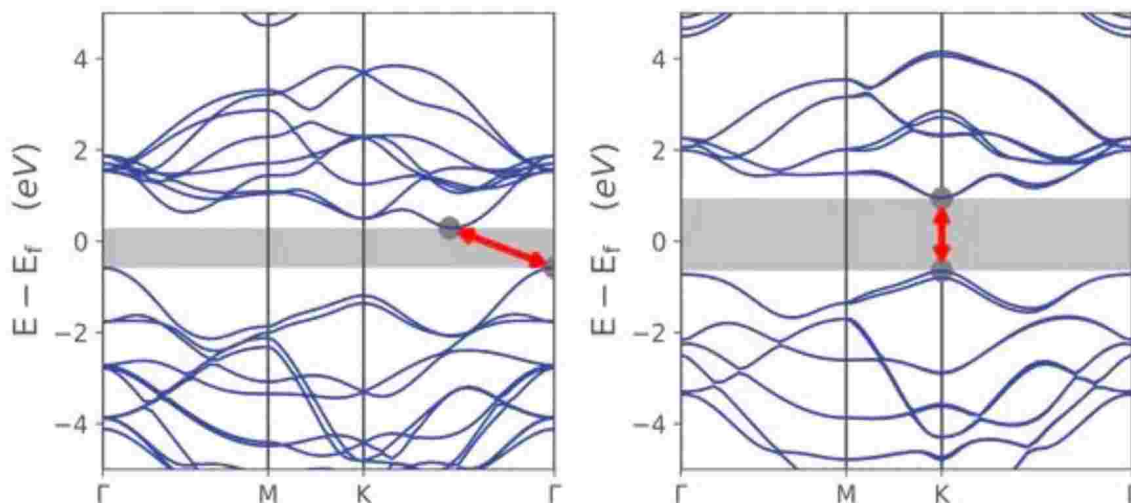
Эксперименттік зерттеулерде 1T фазадағы ақаулардың белсенді жиектерді түзуге ықпал ететіні дәлелденді. FESEM суреттерінде 1T-MoS₂-те базальді жазықтықтардың жарылуы және жиектердің иілінуі байқалды. Бұл ақаулар нәтижесінде Мо атомдарының көбірек белсенді жиектері түзіліп, redox реакцияларын күшейтетін орталықтар пайда болды [45].

1.4 Молибден дисульфидінің қасиеттері және қолдану аясы

MoS₂ моноқабаттарының фотолюминесценция спектрлері екі экситоникалық шыңды көрсетеді: біреуі ~1,92 эВ (А қозуы), екіншісі ~2,08 эВ (В қозуы). Олар екі оптикалық белсенді өтуге мүмкіндік беретін спин-орбиталық қосылыстардың арқасында К-нүктесінде (Брилуен аймағында) валенттік жолақтың бөлінуіне жатады [6]. Экситондардың байланыс энергиясы >500мВ. Сондықтан олар жоғары температураға дейін тұрақты.

MoS₂-нің жеке қабаттары массамен салыстырғанда түбегейлі өзгеше қасиеттерге ие. Қабат аралық әрекеттесулерді жою және электрондарды бір жазықтықта шектеу энергиясы ~1,89эВ (көрінетін қызыл) жоғары тікелей

жолақ аралықтарының пайда болуына әкеледі. MoS_2 бір моноқабатты диапазоннан жоғары энергиямен түскен жарықтың 10% сіңіре алады [46]. Көлемді кристалмен салыстырғанда фотолюминесценция қарқындылығының 1000 есе артуы байқалады, бірақ ол салыстырмалы түрде әлсіз болып қалады – фотолюминесценцияның кванттық шығымы шамамен 0,4% [47]. Дегенмен, радиациялық емес рекомбинацияға жауап беретін ақауларды жою арқылы оны күрт арттыруға болады (95%-дан астам).



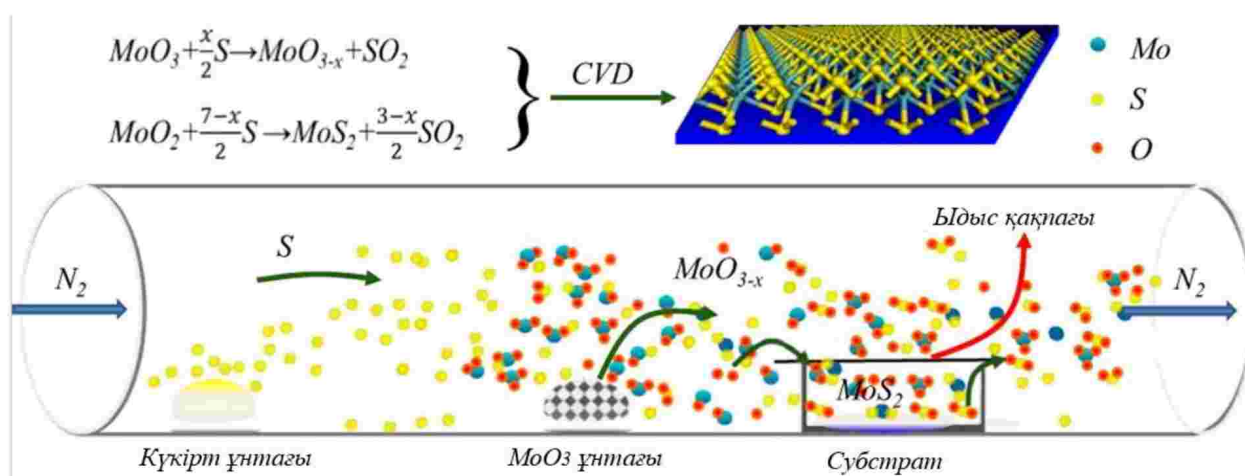
1.5 сурет – Сол жақта көлемді және оң жақта MoS_2 моноқабатының жолақ құрылымының диаграммасы, жолақ кеңістігінің кеңеюімен жүретін жанамадан тікелей жолаққа өтуді көрсетеді.

Жолақ аралығын құрылымға штамм енгізу арқылы реттеуге болады. Үшқабатты MoS_2 -ге қолданылатын 1% қос осьтік қысу штаммына шаққанда жолақ аралығының 300 мВ артуы байқалды [48]. Сондай-ақ тік электр өрісін қолдану 2D ӨМД-де жолақ саңылауын азайту әдісі ретінде ұсынылды - ықтимал нөлге дейін, осылайша құрылымды жартылай өткізгіштен металлға ауыстырады [49].

1.5 Молибден дисульфидін синтездеу әдістері

Зерттеу жұмыстары 2D жұқа қабықшалардың сипаттамасын жасаудан арзан құрылғылар мен ірі көлемді логикалық интегралдық схемаларды өндіруге қарай бет алған сайын, бөтен субстраттарда 2D материалдарды төменнен жоғары қарай өсіру әдісі қабыршақтау әдісін толықтыратын, тіпті кейде алмастыратын тиімді баламаға айналууда. Осындай әдістердің бірі – химиялық буландыру арқылы тұндыру (CVD) – жартылай өткізгіш жұқа қабықшалар мен нанокұрылымдарды өсіруге арналған булық фазалық, төменнен жоғары қарай бағытталған классикалық әдіс. Бұл әдіс соңғы уақытта кең ауқымды, жоғары сапалы және біртекті графен қабықшаларын синтездеуде үлкен жетістікке жетті [50]. Мұндай жетістік көміртек атомдарының мыс (Cu) немесе никель (Ni) секілді металл беттерінде өздігінен шектелетін табиғатымен байланысты.

Өкінішке орай, өтпелі металл дихалькогенид материалдары, соның ішінде MoS_2 , CVD әдісімен өсіру кезінде өздігінен шектелу қасиетіне ие емес. Бұл MoS_2 негізіндегі 2D материалдарды өсіру кезінде көлденең және тік өсу жылдамдықтарының қатынасын бақылауда елеулі қиындықтар туғызады [51]. Бұл қатынас – яғни көлденең-тік өсу жылдамдықтарының арақатынасы – бастапқы материалдар, температура, қысым сияқты CVD өсіру шарттарына тәуелді [52], және ол MoS_2 атом қабаттарының дән өлшемі мен қалыңдығын бір уақытта бақылауда маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, дәстүрлі жартылай өткізгіш жұқа қабықшаларға қарағанда, MoS_2 негізіндегі 2D материалдарды CVD әдісімен өсіру кезінде субстраттың және/немесе шаблонның әсері айтарлықтай артады, себебі пленканың қалыңдығы айтарлықтай аз болады.



1.6 сурет – MoS_2 -нің әдеттегі өсуіне арналған температуралық бағдарламасы және үш аймақты CVD реактордың қимасының схемалық көрінісі

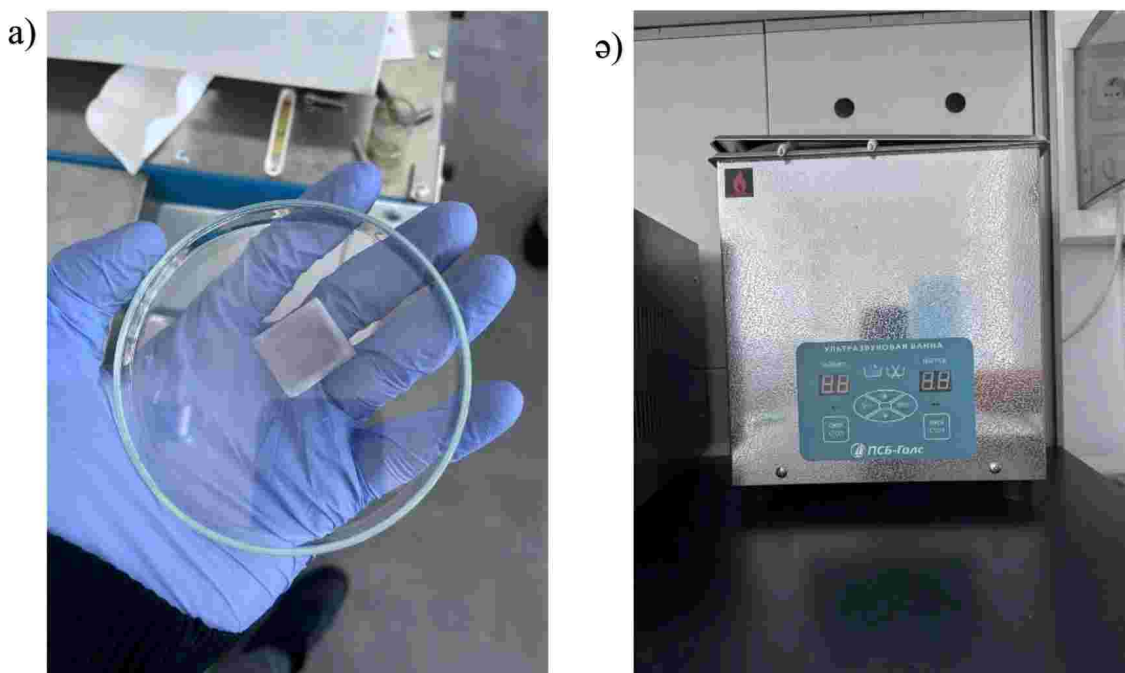
Алайда, таза MoS_2 -ді жеке қолданудың шектеулі екендігі байқалады, себебі оның электрөткізгіштігі төмен және электрохимиялық тұрақтылығы жеткіліксіз. Сондықтан, көптеген зерттеушілер MoS_2 -ні басқа өткізгіш материалдармен біріктіру арқылы бұл кемшіліктерді жоюды мақсат етуде [53]. Осындай өткізгіш материалдардың ішінде графен – нөлдік тыйым салынған аймаққа ие 2D қабатты материал – суперконденсаторларда кеңінен қолданылады, себебі оның электрөткізгіштігі жоғары, беткі ауданы үлкен, механикалық беріктігі мықты және химиялық тұрақтылығы жоғары [20,23].

Жетілдірілген электродтық материалдардың синтезі және сипаттамасы батареялар, суперконденсаторлар және отын элементтері сияқты жоғары өнімді электрохимиялық құрылғыларды дамытудың негізгі аспектілері болып табылады.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Субстраттарды синтезге дайындау процесі

Кремний (Si) субстраттары олардың қолжетімділігі, жоғары температураға төзімділігі, химиялық инерттілігі және микроэлектроника технологияларымен үйлесімділігіне байланысты химиялық бу тұндыру (CVD) арқылы MoS_2 қабаттарын тұндыру үшін кеңінен қолданылады. Кремний текше гауһар тәрізді торы бар кристалдық құрылымға ие және 1400°C -қа дейінгі температураға төтеп бере алады, бұл оны жоғары температурадағы процестер үшін өте қолайлы етеді. Si субстраттарын дайындау бірнеше кезеңнен тұрады [54]. Құрылымдарды синтездемес бұрын үлгілер алдын ала дайындалды. Үлгі ретінде кеңінен қолданылатын кремний пайдаланылды.

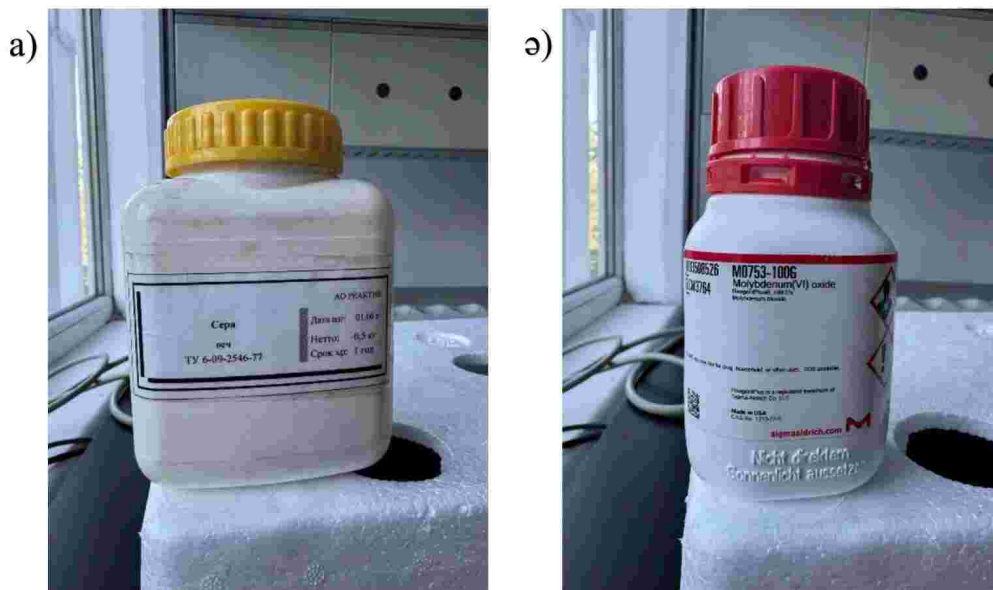


2.1 сурет – а) Кремний субстраты; б) ультрадыбыстық тазалау құрылғысы

Үлгілерді тазалау материал бетінде кез келген ластаушы заттардың (майлар, шаң, иондар және т.б.) болмауын қамтамасыз ету мақсатында жүргізілді. Бұл тазалық кейінгі құрылымдық түзілімдер мен жабындардың сапасына тікелей әсер етеді. Тазалау процесі стандартталған әдіс бойынша келесі кезеңдерден тұрды:

- Органикалық ластануларды жою үшін үлгілер сілтілі-сабын ерітіндісінде өңделді;
- Бұдан кейін деионизацияланған сумен мұқият шайылды;
- Кейін 50°C температурада изопропил спиртінде 10 минут бойы ультрадыбыстық тазалау құрылғысында өңделді;
- Соңғы кезеңде дәл осындай жағдайда ацетонда ультрадыбыстық тазалау жүргізілді.

Аталған көпсатылы тазалау процедурасы үлгі бетінде біркелкі жабын түзілуін, жоғары адгезияны және зерттелетін материалдың нақты құрылымдық сипаттамаларын алуды қамтамасыз етеді [15].



2.2 сурет – а) Күкірт (S, 99,9%, Sigma Aldrich); ə) молибден триоксиді (MoO_3 , 99,9%, Sigma Aldrich)

Молибден триоксиді (MoO_3 , 99,9%, Sigma Aldrich) және күкірт (S, 99,9%, Sigma Aldrich) MoS_2 синтездеу үшін қажетті бастапқы реагенттер ретінде таңдалды, себебі MoO_3 жоғары температурада күкірт буымен әрекеттесіп, MoS_2 түзуге қабілетті. MoO_3 термиялық тұрақтылығы жоғары және булану температурасы MoS_2 қалыптасу процесі үшін оңтайлы болып табылады [55]. Күкірттің жоғары булану температурасы MoS_2 түзілуі үшін жеткілікті күкірт атмосферасын қамтамасыз етеді, бұл MoS_2 құрылымдарының стехиометриялық құрамын сақтауға және күкірт тапшылығының алдын алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бұл реагенттер химиялық бу фазасында тұндыру (CVD) әдісі үшін де тиімді, себебі олар газ фазасына оңай ауысып, MoS_2 қабаттарының біркелкі және бақыланатын өсуіне ықпал етеді [56].



2.3 сурет – Ұнтақ күйіндегі реагенттер кварц ыдыстарында

Ұнтақ күйіндегі күкірт (S) – бұл сары түсті, иіссіз, улы емес химиялық элемент, ол табиғи күйінде көбінесе минералдар түрінде кездеседі. Күкірттің ұнтақ түрі негізінен органикалық және бейорганикалық синтездерде, сондай-ақ қышқылдар мен сульфаттарды өндіруде пайдаланылады. Оны жоғары температурада немесе тотығу реакцияларында қолдану үшін әдетте ұнтақ түрінде жеткізеді. Қатты күкірт кристалдық құрылымда болып, бөлшектерінің мөлшері әртүрлі болуы мүмкін [36].

MoO_3 (молибден триоксиді) – бұл ақ немесе сұрғылт түсі бар қатты зат. MoO_3 молибденнің жоғары тотығу дәрежесінде кездесетін оксиді болып табылады және оны жоғары температурада алу мүмкін. Бұл реакцияларда катализатор ретінде немесе арнайы материалдар мен қосылыстарды синтездеуде қолданылады. MoO_3 қатты және тұрақты, оның ұнтақ түрі химиялық реакциялар үшін өте ыңғайлы, себебі оның бетінің ауданы жоғары және реакция жылдамдығын арттырады [36].

2.2 MoS_2 құрылымын химиялық буларды тұндыру (CVD) арқылы синтездеу

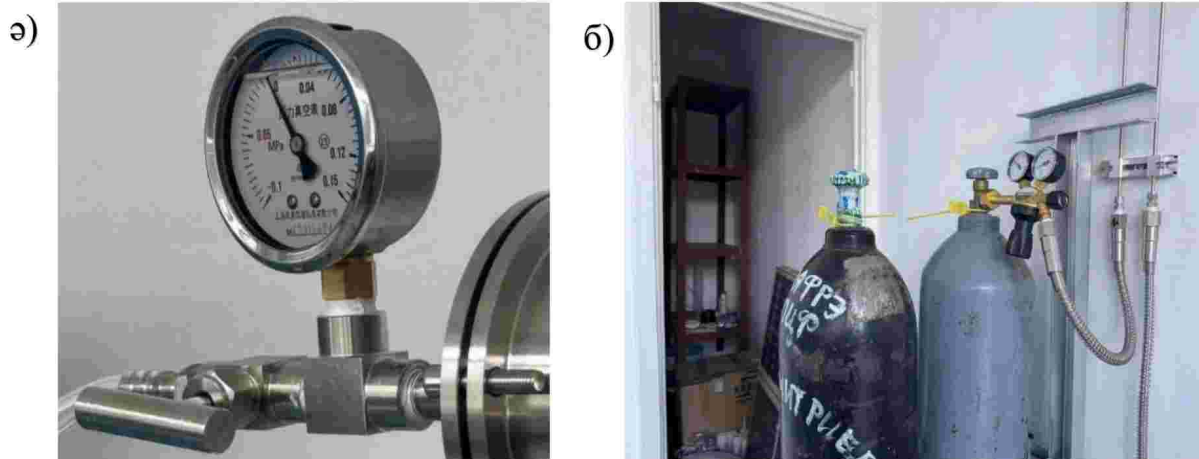
Химиялық буларды тұндыру (CVD) - жоғары тазалықтағы қатты материалдарды алу үшін қолданылатын процесс. Бұл процесс көбінесе жартылай өткізгіштер өнеркәсібінде жұқа қабықшаларды жасау үшін қолданылады. Әдетте, CVD процесінде субстрат бір немесе бірнеше заттардың буларына орналастырылады, олар өзара реакцияларға түсу және/немесе ыдырау арқылы субстрат бетінде қажетті заттың қабатын құрайды. Жанама өнім ретінде газ тәрізді реакция өнімдері де жиі түзіледі және тасымалдаушы газ ағыны арқылы тұндыру камерасынан шығарылады [56].

CVD әдісі арқылы материалдарды синтездеу кезінде біркелкі және жоғары сапалы жұқа қабаттар алуға мүмкіндік береді. Процесс барысында газ

тәріздес прекурсорлар химиялық реакцияға түсіп, беткі қабатта қажетті материалдың нано- немесе микроструктуралық қабатын қалыптастырады. CVD жоғары тазалықтағы қабаттарды алуға жағдай жасайды, себебі бастапқы материалдар газ фазасында болады және олардың тазалығы оңай бақыланады. Әдіс арқылы күрделі құрылымдар мен көпқабатты құрылымдарды алуға болады, бұл гетероқұрылымдар мен наноқұрылымдар синтездеуде маңызды. CVD процесі температураны кең диапозонда реттеуге мүмкіндік береді, бұл әртүрлі материалдардың түзілуін қамтамасыз етеді [80]. Процесте қолданылатын газдардың ағынын, қысымды және температураны дәл бақылау арқылы қабат қалыңдығын, құрылымдық қасиеттерін және морфологиясын оңай реттеуге болады. Әдіс арқылы алынған қабаттардың адгезиясы жоғары, бұл оларды электроникада, оптоэлектроникада және датчиктерде қолдануға тиімді етеді [78]. CVD арқылы алынған қабаттардың кристалдық құрылымы жоғары деңгейде реттеледі, бұл олардың электрөткізгіштік, оптикалық және механикалық қасиеттерін жақсартады. Процесс кезінде қабаттардың құрамы мен құрылымын алдын ала берілген рецепт бойынша өзгертуге болады, бұл көпфункционалды құрылымдарды синтездеуге мүмкіндік береді. CVD арқылы алынған құрылымдарда ауысу аймақтары нақты бөлінген, бұл оларды гетероқұрылымдар жасауға тиімді етеді [77]. CVD әдісі автоматтандыруға оңай бейімделеді, бұл процестің қайталанымдылығын және өнімділігін арттырады. Әдіс арқылы алынған қабаттардың беткі қабаты тегіс және дефекттер саны аз, бұл оларды микроэлектроникада қолдануға тиімді етеді. CVD вакуум жағдайында да, атмосфералық қысымда да жүзеге асырылуы мүмкін, бұл әртүрлі материалдармен жұмыс істеу мүмкіндігін арттырады. CVD арқылы алынған қабаттардың механикалық беріктігі мен термиялық тұрақтылығы жоғары, бұл оларды қатал ортада қолдануға мүмкіндік береді [57].

a)

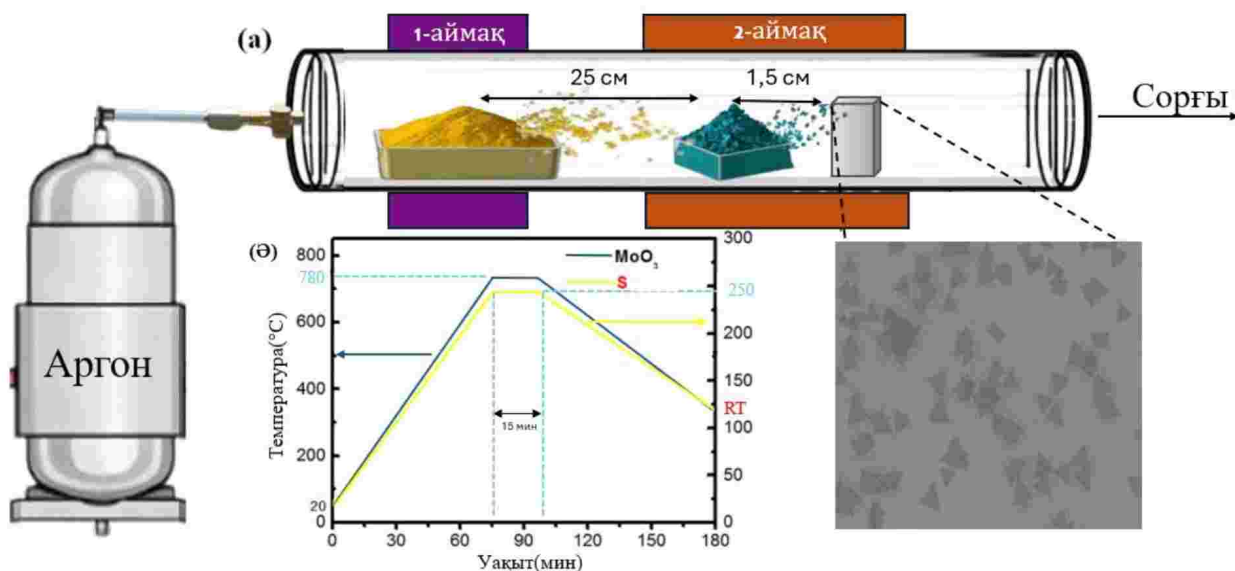




2.4 сурет – а) Химиялық буларды тұндыру (CVD) құрылғысы (Bes Saiman); ә) барометр; б) аргон газ баллоны (Ar, 99,99%, Ихсан газ)

Шөгілген MoS_2 қабаттары бар кремний субстраттары электроникада, фотоникада, сенсорлық жүйелерде және энергетикада белсенді қолданылады [10]. Олар өрістік транзисторларды, фотодетекторларды, икемді сенсорларды, күн батареяларын және екі өлшемді материалдар негізінде басқа құрылғыларды жасау үшін қолданылады. Қолданылуының кеңдігі мен жоғары технологиялық үйлесімділігіне байланысты Si субстраттары қазіргі заманғы наноэлектронды құрылғыларды зерттеу мен әзірлеуде таптырмас элемент болып қала береді [58].

2.5-суретте MoS_2 алу барысы көрсетілген. Молибден дисульфиді (MoS_2) бу фазасынан химиялық тұндыру (CVD) әдісімен синтезделді. Бастапқы реагенттер – молибден триоксиді (MoO_3 , 99,9%, Sigma Aldrich) және күкірт (S, 99,9%, Sigma Aldrich) – реакциялық аймақта кварц ыдыстарында орналастырылды. Бірінші аймақта күкірт орналастырылып, қыздыру температурасы 250°C болды, ал екінші аймақта MoO_3 780°C температурада қыздырылып, ұстау уақыты 15 минутты құрады. Аргон газының (Ar, 99,99%, Ихсан газ) $220\text{ см}^3/\text{мин}$ ағыны күкірт пен MoO_3 буларын кремний субстратына (Si) тасымалдап, олардың өзара әрекеттесіп, MoS_2 -нің тұнуына жағдай жасайды. Күкірт пен MoO_3 арақашықтығы 25 см, ал MoO_3 пен кремний субстратының арақашықтығы – 1,5 см болды. Мұндай кеңістіктік конфигурация CVD пеші жағдайында кремний субстратының бетінде жұқа MoS_2 қабықшаларының өсуіне оңтайлы жағдай туғызды.



2.5 сурет – а) CVD пешіндегі кремний субстратында тұндырылған молибден прекурсорының сульфидация процесі; б) температура-уақыт диаграммасы

Құрылғыны жасаудың нақты қадамдарынан басқа, ток ағыны және/немесе жарық сіңіру мұндай құрылғылардың сөзсіз жұмыс жағдайлары болып табылады, олар сондай-ақ жылуға және, тиісінше, MoS_2 қасиеттерінің қалаусыз өзгеруіне әкелуі мүмкін. Сондықтан, әр түрлі жағдайларда термиялық күйдіру кезінде бір қабатты MoS_2 тұрақтылығын түсіну сәйкес өндіру жолын таңдауға және соңғы құрылғының жұмыс шектерін таңдауға пайдалы нұсқаулар бере алады. CVD арқылы өсірілген MoS_2 ақаулардың жоғары концентрациясына байланысты $240\text{ }^\circ\text{C}$ атмосфералық қысымда жасыту кезінде ыдырайды. Жасыту кезіндегі қоршаған ортаның құрамы MoS_2 қасиеттерінде де маңызды рөл атқарады: ал тасымалдаушы газ ретінде аргонды (Ar) пайдаланып, $780\text{ }^\circ\text{C}$ температурада CVD арқылы MoS_2 өсіру кезінде оттегінің аз мөлшерінің болуы ақауларды жоюға пайдалы болуы мүмкін. O_2/Ar $400\text{ }^\circ\text{C}$ температурада MoS_2 -нің MoO_3 -ке толық түрленуіне әкеледі. Бұл нәтижелер MoS_2 тұрақтылығын бағалау кезінде температура ғана емес, бірнеше маңызды айнымалылар бар екенін дәлелдейді. Осы сценарийді ескере отырып, біз зерттеуді үлгі берілген температура мен базалық қысымның әсерімен шектей отырып, нақты технологиялық сәйкес жүйені таңдадық (параметрлердің таңдалуы) [59]. CVD үлкен аумақтарда моноқабатты MoS_2 синтезінің перспективалы тәсілі болғандықтан, жасыту кезінде бұл материалдың тұрақтылығын бағалау маңызды.

CVD жүйесі 10^{-2} мбарға дейін сорылды, содан кейін жүйеде 2 мбар қысыммен газ тасымалдау ретінде $220\text{ см}^3/\text{мин}$ аргон пайдаланылды. Жүйе галогендік лампалардың көмегімен 80 минут ішінде $780\text{ }^\circ\text{C}$ дейін қыздырылды және осы температурада 15 минут ұсталды. Температура үстіртіндегі күкірт тигелінің температурасы шамамен $250\text{ }^\circ\text{C}$ болды. Бұл шарттар жиынтығы MoS_2 үлкен аумақты моноқабатты алу үшін бұрын оңтайландырылған.

Моноқабаттың пайда болуы A_{1g} және $E_1 2g$ толқын санының Раман режимдері арасындағы айырмашылықты пайдаланып, Раман спектрлерімен расталды [60]. SiO_2/Si субстратында MoS_2 түзілуін және жабылуын бағалау үшін оптикалық кескіндер де пайдаланылды.

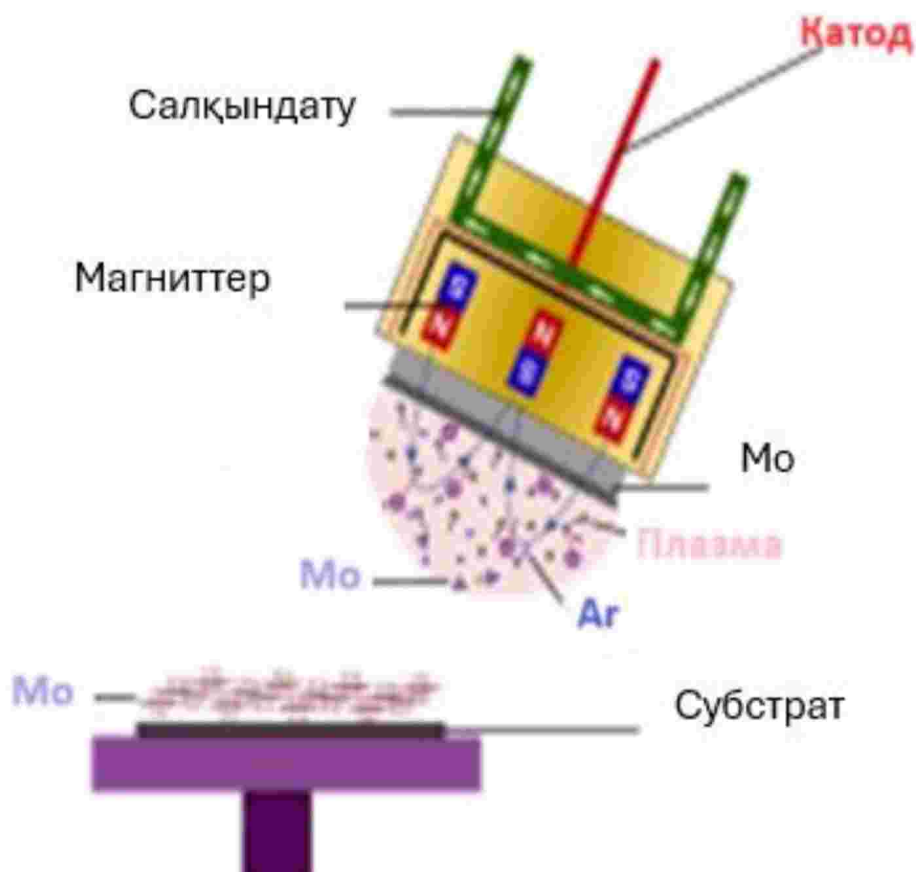


2.6 сурет – Сульфуризация процесінен кейінгі пеш құбырының көрінісі

Молибден триоксиді (MoO_3) күкірт атмосферасында күкіртті газдармен әрекеттескенде күкірттену реакциясы нәтижесінде MoS_2 түзілетіндіктен түтіктің ішкі беті қою көк түске боялады. Бұл түстің өзгеруі MoO_3 -тің күкіртпен әрекеттесуінен түзілетін MoS_2 қабатының пайда болуымен түсіндіріледі. Аргон газының ағыны реакцияның кинетикасына әсер етіп, күкірт молекулаларының тасымалдануын күшейтеді және реакциялық ортадағы жанама өнімдерді шығаруға ықпал етеді [36]. Келесі экспериментке дайындық үшін түтіктің ішкі бетіндегі қалдықтарды толықтай жою қажет. Бұл үшін алдымен түтікті аргон ағынында $500-700^\circ C$ температурада 30–60 минут қыздырып, MoS_2 қабатын және күкірт қалдықтарын термиялық ыдырату жүргізіледі. Осыдан кейін түтікті концентрлі H_2SO_4 немесе HNO_3 ерітіндісімен өңдеп, қышқыл әсерінен қалған қалдықтарды еріту қажет. Содан соң дистилденген сумен бірнеше рет жуып, $120^\circ C$ температурада 1–2 сағат бойы кептіру ұсынылады. Бұл әдіс түтіктің ішкі бетін толық тазалауға және келесі эксперименттердегі реакциялардың қайталанғыштығын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді [81].

2.3 Ni/MoS_2 құрылымын синтездеу

Магнетронды тұндыру - бұл магнетрондық разряд плазмасында нысананың катодты шашырауын қолданып, жұқа қабықшаларды субстратқа қою технологиясы - қиылысатын өрістердегі диод разряды. Бұл технологияны жүзеге асыруға арналған технологиялық құрылғылар магнетронды шашырату жүйелері немесе қысқаша магнетрондар деп аталады (вакуумдық магнетрондармен шатастырмау керек - микротолқынды тербелістерді жасауға арналған құрылғылар) [61].



2.7 сурет – Магнетронды тұндыру жүйесі

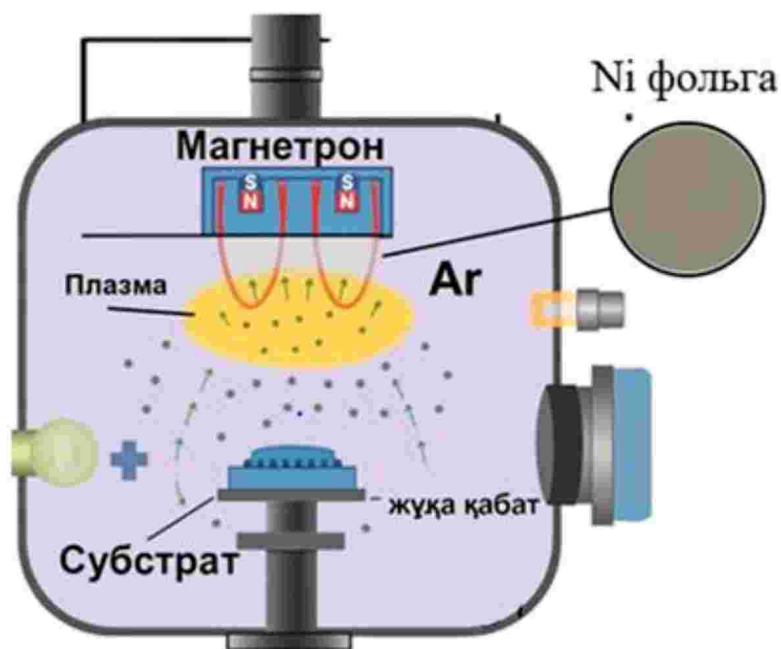
Иондар нысана бетімен соқтығысқан кезде бұрыштық импульс материалға ауысады. Түскен ион материалдағы соқтығыстардың каскадын тудырады. Бірнеше рет соқтығысқаннан кейін импульс материалдың бетінде орналасқан атомға жетеді, ол нысанадан бөлініп, субстраттың бетіне шөгеді. Аргон ионына түскен атомдардың орташа саны процестің тиімділігі деп аталады, ол түсу бұрышына, ионның энергиясы мен массасына, буланатын материалдың массасына және атомның байланыс энергиясына байланысты. материал. Кристаллдық материалдың булануы жағдайында тиімділік кристалдық тордың орналасуына да байланысты [62]. Бұл әдістің басты артықшылығы — атомдар мен иондардың жоғары энергиялы ағынын қамтамасыз ету арқылы қабыршақтардың біркелкілігін арттыру және олардың адгезиясын жақсарту. Магнетронды тұндыру кезінде процестің параметрлерін, соның ішінде газ қысымын, разряд қуатын және уақытты дәл бақылау арқылы қабыршақтың қалыңдығы мен құрылымын оңтайландыруға болады. Сонымен қатар, бұл әдіс төмен температураларда жұмыс істеуге мүмкіндік беріп, термиялық тұрақтылығы төмен материалдармен жұмыс істеуді жеңілдетеді. Магнетронды тұндыру плазмадағы иондар мен электрондардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде нысанадан материал бөлшектерінің интенсивті түрде шығарылуын қамтамасыз етеді, бұл өз кезегінде пленкалардың тығыздығын арттырып, олардың құрылымдық және

механикалық қасиеттерін жақсартады. Сонымен қатар, бұл әдіс арқылы көпқабатты құрылымдар мен композициялық материалдарды синтездеу мүмкіндігі бар, бұл функционалды жабындардың қасиеттерін мақсатты түрде өзгертуге және қажетті қасиеттерді қалыптастыруға мүмкіндік береді. Магнетронды тұндырудың тағы бір артықшылығы — материалдардың булануына қарағанда аз шығындалуы, бұл өндірістік процестердің экономикалық тиімділігін арттырады. Осылайша, бұл әдіс жұқа қабыршақтардың жоғары сапасын қамтамасыз етуімен қатар, олардың құрылымдық, оптикалық және электрлік қасиеттерін оңтайландыруға мүмкіндік береді.



2.8 сурет – ARC2000 магнетронды тұндыру құрылғысы

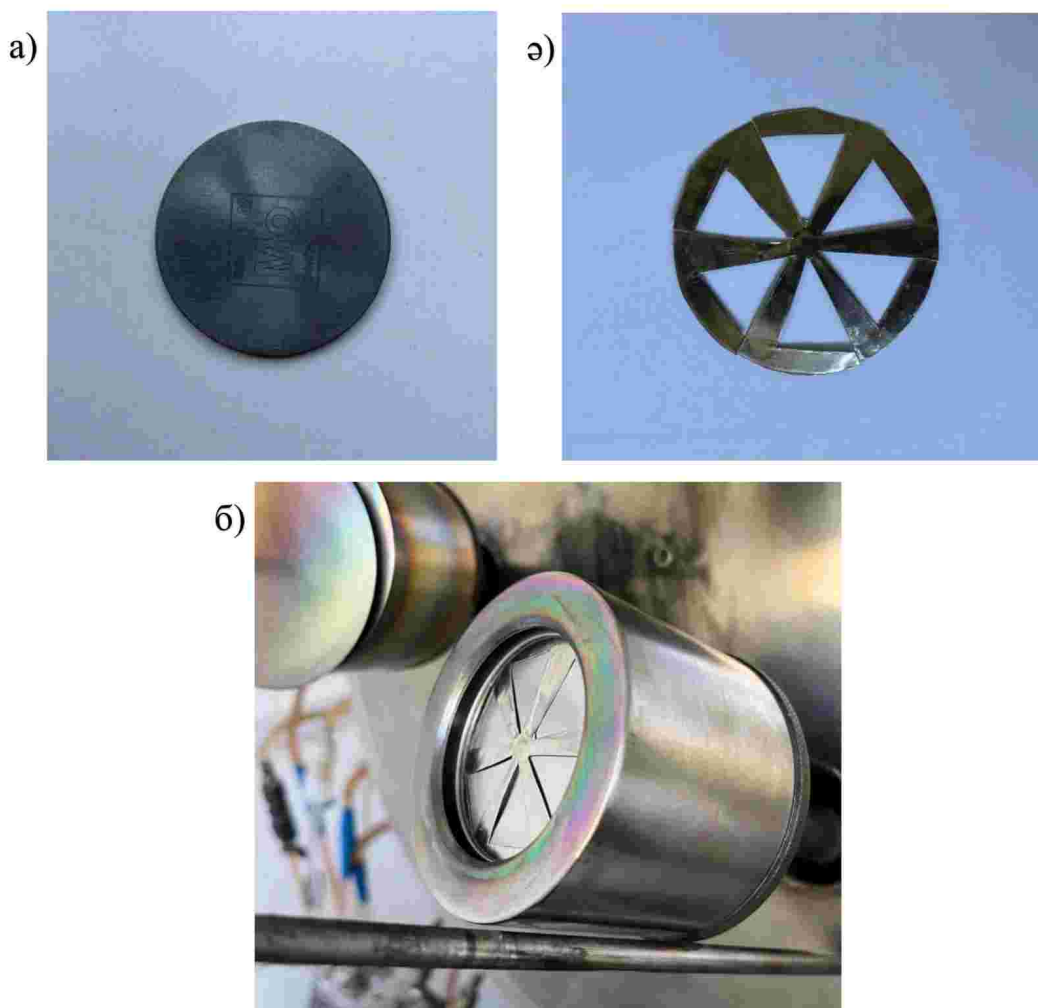
Эксперимент жүргізу үшін құрамында стехиометриялық қатынастары әртүрлі никель оксидтерін қамтитын үш нысана бар жабын жабу қондырғысы пайдаланылды. Никель оксиді негізіндегі алынған қабыршақтардың әртүрлілігін қамтамасыз ету үшін бастапқы материалдар мен олардың сипаттамалары мұқият таңдалды.



2.9 сурет – Никель конфигурациясы бар магнетронды тұндыру әдісі

Зерттеу кристалдық жұқа қабаттардың құрылымдық қасиеттеріне бағытталған, оларды тұндыру әдісімен тиісті жабдықта алынған. Бұл процесс бірнеше кезеңдерден тұрды, оның ішінде үлгілерді дайындаудан бастап алынған деректерді талдауға дейінгі қадамдар қамтылды. Материалдардың спектрлік сипаттамаларын өлшеу үшін негізгі құрал ретінде спектрометр қолданылды. Зерттеу барысында жұқа қабаттардың оптикалық және электрлік қасиеттері талданды. Алынған деректер кристалдық жұқа қабаттардың құрылымы мен құрамын сипаттап, одан әрі қорытындылар мен талқылаулар үшін негіз береді. Никель фольга 99,9% таза никельден жасалған нысана және жоғары сапалы материал болып табылады, бұл оның ары қарай Ni/MoS_2 гетероқұрылымын алудағы алғашқы қадам. Тазалығы 99,9% болғандықтан, фольгада қоспалар мен домендер аз, ал оның өткізгіштігі мен физикалық қасиеттері жақсы бақыланады [63]. Вакуум деңгейі 3×10^{-3} Торр таңдалды, себебі бұл деңгейдегі вакуум қабаттау процесін тиімді жүргізуге мүмкіндік береді. Мұндай вакуум жағдайында қажетті материалдың тұндырылуы оңай жүзеге асады, ал газдардың әсерінен қабаттың сапасы сақталады [64]. Аргон газының ағыны $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ таңдалды, себебі аргон инертті газ ретінде плазманың тұрақтылығын қамтамасыз етіп, реакцияларды бөгемей, қажетті қабаттарды тұндыру процесін жеңілдетеді. Аргонның жоғары тазалығы мен төмен реактивтілігі оны вакуумды ортада қолдануға ыңғайлы етеді, өйткені ол материалдың бетіндегі қалдық қоспалармен реакцияға түспейді [65]. Газдың ағыны жұқа қабаттардың құрылымы мен қалыңдығын оңтайландыруға әсер

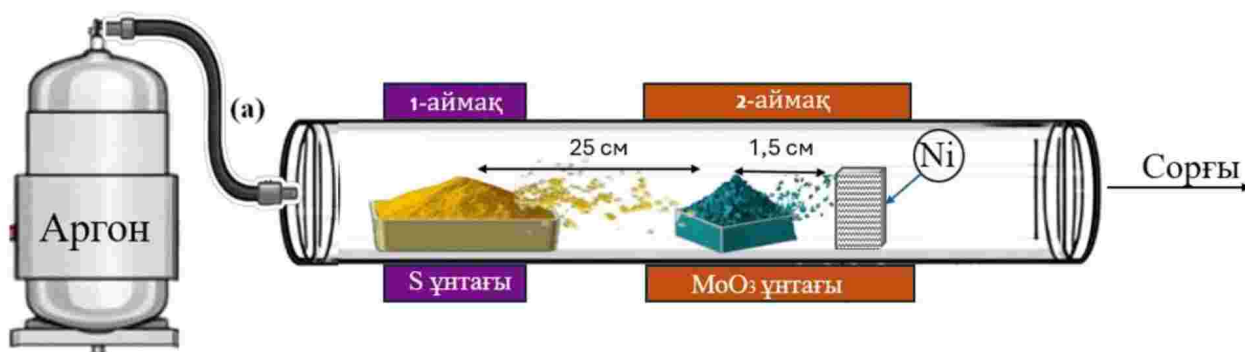
етеді, бұл зерттеу үшін маңызды. Қуаты 20 Вт бастапқыда таңдалды, себебі бұл қуат мөлшері материалды жеткілікті түрде жылытуды және булану немесе субстрата тұндыру процесін қамтамасыз ету үшін тиімді. Әрбір материал үшін қажетті қуат мөлшері оның булану температурасына, молекулалық құрылымына және басқа да факторларға байланысты таңдалады. 20 Вт қуат молекулалардың тұндырылуына қажетті энергияны жеткізуге жеткілікті болды. 10 минуттық уақыт интервалы таңдалды, себебі бұл уақыт ішінде материалдың жеткілікті түрде тұндырылып, жұқа қабаттың қалыптасуына мүмкіндік береді. Уақыт ұзақтығы қабаттың қалыңдығы мен қасиеттерін бақылап, оптималды нәтиже алу үшін маңызды. Осы уақыт ішінде процесс толықтай орындалып, қажетті құрылымдық және функционалдық сипаттамаларға қол жеткізіледі.



2.10 сурет – Ni/Mo конфигурациясы бар магнетронды тұндыру әдісі;
а) молибден; ә) никель фольга; б) Ni/Mo нысаналары

Синтездеудің бұл кезеңінде Ni/Mo нысаналарынан болған ерекше конструкцияны құрастырған болатынбыз. Синтездің негізгі идеясы - Ni/Mo қоспасымен жасалынған нысаналар арқылы субстрат бетіне жұқа Ni/Mo құрылымын алу болатын. Ал никель фольгасының 2.10 – суреттегідей пішінде болуы оның қуат әсерінен болған плазмада молибденнен қарағанда шыдамсыз

яғни көп мөлшерде тұндырылып кету қаупінен сақтану үшін жасалынған шешім болатын. Біз со пішінге келтіре отырып оның қатынасын 6/1 Ni/Mo ретінде алғымыз келді. Мұндай тұндыру стилі субстрат бетіне екі элементтің қосарланған құрылымын алуға мүмкіндік береді.



2.11 сурет – Ni-Si субстратын сульфидациялау

Магнетронды тұндыру әдісі арқылы алдымен никель қабатын кремний субстратына қондырып алған болатынбыз. Қондырылған никель жұқа қабатын CVD синтездеу әдісі арқылы екі аймақты пайдаланып алғашқыда көрсетілген параметрлерді қолдана отырып, аргон газы қатысымен сульфидация процессін жүргіздік. Нәтижесінде кремний субстратына Ni/MoS₂ гетероқұрылымы түзілді.

2.4 Үлгілерді зерттеу әдістері

Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) — аморфты пленкалардың беткі қабатының химиялық құрамын талдаудың ең тиімді әдістерінің бірі. Бұл әдісте монохроматты рентген сәулеленуі үлгіні сәулелендіреді, нәтижесінде оның бетінен электрондар шығарылады. Содан кейін осы электрондардың энергиясы талданады, бұл беттік элементтер мен олардың химиялық құрамын анықтауға мүмкіндік береді [66].

XPS-тің артықшылықтары:

- Химиялық құрамды дәл анықтау;
- Беттік элементтік құрамды бірнеше микрондық аймақта зерттеу мүмкіндігі;
- Элементтердің тотығу дәрежесін және олардың атомдық таралуын анықтау.

Энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) — бұл әдіс электрондық шоқпен сәулелендіру кезінде пайда болатын рентген сәулелерін талдау арқылы материалдың химиялық құрамын анықтауға мүмкіндік береді [67].

EDS әдісі сканерлеуші электрондық микроскопиямен (SEM) үйлесімде қолданылады және үлгінің химиялық құрамын нанометрлік дәлдікпен зерттеуге мүмкіндік береді. Сипаттамалық рентген сәулелері әр элементке тән

энергияға ие болғандықтан, сол элементтің шың энергиясы бойынша элементті анықтауға болады. Қосылыстағы элементтің мөлшері шыңның интегралдық қарқындылығы бойынша талданады [68].

Егер атомның қоздырылған күйі (бос орынмен) негізгі күйге ауысса, кейде сипаттамалық рентген сәулесінің орнына Оже электроны (Auger electron) шығарылуы мүмкін. Әдетте, атомдық нөмірі үлкен элементтер үшін сипаттамалық рентген сәулелерінің шығу ықтималдығы артады, ал Оже электрондарының шығу ықтималдығы сәйкесінше азаяды. Сондықтан EDS әдісі ауыр элементтерді зерттеуге қолайлы, әсіресе элемент мөлшері аз болған жағдайларда [69].

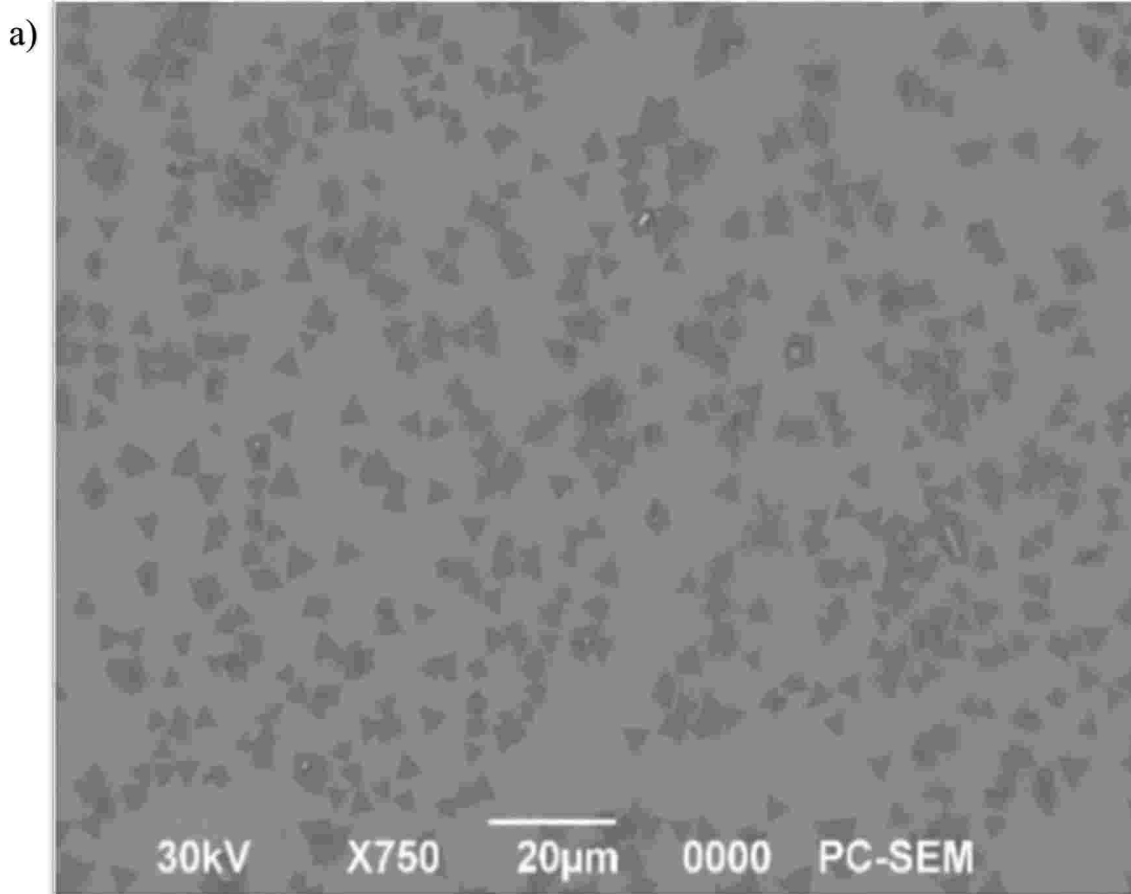
1995 пен 1997 жылдар аралығында Раман спектроскопиясы жартылай өткізгіштердің беткі қабатын, сондай-ақ ондағы физикалық және химиялық процестерді сипаттау үшін кеңінен қолданылды. Қабаттардың санын және сипаттамалық тербеліс модаларын анықтау үшін Раман спектроскопиясы қолданылды [70]. Раман спектрлері Jobin-Yvon LabRaman HR800 спектрометрінде 632,8 нм толқын ұзындығындағы монохромат жарық көзін қолдану арқылы алынды. Ультракүлгін лазерлік абляциядан кейінгі беткі құрылымдағы өзгерістер микро-Раман зондының көмегімен бақыланды. Si жартылай өткізгіштері өнеркәсіптік маңызын сақтайды. Si/SiO₂ беткі интерфейсіндегі Р-сызық ақауларының кернеу профилі мен кернеу градиенттері зерттелді. Ar⁺ лазерін (514,5 нм) пайдалана отырып, кеуекті кремний жартылай өткізгіштерін зерттеу барысында жарықтандыру уақытының жиілік ығысуына тәуелділігі анықталды. Жарықтандыру уақыты артқан сайын 500-520 см⁻¹ диапазондағы шыңның ені тарылып, оның энергиясы жоғарылады. Кеуекті кремний беттеріндегі нанокұрылымдар Раман спектроскопиясымен зерттелді және олар арқылы кванттық өлшемдік эффектілер түсіндірілді. Электродепозиция әдісі арқылы жартылай өткізгіш молекулалық сымдар массивтері дайындалып, олардың оптикалық қасиеттерінің сым диаметріне тәуелділігі анықталды [71].

3 ТӘЖІРІБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛДАУ

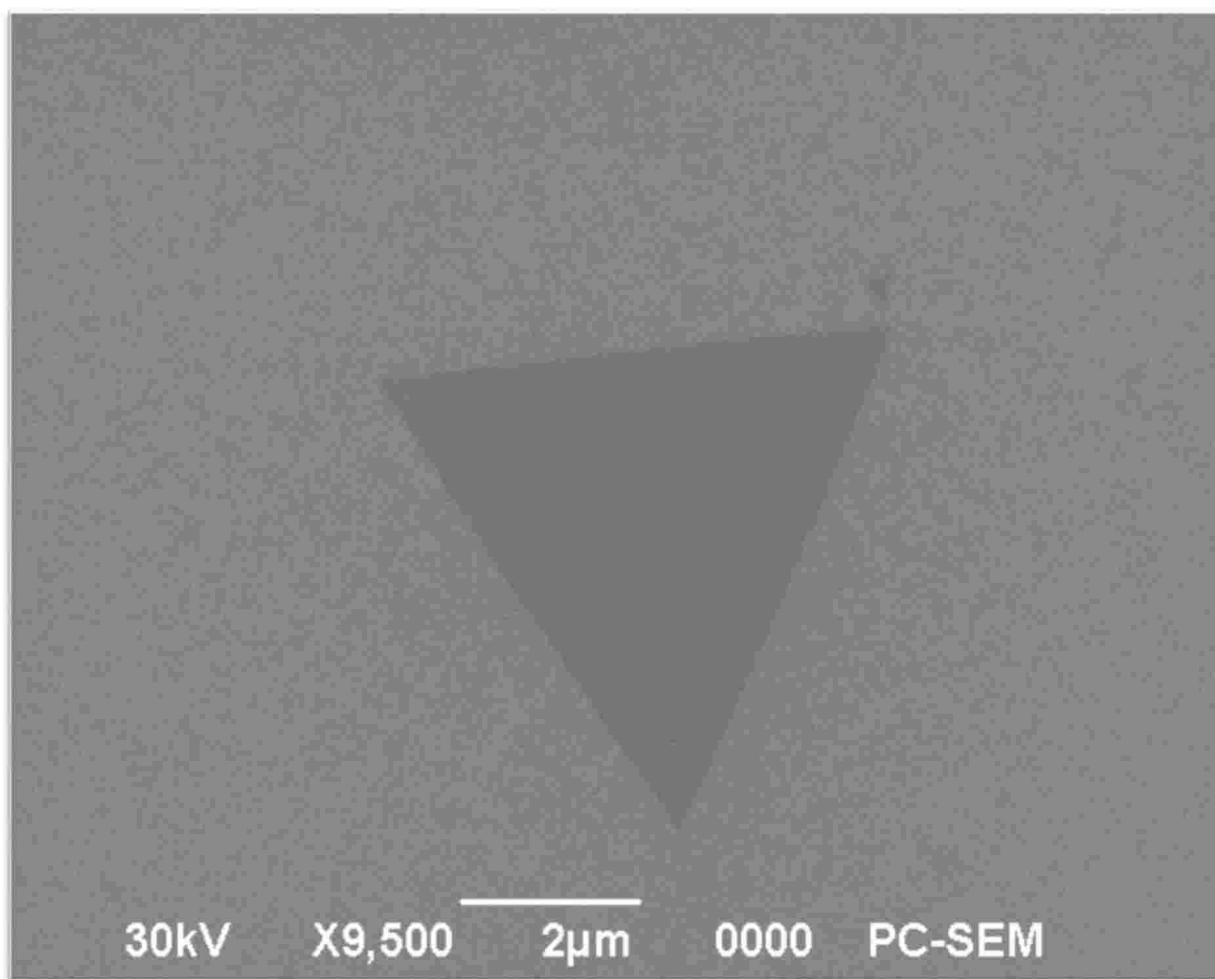
3.1 Морфологиялық зерттеудің нәтижесі

MoS₂ үлгілері. Беттік морфологияны зерттеу және MoS₂ кристалдарының пішіні, өлшемі мен таралуын анықтау үшін сканерлейтін электрондық микроскопия (СЭМ) қолданылды. Суреттер JEOL JSPM-5200 микроскопы арқылы 30 кВ үдеткіш кернеуде алынды. Үлгілердің элементтік құрамын анықтау үшін СЭМ-ге біріктірілген энергодисперсиялық спектроскопия (ЭДС) — JEOL EX-2300 BU қолданылды. Спектрлер СЭМ кескіндерімен бірдей жағдайда жиналды.

3.1-суретте синтезделген үлгінің морфологиясын көрсететін СЭМ кескіндері берілген. 750 есе үлкейту кезінде (3.1 а-сурет) үлгінің жалпы құрылымы бейнеленген, мұнда субстрат бетіне біркелкі таралған үшбұрышты пішінді көптеген кристалдар анық байқалады. Жекелеген кристалдардың өлшемі бірнеше жүз нанометрден 6 мкм-ге дейін өзгеріп отырады, бұл материалдың өсуінің біртектілігі мен кристалдық деңгейінің жоғары екендігін көрсетеді. Белгілі бір аймақтардағы зародыштардың тығыздығының жоғары болуы бастапқы компоненттердің біркелкі таралмауын немесе реакциялық аймақтағы жергілікті жағдайлардың (температура, реагенттер концентрациясы) өзгеруін білдіруі мүмкін [31].

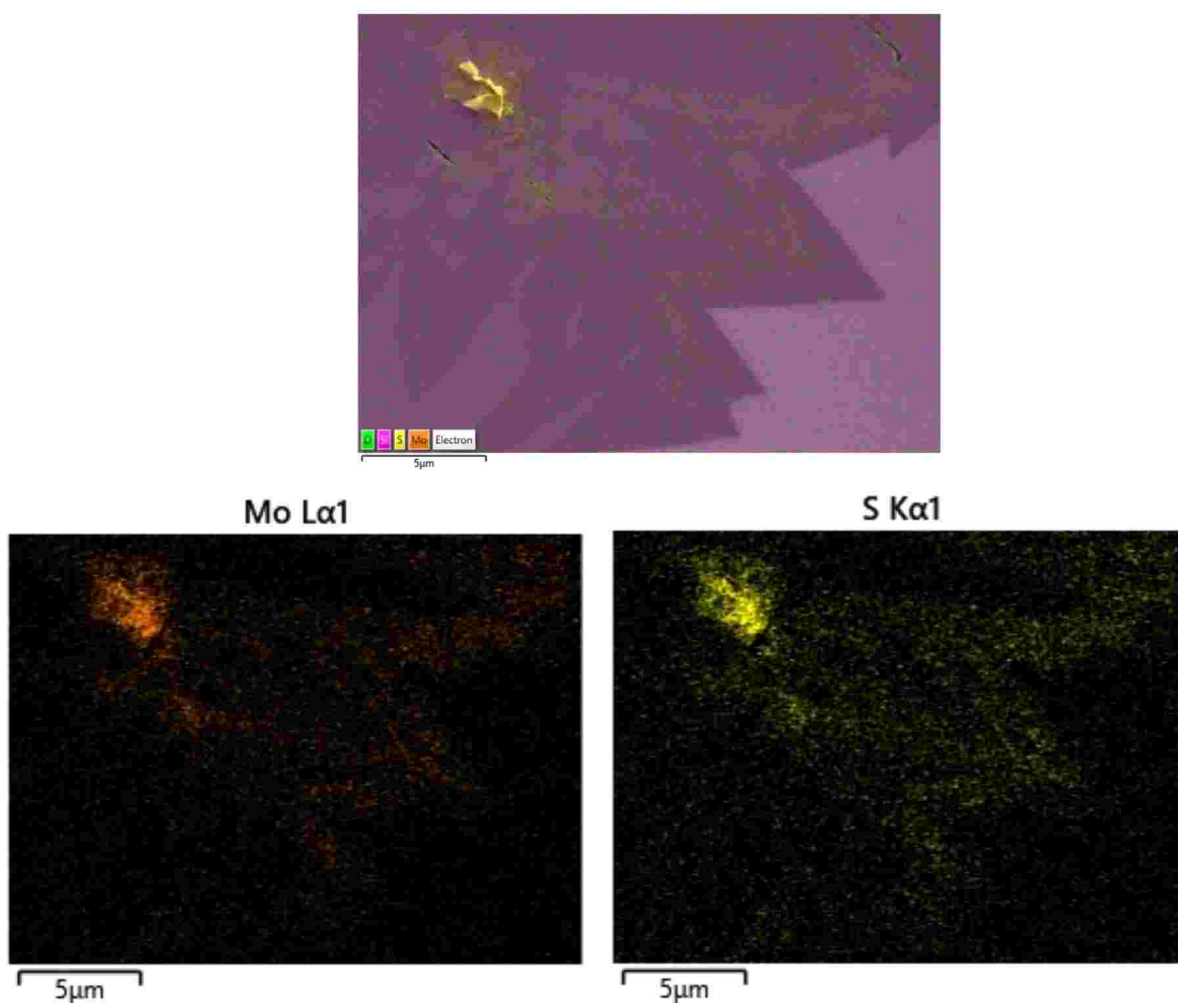


ә)



3.1 сурет – СЭМ көмегімен алынған MoS_2 үлгісінің беттік морфология кескіндері: а) 750 есе үлкейту; ә) 9500 есе үлкейту

9500 есе үлкейту кезінде жеке үшбұрышты кристалдардың егжей-тегжейлі құрылымы көрсетілген (сурет 3.1, ә). Байқалған айқын дән шекаралары мен кристалл беттерінің біртектілігі материалдың қабатты табиғатын көрсетеді және MoS_2 кристалл торының гексагональді симметриясын растайды. Үшбұрышты және көпқырлы кристалдардың түзілуі CVD синтез процесіндегі анизотропты өсу ерекшеліктерімен түсіндіріледі. MoS_2 өсуі кезінде молибден мен күкірт атомдары гексагональді қабаттар түзіп, олардың әр бағытта өсу жылдамдығы әртүрлі болуы мүмкін. Егер молибден артық болса, кристалдар үшбұрышты пішінге ие болады, ал молибден мен күкірт біркелкі таралғанда, олардың морфологиясы симметриялы болып, идеалды алтыбұрышқа жақындайды [32].



3.2 сурет – MoS₂ үлгісінің СЭМ картографиясы

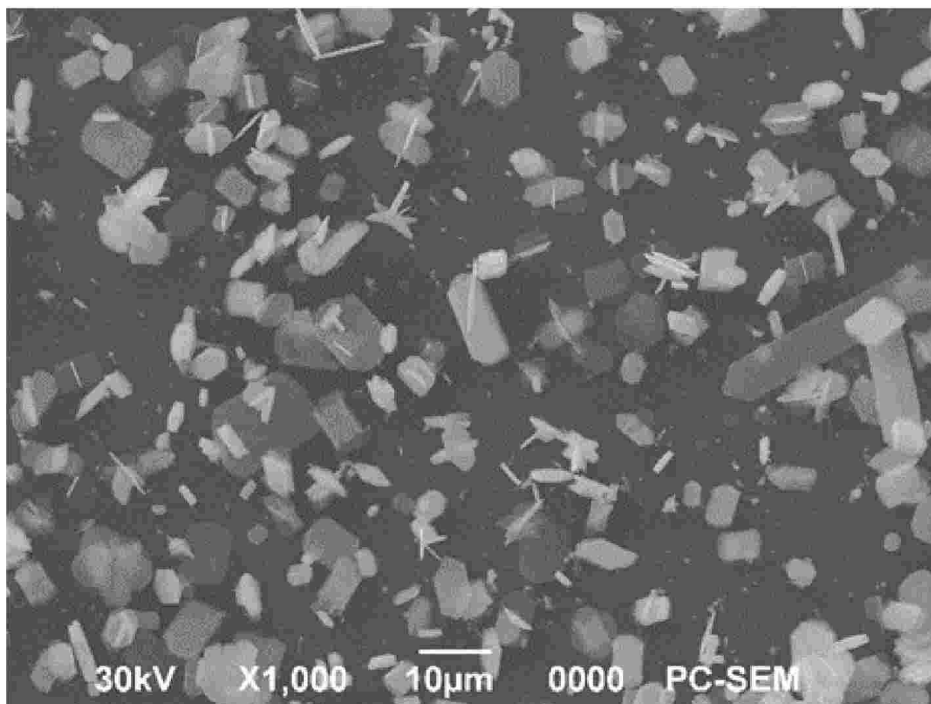
Элементтердің құрамын және олардың құрылымдағы кеңістіктік таралуын растайтын карталау нәтижелері 3.2 суретте көрсетілген. Зерттелген аймақта, онда үшбұрышты және көпқырлы кристалдар кремний субстратының фонында анық көрінеді және ол субстраттың негізін құрайды. Кремний сигналының қарқындылығы MoS₂ кристалдарымен жабылған аймақтарда төмендейді, бұл материалдың субстратқа біркелкі тұнуын растайды.

3.2-суретте молибденнің (Mo L) таралуы көрсетілген. Мо сигналының жоғары қарқындылығы кристалдардың өсу аймақтарында шоғырланған, бұл молибден дисульфидінің түзілуін растайды. Қарқындылықтың градиентті таралуы MoS₂ қабаттарының қалыңдығында болуы мүмкін ауытқуларды көрсетеді, бұл реагенттердің шектеулі жеткізілуі кезіндегі өсу кинетикасына байланысты болуы мүмкін. Қасындағы оң жақтағы сурет күкірттің (S K) таралуын көрсетеді, ол молибденмен салыстырғанда диффузиялық сипатта таралған. Бұл әртүрлі аймақтардағы құрам ауытқуларын немесе субстратта тұнған аморфты күкірт қоспаларының болуын көрсетуі мүмкін [72].

MoS₂ реттелген кристалдарының түзілуі өсу анизотропиясы, термодинамикалық жағдайлар және нуклеация механизмдері сияқты факторлардың жиынтығымен анықталады [31]. MoS₂-нің гексагональді құрылымы материалдың төмен энергиялы жазықтықтар бойымен өсуіне

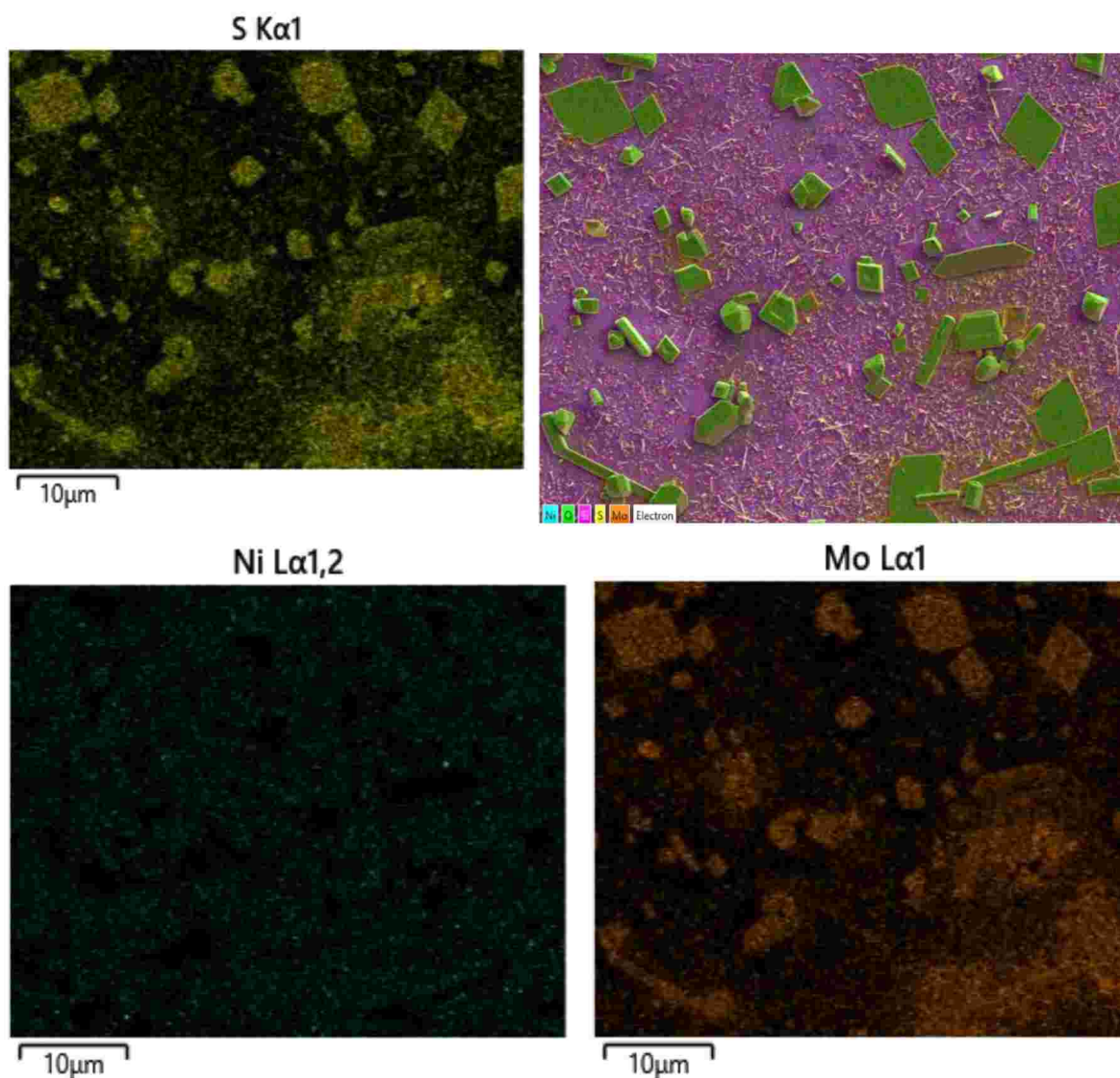
ықпал етіп, үшбұрышты және алтыбұрышты пластиналардың түзілуіне әкеледі. Синтез температурасы да маңызды рөл атқарады: оңтайлы жағдайда (780 °C) нуклеация мен өсу арасындағы тепе-теңдік сақталып, біркелкі және жоғары кристалдық құрылымдар қалыптасады [73]. Карталау нәтижелерінде байқалған элементтердің градиенттік таралуы тұну процесінің кинетикалық табиғатын және синтез кезінде құрамның жергілікті өзгерістерін растайды.

Ni/MoS₂ үлгілері.



3.3 сурет – СЭМ арқылы алынған Ni/MoS₂ үлгісінің морфологиясы

Бұл суретте 30 кВ үдету кернеуінде және 1000 есе үлкейтілген жағдайдағы Ni/MoS₂ үлгісінің СЭМ арқылы алынған беткі морфологиясы көрсетілген. Суреттен әртүрлі пішіндегі және өлшемдегі бөлшектердің біркелкі емес таралуы байқалады. Бөлшектер негізінен көпбұрышты және ұзын ине тәріздес құрылымдарға ие, кейбіреулері жапырақша тәріздес болып келеді. Үлкен және ұсақ бөлшектер араласып, агрегация байқалды. Орташа бөлшек өлшемі 10 мкм шкаласымен салыстырғанда бірнеше микрометр шамасында екені анық көрінеді. Үлгінің астыңғы бөлігі толығымен никель қабатымен қапталған, ал үстінгі қабатында ине тәріздес құрылымдарға ие MoS₂ бөлшектері орналасқан. Мұндай құрылымдар никельмен, MoS₂ қоспаланған синтезі кезінде түзіледі және олардың беткі ауданы мен электрон өткізгіштігі жоғары болуы мүмкін [51].

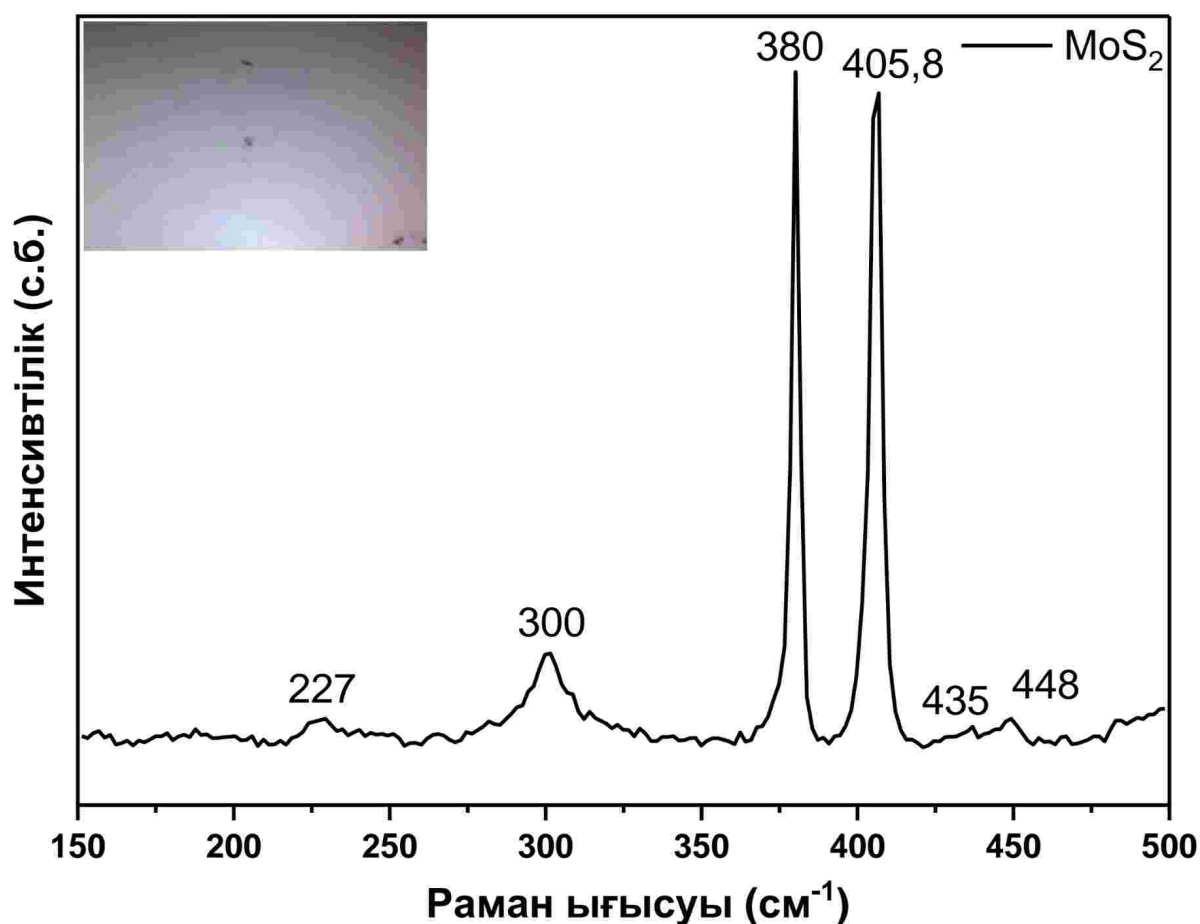


3.4 сурет – Ni/MoS₂ үлгісінің СЭМ картографиясы

Никель қабаты негізінен астыңғы бөлікке біркелкі таралған түрде көрінеді, бұл никельдің негіз ретінде қолданылғанын және оның MoS₂ бөлшектерін ұстап тұратын құрылым ретінде әрекет ететінін көрсетеді. Ине тәріздес құрылымдар MoS₂ бөлшектерінің жоғарғы қабатта тығыз орналасуын сипаттайды, бұл MoS₂ құрылымының никель қабатының үстіне түзілуін растайды. Мо және S элементтерінің таралу карталары бір-біріне сәйкес келуі тиіс. Картография арқылы әрбір элементтің (Mo, S, Ni) концентрациясын сандық түрде бағалауға болады, бұл MoS₂ мен Ni арасындағы өзара әрекеттесу аймақтарын анықтауға мүмкіндік береді. Никельдің біркелкі таралуы астындағы қабаттың өткізгіштік қасиетін жақсартса, үстіңгі қабаттағы ине тәріздес MoS₂ бөлшектері белсенді беткі ауданның ұлғаюына ықпал етеді. СЭМ картографиясы арқылы алынған мәліметтер MoS₂ құрылымының өсу механизмін түсінуге және оның электродтық қасиеттерін жақсарту мақсатында құрылымды оңтайландыруға мүмкіндік береді [40].

3.2 Құрылымдық сипаттамалар нәтижесін талдау

MoS₂ үлгісінің Раман спектрі 3.5 – суретте көрсетілген. Спектрлер бөлме температурасында 632,8 нм толқын ұзындығындағы монохроматты сәулемен алынды. 100 есе үлкейту объективі пайдаланылған кезде лазер сәулесінің нүктесінің өлшемі шамамен ~1 мкм болды. Спектрлер суреттің жоғарғы сол жақ бұрышындағы қондырмада көрсетілген кристаллиттен тікелей алынды. Спектрде MoS₂ үшін негізгі тербелмелі модаларға сәйкес келетін екі сипаттамалық шың анық байқалады — бұл E_{2g}¹ (~380 см⁻¹) және A_{1g} (~406 см⁻¹). Модалар арасындағы арақашықтық $\Delta \approx 26$ см⁻¹, бұл MoS₂ көпқабатына тән көрсеткіш болып табылады.



3.5 сурет – MoS₂ үлгісінің Раман спектрі

1 кесте – MoS₂ үлгісі

Толқын саны, см ⁻¹	Тербеліс идентификациясы	Фаза / ескерту
227	Мо–О байланысының тербелісі (МоО ₆ айналу/иілу тербелістері)	Молибден оксиді (α-MoO ₃ немесе MoO ₃ -х)
300	Кремнийдегі екінші реттік акустикалық тербеліс (2ТА модасы)	Кремний негізі (Si подложка)
380	E _{2g} -мода 2H-MoS ₂ (Мо–S байланыстарының жазықтықтағы қозғалысы)	2H-MoS ₂ фазасы
405.8	A _{1g} -мода 2H-MoS ₂ (күкірт атомдарының с-ось бойымен тербелісі)	2H-MoS ₂ фазасы
435	Мо–S байланысының деформациялық тербелісі (аморфты MoS _x , шамамен MoS ₃)	Дефектті / аморфты MoS ₂ –MoS _x фазасы
448	2LA(M) (екінші реттік мода) 2H-MoS ₂	2H-MoS ₂ фазасы

Раман спектрінің нәтижелеріне сүйенсек, ең жоғары қарқындылықтағы шыңдар (≈ 380 және 406 см^{-1}) E_{2g}¹ және A_{1g} модаларына сәйкес келеді, бұл үшқабатты (2H) құрылымды MoS₂ материалына тән [80]. 448 см^{-1} аймағындағы шың — MoS₂ материалына тән екінші реттік тербеліс (2LA(M)) [81]. Бұл жолақтар үлгіде кристалдық 2H-MoS₂ фазасының бар екендігін бізмәнді түрде растайды. Сонымен қатар, A_{1g} және E_{2g} модалары арасындағы айырмашылықтың шамамен 26 см^{-1} болуы көпқабатты MoS₂ үлгілеріне тән екені әдебиетте көрсетілген [81].

Металдық 1T-MoS₂ фазасына тән («J₁» және «J₂» $\sim 150\text{--}230\text{ см}^{-1}$ аралығындағы) шыңдар бұл спектрде байқалмайды, бұл оның болмауын немесе өте аз мөлшерде болуын көрсетеді.

227 см^{-1} аймағындағы қосымша шың MoS₂ материалына тән негізгі модаларға жатпайды. Әдеби деректерге сәйкес, MoO₃ қосылыстары $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$ диапазонында айналу және иілу тербелістерін береді [84], сондықтан 227 см^{-1} жолақ α-MoO₃ немесе жартылай қалпына келген MoO₃-х сияқты молибден оксидтерінің болуын білдіреді.

300 см^{-1} шыңы MoS₂ құрамына кірмейді және кремний подложкасының (Si) екінші реттік акустикалық модасына (2ТА) сәйкес келеді [83].

435 см^{-1} жолақ та таза MoS₂-ге тән емес. Ғылыми деректерде аморфты немесе ақаулы Мо–S қосылыстары (мысалы, MoS₃ немесе MoS_x) шамамен $430\text{--}450\text{ см}^{-1}$ аралығында кең жолақтар беретіні айтылған [85]. Осыған байланысты, бұл шың Мо–S байланысының деформациялық тербелісімен түсіндіріліп, ақаулы немесе аморфты MoS_x фазасына жатады (мысалы, жартылай сульфидтелген немесе оттеппен қанықпаған MoS₂).

– Қорытындылай келе, спектрде келесі фазалар анық байқалады:

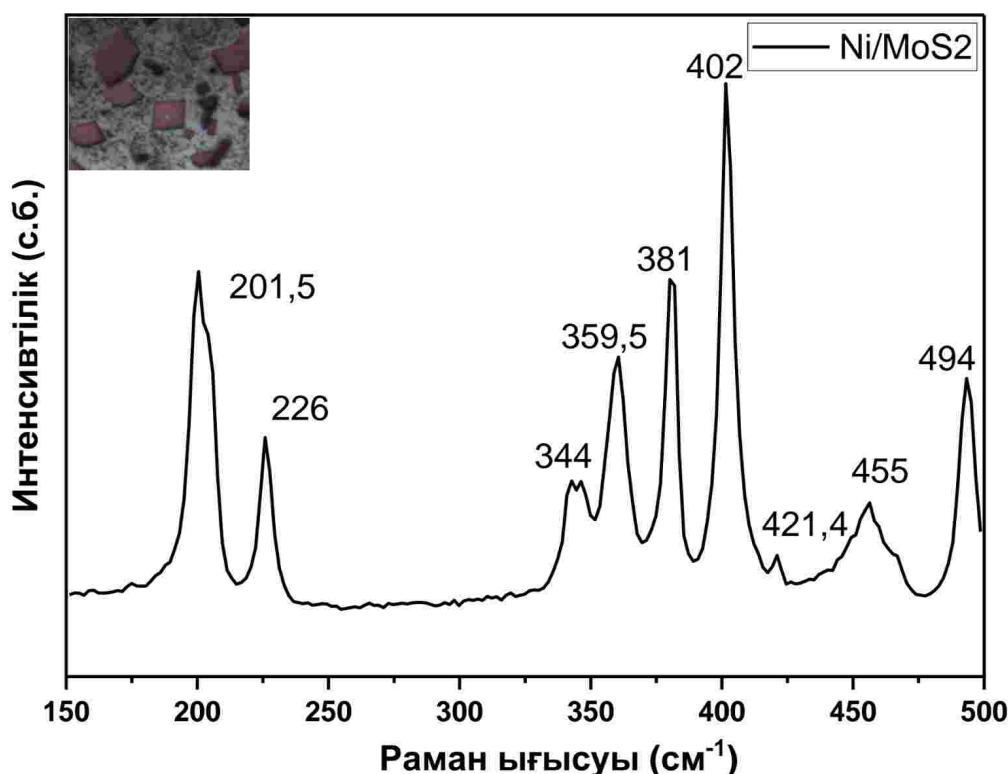
- 2H-MoS₂ (кристалдық MoS₂);
- молибден оксиді (MoO₃ немесе оның төменгі оксидтері);
- аморфты немесе ақаулы MoS_x фазасы.

MoO₂ (Mo⁴⁺ фазасы) анықталмады, себебі оған тән айқын шыңдар (мысалы, ~570–740 см⁻¹) спектрде жоқ. Демек, үлгі аралас фазадан тұрады, оның негізгі компоненті — MoS₂, ал қосалқы фазалар ретінде MoO₃ және MoS_x кездеседі.

MoS₂ фазасының толық түзілмеу себептері:

MoO₃ пен ақаулы сульфидтердің болуы бастапқы MoO₃ толық сульфидтелмегенін көрсетеді. CVD үрдісінің қысқа уақыты (10 минут) және катализатордың болмауы молибденнің толық MoS₂-ге айналуына жеткіліксіз болған. Әдебиетте MoO₃-ті MoS₂-ге толық айналдыру үшін күкірттің артығы, жеткілікті уақыт және жиі қосымша шарттар (мысалы, катализатор немесе плазма) қажет екені айтылған [81].

Біздің жағдайда MoO₃ буланып кетуі немесе Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺ қалпына келіп, толық MoS₂ түзе алмаған болуы мүмкін. Бұл спектрде Mo оксидтеріне тән (227 см⁻¹) және аморфты MoS_x-ке тән (435 см⁻¹) жолақтардың болуымен расталады. Сондықтан алынған үлгі «таза» MoS₂ емес, құрамында оксидтер мен ақаулар бар аралас жүйе болып табылады. Бұл нәтиже CVD әдісі арқылы MoO₃ және S негізінде синтезделген материалдар жайлы әдеби деректермен жақсы сәйкеседі.



3.6 сурет – Ni/MoS₂ үлгісінің Раман спектрі

Ni/MoS_x үлгісінің Раман шыңдарын сәйкестендіру

3.6-суретте Ni/MoS₂ үлгісінің Раман спектрі көрсетілген. Кремний негізіне шамамен 10 нм қалыңдықтағы Ni жұқа қабаты жағылып, 780 °C температурада күкірт пен MoO₃ буы атмосферасында CVD әдісі арқылы MoS₂ синтезделді.

Раман спектрі 532 нм толқын ұзындығындағы лазермен алынды. Әдеби деректерге сәйкес, MoS₂ үшін ($\lambda = 532$ нм) 2H-MoS₂ құрылымының негізгі модаларына ≈ 383 см⁻¹ (E_{2g}) және 408 см⁻¹ (A_{1g}) шыңдары сәйкес келеді [84], сонымен қатар кремний негізіне тән ≈ 520 см⁻¹ аймағында сигнал байқалады. Біздің спектрде 381 және 402 см⁻¹ маңында айқын шыңдар анықталды, бұл мәндер жоғарыда аталған модаларға жақын (бірнеше см⁻¹ айырмашылық жеңіл легірлеу немесе торлық кернеулермен байланысты болуы мүмкін).

Шыңдарды сәйкестендіру әдеби шолу негізінде жүргізілді. Төменде әдеби деректерге сүйене отырып, мүмкін болатын фазалармен бірге анықталған шыңдар келтірілген:

- $201,5$ см⁻¹: Бұл шың ≈ 197 см⁻¹ шамасындағы модаға жақын, ол Ni₃S₂ (геазеваудинит) қосылысына тән [85]. Мұндай фаза Ni мен S реакциясы нәтижесінде түзілуі мүмкін.

- 226 см⁻¹: Бұл мән 1T-фазалы MoS₂ үшін тән «J2» шыңына сәйкес келеді [86]. Мұндай шың ≈ 226 см⁻¹ 2H-MoS₂-де кездеспейді, бірақ иондану немесе кернеу әсерінен 2H→1T фазалық ауысу кезінде пайда болады [87].

- 344 см⁻¹: Бұл шың ≈ 346 см⁻¹ мәніндегі Ni₃S₂ модасымен сәйкес келеді [80]. Сонымен қатар, MoS₂–Ni₃S₂ гибридтері де осы аймақта, яғни ≈ 346 см⁻¹ шамасында, шың береді [82].

- $359,5$ см⁻¹: Бұл шың 353 – 361 см⁻¹ диапазонына сай келеді, ол Ni₃S₂ және кейбір MoO₂ модаларымен байланысты болуы мүмкін. Әдебиеттерде Ni₃S₂ үшін 328 және 353 см⁻¹ аймағында шыңдар көрсетілген [84], ал MoO₂ үшін — шамамен 361 см⁻¹ [94]. Сондықтан бұл шың, үлкен ықтималдықпен, Ni₃S₂ спектрінің жалғасы ретінде қарастырылады.

- 381 см⁻¹: Бұл шың 2H-MoS₂ құрылымына тән E_{2g} модасына сәйкес келеді (әдебиетте ≈ 383 см⁻¹) [83].

- 402 см⁻¹: Бұл шың 2H-MoS₂ үшін типтік A_{1g} модасына сәйкес келеді (әдебиетте ≈ 408 см⁻¹) [86]. Бұл – MoS₂ үшін ең қарқынды әрі тән шыңдардың бірі.

- $421,4$ см⁻¹: Бұл шың NiO қосылысына тән, Ni–O байланысының созылу модасы ретінде сипатталады. Әдебиетте ≈ 421 см⁻¹ шамасында күшті NiO шыңы байқалады, мысалы, NiO наностерженьдер синтезінде [85]. Бұл нәтижелер Ni немесе Ni–O гидроксидінің ішінара тотығуын көрсетеді.

- 455 см⁻¹: Бұл шың NiOOH (гидроксид түріндегі γ -NiOOH) құрылымындағы Ni–O байланыстың иілу модасына (bending) сәйкес келеді [78]. NiOOH үшін E_g ≈ 455 см⁻¹ және A_{1g} ≈ 619 см⁻¹ шыңдары белгілі. Біздің жағдайда тек алғашқысы тіркелген, бұл гидроксидтің болуының айғағы.

- 494 см⁻¹: Бұл шың шамамен 495 см⁻¹ аймағындағы Ni(OH)₂ модасына сәйкес келеді. Альфа-Ni(OH)₂ үшін 460 және 495 см⁻¹ аймақтарында әлсіз шыңдар байқалады [83]. Сондықтан ≈ 494 см⁻¹ шыңын Ni(OH)₂/NiOOH

құрылымына жатқызуға болады (Ni–O байланысының симметриялық созылуы).

2 кесте – Ni/MoS₂ үлгісі

Шыңның орны (см ⁻¹)	Салыстырмалы қарқындылығы	Мүмкін болатын шығу көзі
201,5	Төмен	Ni ₃ S ₂ (Ni–S фазасы)
226	Төмен	1T-MoS ₂ (металлдық фаза, J ₂ -мода)
344	Орташа	Ni ₃ S ₂ (Ni–S фазасы)
359,5	Орташа	Ni ₃ S ₂ (Ni–S фазасы) немесе MoO ₂ (қалған Mo оксиді)
381	Орташа	2H-MoS ₂ , E _{2g} -мода (қабат ішіндегі тербелістер)
402	Жоғары	2H-MoS ₂ , A _{1g} -мода (қабатаралық тербеліс)
421,4	Орташа	NiO (немесе Ni–O гидроксиді)
455	Орташа	NiOOH/Ni(OH) ₂ (Ni–O байланысының E _g -модасы)
494	Орташа	Ni(OH) ₂ (Ni–O байланысының A _{1g} -модасы)

– Спектрде полиморфты фазалар қоспасы анық байқалады. Ең алдымен, 2H-MoS₂ фазасына тән шыңдар (381 және 402 см⁻¹) тіркелген, бұл үш қабатты MoS₂ құрылымдарының локалды түрде түзілгенін көрсетеді [83]. Сонымен қатар, 226 см⁻¹ аймағында J-шыңы байқалады — ол металдық 1T-MoS₂ фазасына тән [85]. Бұл 1T-фазаның (металдық) сақталуы немесе Ni-мен өзара әрекеттесу не тордың қысылуы нәтижесінде индукциялануы мүмкін екенін білдіреді.

– 200–360 см⁻¹ аралығындағы шыңдар тобы никельдің сульфидтік фазаларымен байланысты. Атап айтқанда, 201, 344 және 359 см⁻¹ шамасындағы шыңдар Ni₃S₂ фазасының Raman-активті модаларымен жақсы сәйкеседі [84] (Ni₃S₂ үшін тән шыңдар: ~202, 225, 249, ..., 353 см⁻¹). Демек, енгізілген никельдің басым бөлігі геазеваудинит (Ni₃S₂) немесе оған ұқсас сульфидтерге айналған. Бұл жағдайда никельдің күкіртпен әрекеттесуі MoS₂-нің таза фазасының өсуіне кедергі келтіріп тұрғаны байқалады.

– Сонымен қатар, никельдің оксидтері мен гидроксидтері де бар: 421 см⁻¹ шыңы — Ni–O байланыстарына (NiO немесе жақын қосылыс) [83], ал 455 және 494 см⁻¹ шыңдары — NiOOH/Ni(OH)₂ гидроксидтеріндегі тербеліс модаларына сәйкес келеді. Бұл жоғары температуралы синтезден кейін никельдің ішінара тотығуын немесе судың адсорбциясын көрсетеді. Яғни, үлгі тек сульфидті емес, құрамында тотыққан фазалар да бар.

– Сонымен қатар, MoO_x (әсіресе MoO₂) қалдық оксидінің болуы да мүмкін. Шамамен 495 см⁻¹ деңгейіндегі сигналдар Mo–O байланыстарын

көрсетуі мүмкін ($\text{MoO}_2 \sim 495 \text{ см}^{-1}$ шыңын береді) [84]. Ал MoO_3 үшін тән ~ 820 және $\sim 995 \text{ см}^{-1}$ шыңдарының болмауы, бастапқы MoO_3 негізінен тотықсызданып кеткенімен, MoS_2 -ге толық айналмағанын білдіреді.

– Таза 2H- MoS_2 фазасының болмауын бірнеше фактормен түсіндіруге болады:

– Ni-мен әрекеттесу және қосақталу — жаңа Ni-S фазаларын және Ni-дің тотығуын туындатады;

– Ni-домишкасы (легирлеу) — MoS_2 құрылымында кернеу мен 1T-фазаның тұрақтануына әкеледі;

– Таза металл қабатының жұқалығы — жергілікті резонанстық ығысу мен бейбіркелкілікке себеп болады;

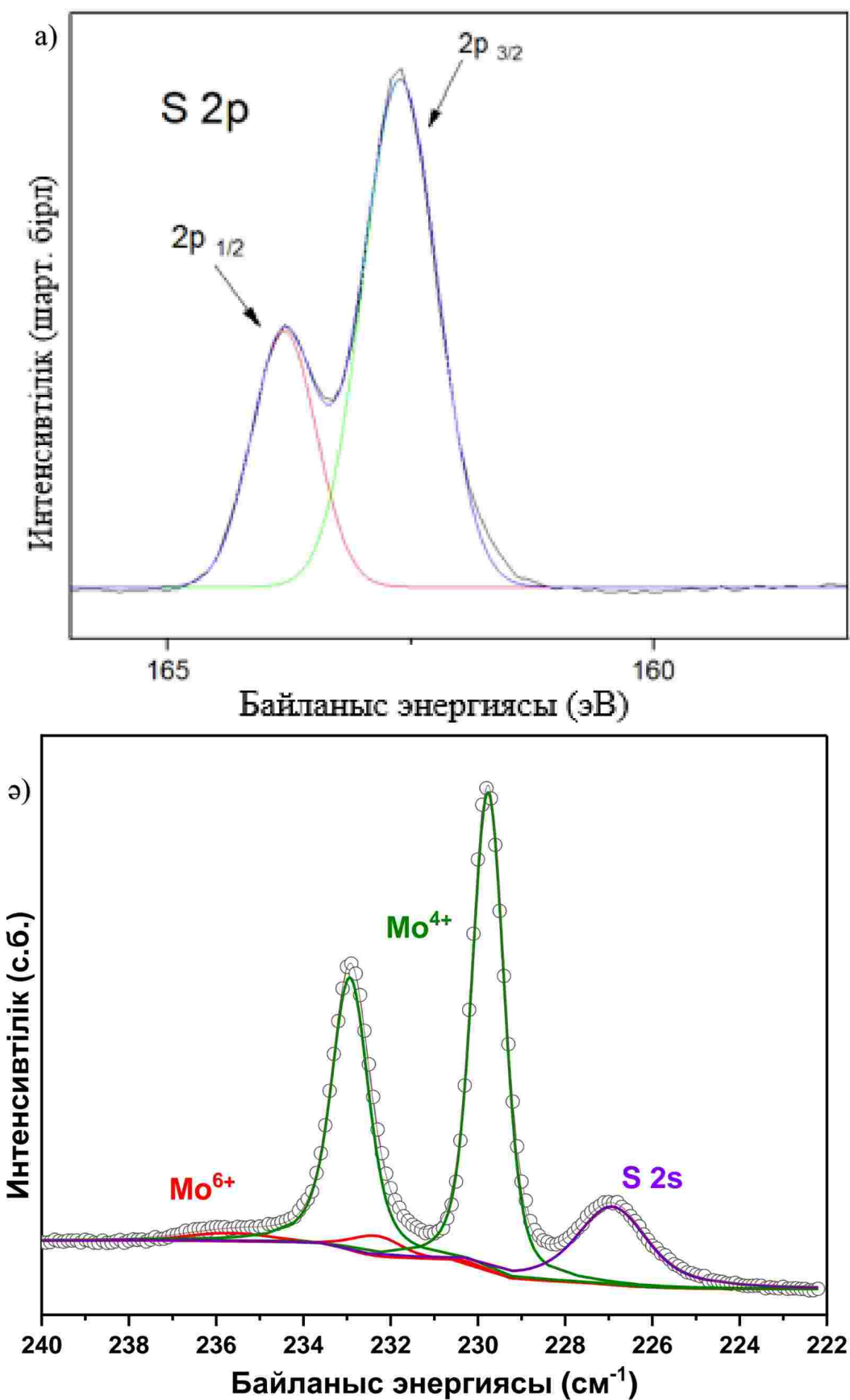
– Сонымен бірге, Si негізі мен MoS_2 қабатының жұқалығы да әсер етеді. Мысалы, 520 см^{-1} деңгейіндегі Si шыңы байқалмайды — бұл MoS_2 -нің A_{1g} модасының қарқындылығымен басылып қалғанын көрсетуі мүмкін.

– Жалпы алғанда, спектр — Ni-S, Mo-S және Ni-O фазаларының гетерогенді қоспасын көрсетеді. Сондықтан спектр идеал 2H- MoS_2 -ге тән емес.

Қорытынды: Спектрде бір мезгілде 2H- MoS_2 және ішінара 1T- MoS_2 фазалары, сондай-ақ никельдің сульфиді (Ni_3S_2), мүмкін $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ гидроксидтері және MoO_2 оксиді байқалады. Таза MoS_2 фазасы түзілмеген, себебі Ni фазаларымен бәсекелесіп әрекеттесу жүріп, MoS_2 -нің өсуіне кедергі болған. Бұл әдеби деректермен де расталады [85].

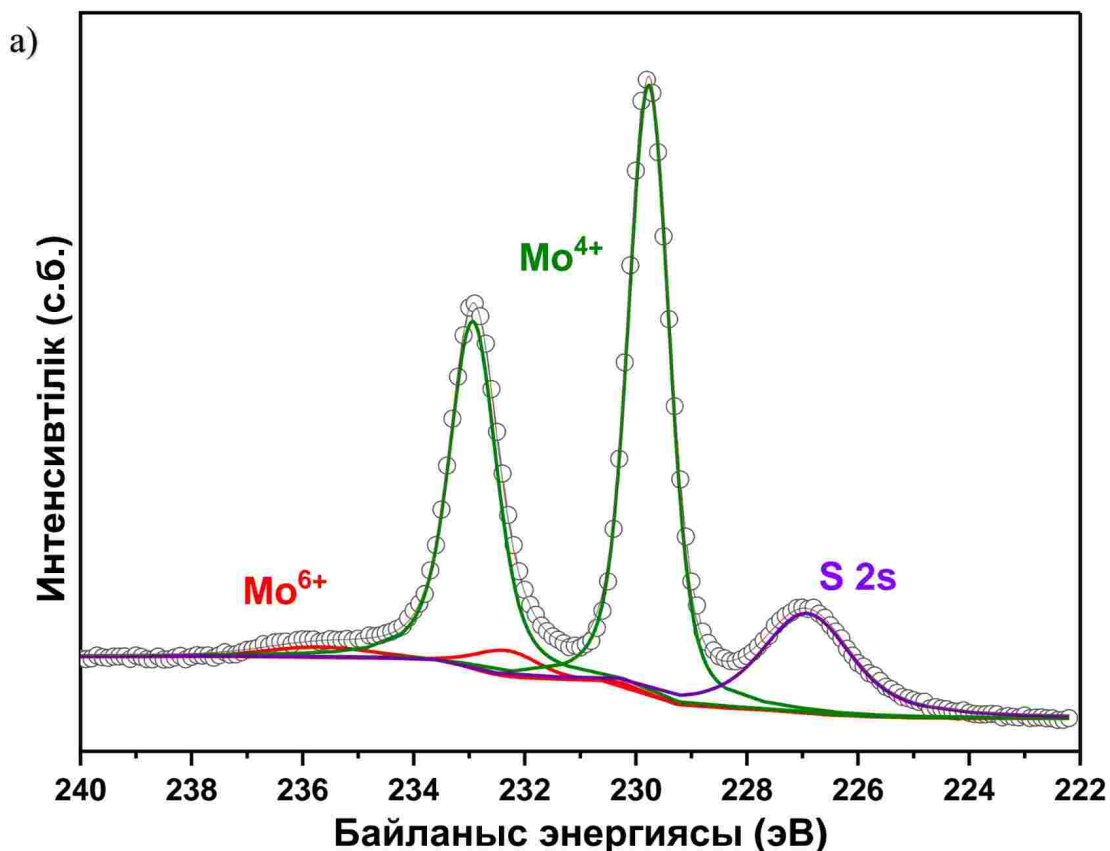
Аталған нәтижелер суперконденсаторлар, литий-ионды аккумуляторлар және сенсорлар үшін перспективті электрод материалдарын жасауда қолданылуы мүмкін, себебі алынған материалдарда электрондық және иондық өткізгіштік жоғарылайтыны анықталды.

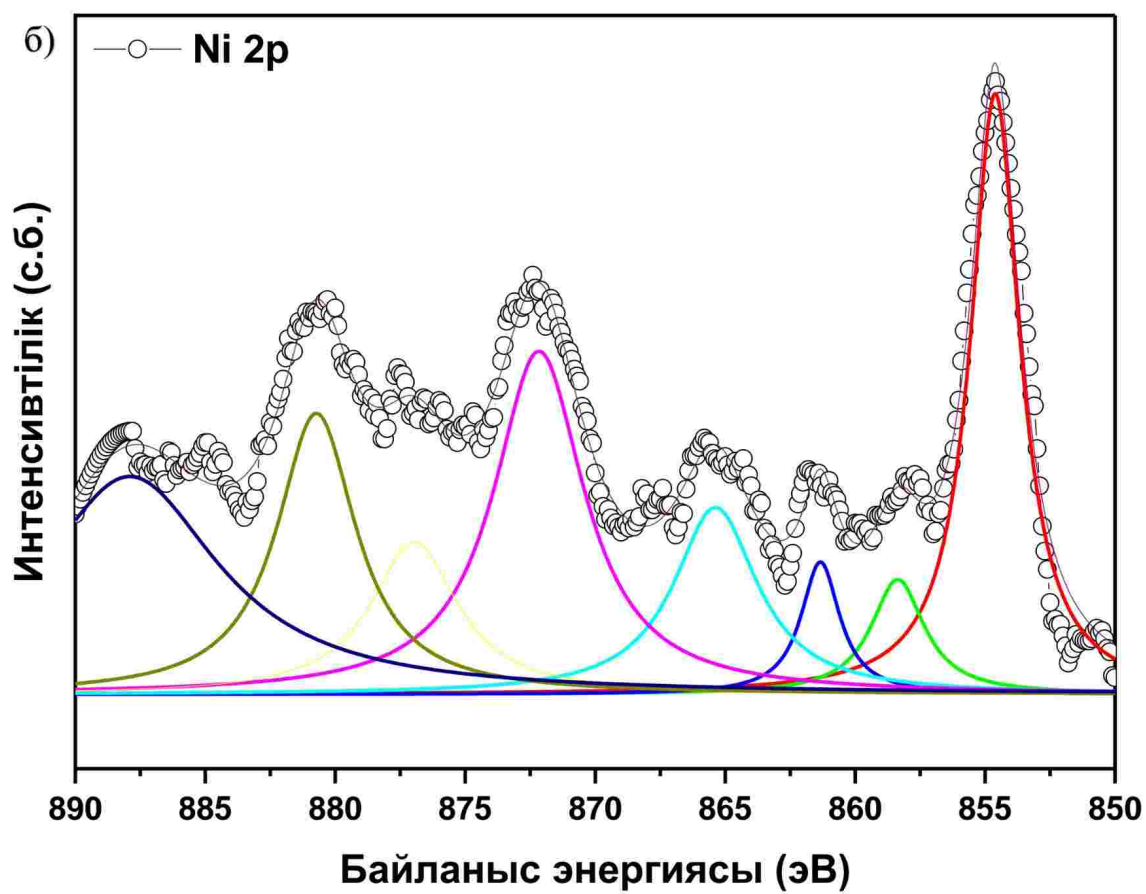
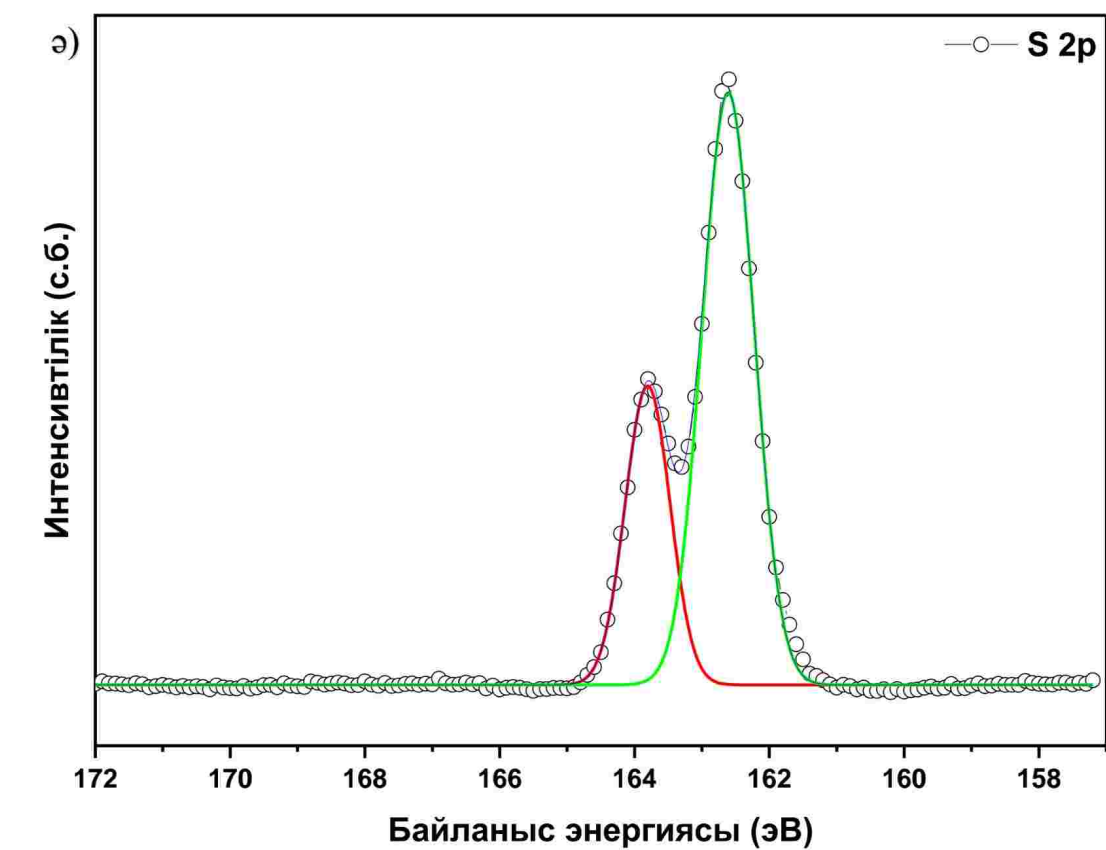
MoS_2 және Ni- MoS_2 үлгілерінің химиялық тотығу күйлері рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) арқылы зерттелді.

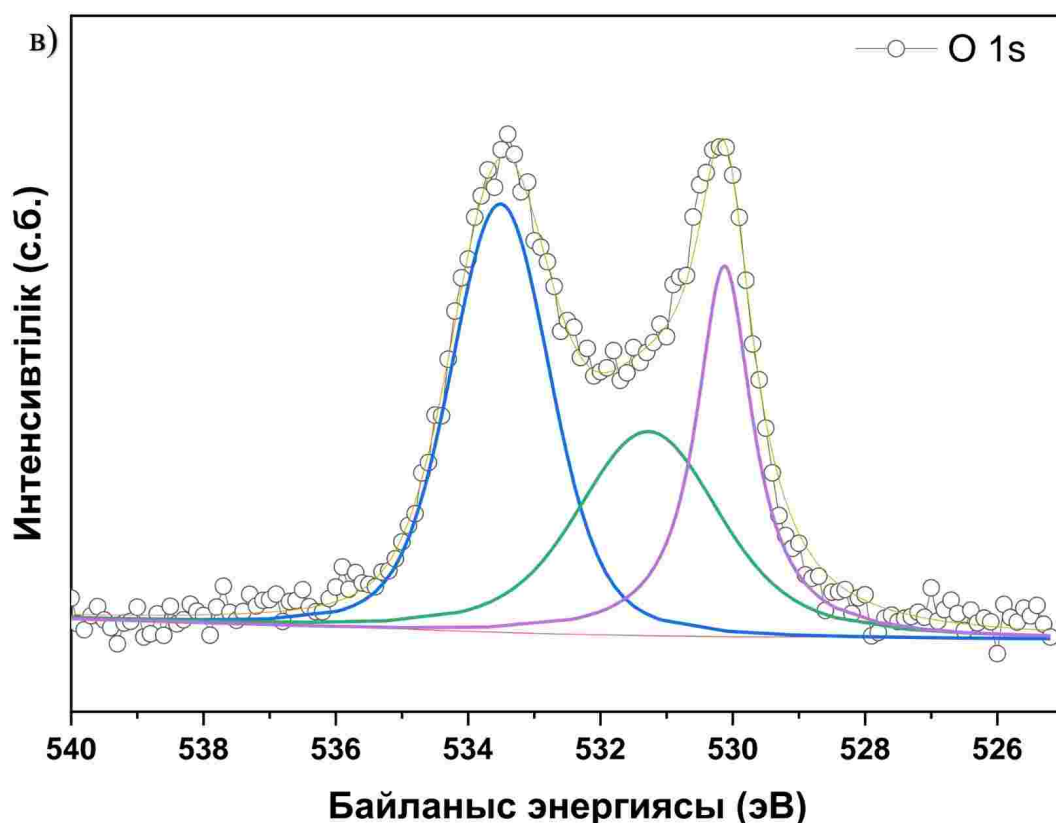


3.7 сурет – Рентген фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) арқылы MoS_2 үлгісін сипаттау: а) S 2p ә) Mo 3d

3.7 – суретте 780 °C температурада термиялық өңдеуден өткен CVD әдісімен өсірілген MoS₂ бірқабатының XPS спектрі көрсетілген. Спектрде S 2s және Mo 3d элементтеріне тән белгілер анық байқалады. Mo 3d шыңы Mo⁴⁺ және пайда бола бастаған Mo⁶⁺ қосарланған шыңдарымен сипатталады. Mo⁴⁺ қосарланған шыңы – MoS₂ қосылысының болуын көрсетеді және ол 229.5 эВ байланыс энергиясындағы 3d_{5/2} және 232.7 эВ энергиядағы 3d_{3/2} шыңдарынан тұрады. Ал Mo⁶⁺ қосарланған шыңы молибденнің жоғары тотығу дәрежесіне ие қосылыстардың, мысалы, MoO₃ бар екенін білдіреді. Бұл MoO₃ прекурсорының толық сульфидтенбеуімен (күкірт тапшылығы бар атмосферада) немесе өскен материалдың ауамен жанасу барысында жартылай тотығуымен байланысты болуы мүмкін. Байланыс энергияларының ұқсастығы мен Mo⁶⁺ шыңының әлсіздігі себебінен Mo⁶⁺ 3d_{5/2} шыңы Mo⁴⁺ 3d_{5/2} шыңынан ажырату қиын. Алайда, Mo⁶⁺ 3d_{3/2} шыңы 235.2 эВ энергияда анық көрінеді [38–40]. Сонымен қатар, Mo⁴⁺ 3d_{5/2} шыңының 229.5 эВ-тен 229.2 эВ-ке ығысуы десульфуризация процесін, яғни күкірт атомдарының кетуін, және үлгінің ауаға қайта шығарылуы кезінде атмосфералық қосылыстардың адсорбциясын растайды.







3.8 сурет – Рентген фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) арқылы Ni/MoS₂ үлгісін сипаттау: а) S 2p ә) Mo 3d б) N 2p в) O 1s

Mo 3d. Mo 3d жоғары ажыратымдылықтағы спектрінде молибденнің екі валентті күйіне сәйкес келетін қос шыңдар анықталды. Mo 3d_{5/2} ≈ 229,6 эВ және Mo 3d_{3/2} ≈ 232,8 эВ шыңдары Mo⁴⁺-ке (MoS₂ фазасы) сәйкес келеді. Сонымен қатар, жоғарырақ байланысу энергиясында байқалатын компонент (Mo 3d_{5/2} ≈ 235,8 эВ) Mo⁶⁺-ке (қалдық MoO₃) тән. Осылайша, XPS нәтижелері бойынша, молибденнің едәуір бөлігі MoS₂ құрамында, ал бір бөлігі тотығу күйінде (Mo⁶⁺) екені анықталды.

Кесте 3 – Mo 3d

Байланыс энергиясы (эВ)	Спин-орбиталық	Түсіндірме (күйі, фазасы)
229.6 (Mo 3d _{5/2})	Mo ⁴⁺	MoS ₂ (Mo ⁴⁺)
232.8 (Mo 3d _{3/2})	Mo ⁴⁺	MoS ₂ (Mo ⁴⁺)
235.8 (Mo 3d _{5/2})	Mo ⁶⁺	MoO ₃ (Mo ⁶⁺ , қалдық)
238.9 (Mo 3d _{3/2})	Mo ⁶⁺	MoO ₃ (Mo ⁶⁺ , қалдық)

S 2p. S 2p спектрі шамамен 162–164 эВ аралығында орналасқан S 2p_{3/2} және S 2p_{1/2} қос шыңын көрсетеді, бұл металл сульфидтеріндегі S²⁻ түріндегі күкіртке тән. Нақтырақ айтқанда, S 2p_{3/2} ≈ 162,4 эВ және 2p_{1/2} ≈ 163,6 эВ шыңдары MoS₂ және/немесе Ni₃S₂ құрамындағы S²⁻ иондарға сәйкес келеді.

168–170 эВ аймағында (сульфаттар) ешқандай шың байқалмады, яғни күкірт негізінен сульфид түрінде кездеседі.

4 кесте – S 2p

Байланыс энергиясы (эВ)	Спин-орбиталық	Түсіндірме (күйі, фазасы)
162.4 (S 2p _{3/2})	S ²⁻ (сульфид)	MoS ₂ және Ni ₃ S ₂ құрамындағы күкірт (S)
163.6 (S 2p _{1/2})	S ²⁻ (сульфид)	MoS ₂ және Ni ₃ S ₂ құрамындағы күкірт (S)

Ni 2p. Ni 2p_{3/2}–2p_{1/2} спектрі Ni⁰ гидрид-сульфиді мен Ni²⁺ ионына сәйкес келетін шыңдарды қамтиды. Ni 2p_{3/2} шыңы шамамен 852,6–852,7 эВ аралығында орналасқан және бұл Ni₃S₂ сульфидіндегі немесе қалған металлдық күйдегі Ni-ге (Ni қабатындағы) сәйкес келуі мүмкін [86]. Екінші маңызды компонент – Ni 2p_{3/2} ≈855,6 эВ – Ni²⁺ ионына тән (NiO немесе Ni(OH)₂) [87]. Сонымен қатар, шамамен 861 эВ маңында Ni²⁺ үшін тән спутниктік шыңдар байқалады. Осылайша, XPS мәліметтері бойынша, үлгіде Ni₃S₂ фазасы (сульфидтегі Ni²⁺) және Ni оксид-гидроксид қосылыстары (NiO/Ni(OH)₂) бар екені анықталды.

5 кесте – Ni 2p

Байланыс энергиясы (эВ)	Спин-орбиталық	Түсіндірме (күйі, фазасы)
~852.7 (Ni 2p _{3/2})	Ni ⁰ / Ni ²⁺	Ni ₃ S ₂ құрамындағы Ni ²⁺ немесе металл күйіндегі Ni
855.6 (Ni 2p _{3/2})	Ni ²⁺	NiO / Ni(OH) ₂ құрамындағы Ni ²⁺
~870.0 (Ni 2p _{1/2})	--	Сәйкес келетін 2p _{1/2} компоненті
~873.3 (Ni 2p _{1/2})	--	Сәйкес келетін 2p _{1/2} компоненті (Ni ²⁺)

O 1s. O 1s аймағында кем дегенде екі компонент байқалады. Біріншісі шамамен 529,3 эВ маңында орналасқан және бұл NiO құрамындағы O²⁻ оттегіне сәйкес келеді [88]. Екіншісі – 531–532 эВ аралығында – OH⁻ ионына (Ni(OH)₂/NiOOH) және/немесе MoO₃ құрамындағы оттекке тән [89]. Осылайша, үлгідегі оттек Ni оксидтері (NiO), Ni гидроксидтері, сондай-ақ Mo оксидтері (MoO₃) түрінде тіркелген.

6 кесте – O 1s

Байланыс энергиясы (эВ)	Түсіндірме (күйі, фазасы)
529.3	NiO құрамындағы O ²⁻
~531.5–532.0	OH ⁻ тобы (Ni(OH) ₂ /NiOOH) және/немесе MoO ₃

	құрамындағы оттегі
~533.0	Адсорбцияланған оттегі/су (сақтықпен қарастыру қажет)

Фазалық интерпретация және Раман спектрімен байланыс. XPS нәтижелеріне сүйенсек, үлгіде MoS_2 , Ni_3S_2 және NiOx /никель гидроксидтері фазалары қатар кездеседі. Бұл Раман спектріндегі деректермен сәйкес келеді: шамамен 381 және 402 см^{-1} аймағындағы шыңдар MoS_2 модаларына (E_{2g} және A_{1g}) сәйкес келеді. Ал 201 , 226 , 249 , 305 , 328 және 353 см^{-1} аралығындағы төменэнергетикалық шыңдар Ni_3S_2 фазасына тән [80].

Сонымен қатар, 455 және 494 см^{-1} маңында Ni-O/Ni-O-H тербелістеріне сәйкес келетін шыңдар (NiOOH/Ni(OH)_2) байқалады, бұл XPS деректеріндегі Ni^{2+} (NiO/Ni(OH)_2) фазаларымен үйлеседі. Оксидтелген Mo (Mo^{6+}) $235,8 \text{ эВ}$ аймағындағы XPS шыңымен анықталғанымен, оның Раман сигналы (MoO_3) әлсіз және $\lambda = 532 \text{ нм}$ толқын ұзындығында айқын байқалмайды.

Қорытынды фазалар:

- MoS_2 (Mo^{4+})
- Ni_3S_2 (Ni^{2+} сульфид)
- NiO/Ni(OH)_2 (оксид/гидроксидтер)
- MoOx (аз мөлшерде)

Таза MoS_2 фазасының болмау себептері. Таза MoS_2 алынбауы никельдің реактивтілігімен байланысты. CVD процесі кезінде никель күкірт және оттегімен әрекеттесіп, келесі қосылыстарды түзіп жібереді:

- $\text{Ni} + \text{S} \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2$ (бұл фаза XPS және Раман арқылы анықталды)
- $\text{Ni} + \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO/Ni(OH)}_2$ (XPS-та Ni^{2+} және O^{2-} арқылы көрінеді)

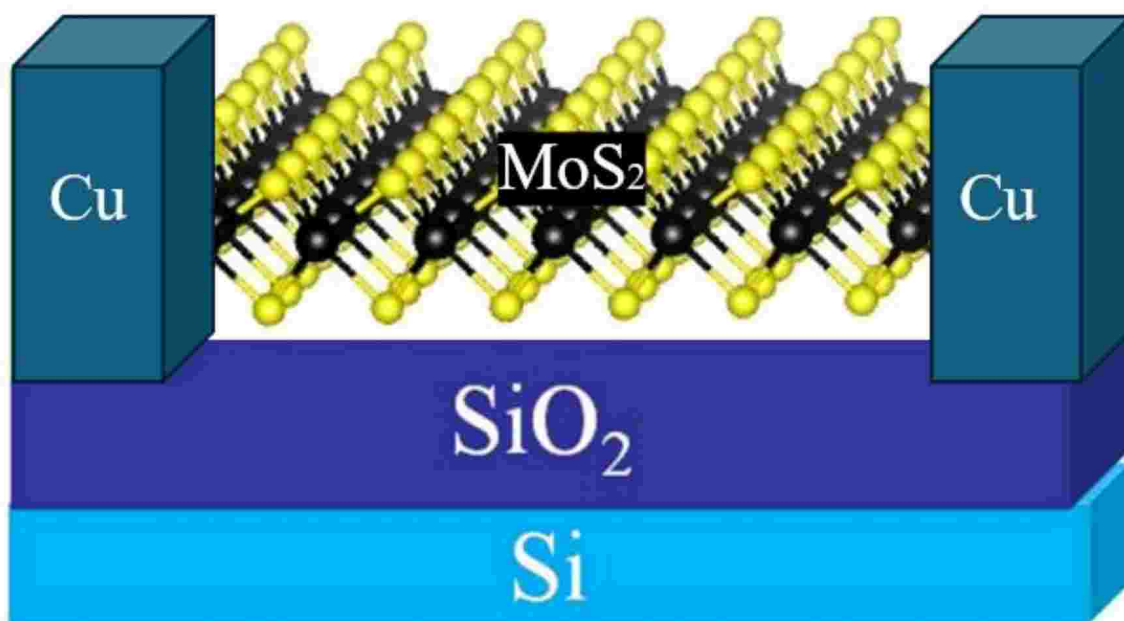
Осылайша, пайда болған никель сульфиді мен оксиді күкірт пен оттегіні "жұтып", оларды молибденмен реакцияға түсуге мүмкіндік бермейді. Сонымен қатар, MoO_3 пен Ni арасында да өзара әрекет (мысалы, аралық NiMoOx түзілуі) болуы мүмкін, бұл да $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoS}_2$ айналуына кедергі келтіреді.

Нәтижесінде, таза MoS_2 орнына никель қосылыстары басым болатын аралас жүйе түзіледі. Бұл төмендегі байқаулармен дәлелденеді:

- XPS көп мөлшерде никель фазаларын және Mo^{6+} қалдықтарын көрсетеді,
- MoS_2 – негізгі, бірақ жалғыз емес молибден фазасы ретінде тіркелген [81].

Осылайша, никельдің болуы күкірт және оттегімен бәсекелесе отырып, таза MoS_2 синтезіне кедергі жасағаны айқын [82].

3.3 Электрлік сипаттамасын талдау



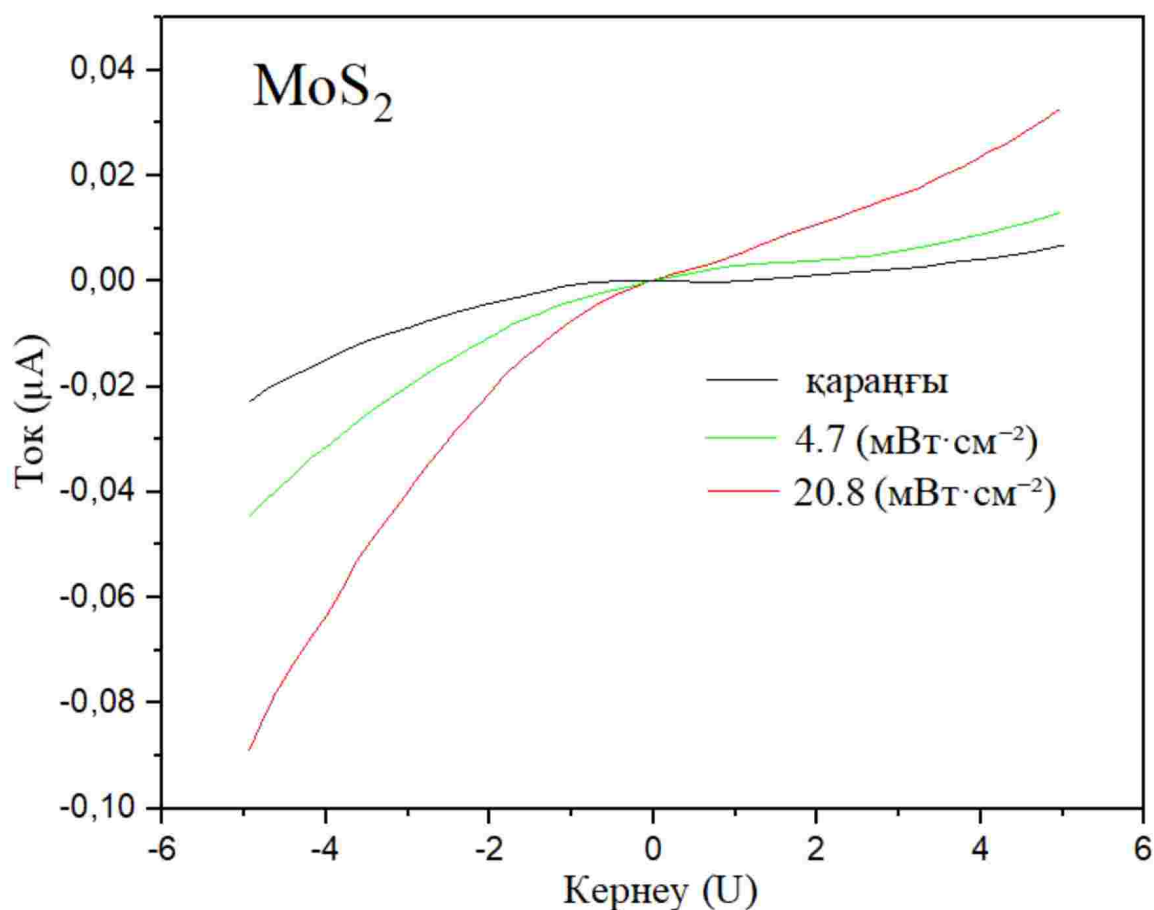
3.7 сурет – MoS₂ негізіндегі сенсорлық құрылғының архитектурасы

Сезімтал құрылғылар бір жақты жылтыратылған, n-типті, $\langle 111 \rangle$ бағытталған, $(1-100) \Omega \cdot \text{см}$ кедергілі кремний пластинасында жасалды. Кремний пластинасында термиялық тотығу әдісімен 1 мкм SiO₂ қабаты өсірілді. Сезімтал электрод ретінде мыс (Cu) қабаттары магнетрондық шашырату әдісімен тұндырылды.



3.8 сурет – Nextron (HCS-2M) құрылғысы

Ток-кернеу сипаттамасы немесе I–V қисығы (ток-кернеу қисығы) — бұл тізбек, құрылғы немесе материал арқылы өтетін электр тогы мен оның бойындағы кернеу немесе потенциалдар айырмашылығы арасындағы байланысты график немесе диаграмма түрінде көрсететін тәуелділік [76].



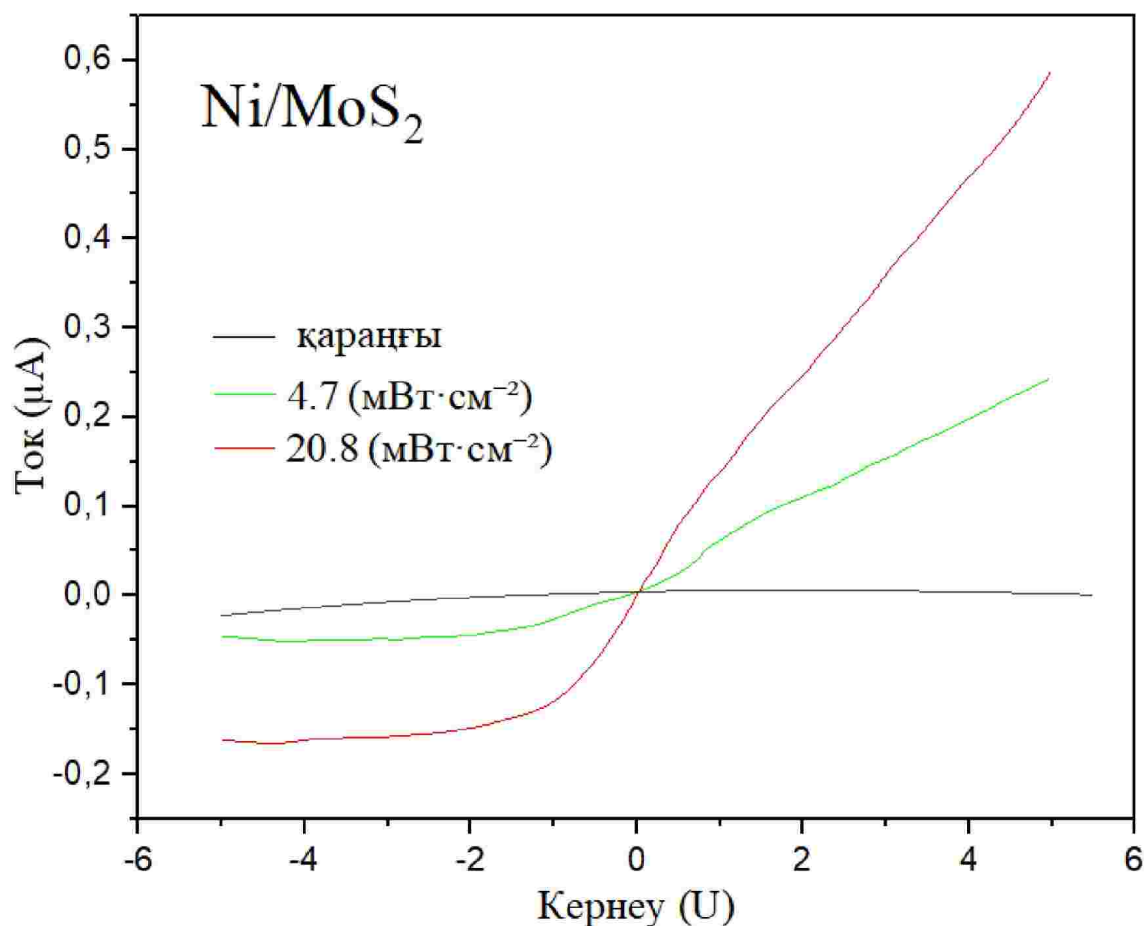
3.9 сурет – MoS₂ құрылымдарының I–V қисықтары

Әрбір қисық әртүрлі қуат тығыздығына сәйкес келеді (4.7, 20.8 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Жарықтың қарқындылығы артқан сайын ток мәні өсіп отыр. Бұл құбылыс жартылай өткізгіш материалда тасымалдаушылар концентрациясының артуына байланысты. Қараңғы жағдайында: ток өте төмен деңгейде (μA деңгейінде). Жарық жағдайында: жарық қуаты артқан сайын, құрылымдағы фототок күшейіп, ток мәндері айтарлықтай өседі. I–V қисықтарында құрылымда электрондардың азаюы байқалады ($I_V=5\text{V}/I_V=-5\text{V} \approx 5.7$ — бұл қараңғы жағдайда $V = \pm 5$ В кернеуіндегі токтардың арақатынасы), бұл электрондардың азаюын және фотогеттинг әсерін білдіреді [77]. Бұл құбылыс әдетте қақпа электродымен немесе жартылай қоспалаумен реттелетін құрылғыларда байқалады. Қақпа электрод (Gate electrode) — бұл транзисторларда немесе басқа жартылай өткізгіш құрылғыларда токты басқару үшін қолданылатын электрод. Ол әдетте үш электродтың бірі болып табылады: source (бастау), drain (ағыту) және gate (қақпа).

Қақпа электрод электр өрісін жасау арқылы жартылай өткізгіш материалдағы заряд тасымалдаушылардың (электрондар немесе тесіктер) концентрациясын және өткізгіштігін өзгертеді. Бұл процесте қақпа электродына кернеу беріледі, ал бұл кернеу арнаның ашылуын немесе жабылуын басқарады [78].

Фотодетекторларда қақпа электрод фотогеттинг әсерін тудыру үшін қолданылады. Яғни, жарықтандыру кезінде заряд тасымалдаушылардың

концентрациясын реттеу арқылы құрылғының электрлік сипаттамаларын өзгертуге мүмкіндік береді. Бұл фотосезімталдықты арттыруға көмектеседі. Қақпа электроды электрондардың концентрациясын басқарып, фотогейтинг әсерін тудырады. Бұл құрылғыға жарық түскен кезде электрондардың азаюын көрсететін құбылыс ретінде сипатталған [79].



3.10 сурет – Ni/MoS₂ құрылымдарының I–V қисықтары

Ni/MoS₂ құрылымы MoS₂ құрылымымен салыстырғанда, жоғарырақ өткізгіштік көрсетіп отыр.

Ni атомдары MoS₂ құрылымына енген кезде олар MoS₂-дің электрондық құрылымын өзгертеді. MoS₂ – кең алшақтықты жартылай өткізгіш (bandgap шамамен 1.2 – 1.9 эВ). Ni қосылғанда, оның d-электрондары MoS₂-дің валенттік және өткізгіштік зоналарының арасына қосымша электрондық деңгейлер енгізеді. Бұл қосымша деңгейлер электрондардың қозғалғыштығын арттырып, MoS₂ құрылымындағы тосқауылдық энергия деңгейлерін азайтады. Нәтижесінде, электрондардың өтімділігі жоғарылап, өткізгіштік өседі [68]. Ni – өтпелі металл, оның электрондық құрылымы қосымша бос электрон деңгейлерін қамтамасыз етеді. Бұл электрондар MoS₂-дің өткізгіштік зонасына көтеріле алады. Яғни, Ni енгізу арқылы MoS₂-де электрондардың концентрациясы артады, ал бұл жартылай өткізгіштік материалдың өткізгіштігін жақсартады [69].

Күкірт вакансиялары және олардың рөлі: Ni атомдары MoS_2 құрылымына енген кезде күкірт атомдарын ығыстыруы немесе оларды дефектілер ретінде қалдыруы мүмкін. Бұл дефектілер, яғни күкірт вакансиялары, электрондарды ұстап қалу немесе босату орталықтары ретінде әрекет етеді. Мұндай орталықтар электрондық деңгейлердің тығыздығын арттырады және заряд тасымалдаудың тиімділігін жақсартады [70].

Каталитикалық қасиеттер: Ni – каталитикалық белсенді металл, ол MoS_2 бетінде адсорбцияланған молекулалармен электрондық алмасу процестерін жеңілдетеді. Бұл әсіресе электрод материалдарына қатысты маңызды, себебі электрондар мен иондардың тасымалдануы жылдамдайды. Бұл процестер өткізгіштіктің жоғарылауына ықпал етеді.

Фонондардың таралуы: Кристалдық құрылымдағы фонондар – тордың жылулық тербелістері. Ni атомдары енгізілгенде, олар құрылымның симметриясын өзгертеді, бұл фонондардың таралу сипатын өзгертуі мүмкін. Бұл өзгерістер электр тогының өтуін жеңілдетіп, кедергіні азайтады.

Осылайша, Ni енгізілуі арқылы MoS_2 құрылымы дефектілерге байытылып, заряд тасымалдаушылардың концентрациясы артады, электрондық құрылым өзгереді және фонондардың таралу сипаты жақсарады [71]. Бұл факторлардың барлығы өткізгіштікті арттырады

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде перспективті электрод материалы ретінде құрылымдалған Ni/MoS₂ жұқа қабатының синтезі мен қасиеттері зерттелді. MoS₂ қабатының химиялық бу фазалық тұндыру (CVD) әдісімен синтезделуі мен магнетронды тұндыру әдісі арқылы кремний субстратына никель қабатын тұндыру технологиялық параметрлерін оңтайландыру нәтижесінде біртекті, жоғары адгезиялы және оңтайлы құрылымдық қасиеттері бар композитті қабат алынды.

SEM және EDS зерттеулері материалдың морфологиясы мен элементтік құрамының біркелкілігін, никельдің MoS₂ қабатымен өзара әрекеттесіп, құрылымдық өзгерістерге әкелгенін көрсетті. Раман спектроскопиясы нәтижелері MoS₂ құрылымына тән модаларының сақталғанын және никельмен модификацияланған аймақтарда осы шындықтардың қарқындылығының төмендегенін анықтады, бұл Ni атомдарының MoS₂ кристалдық торымен өзара әрекеттесіп, тор бұзылыстарын туындатқанын көрсетеді.

I-V сипаттамаларын зерттеу нәтижесінде Ni/MoS₂ құрылымының өткізгіштігі бастапқы MoS₂ қабатымен салыстырғанда айтарлықтай артқаны анықталды. Бұл құбылыс никель қабатының төмен жұмыс функциясы мен жоғары электрондық тығыздығына байланысты MoS₂/SiO₂-Si гетероқұрылымында электрондардың өткізгіштіктің артуына ықпал етуімен түсіндіріледі.

Сонымен қатар, материалдың беткі қабатының химиялық құрамын зерттеу мақсатында жүргізілген XPS талдау нәтижелері никельдің беткі қабатына MoS₂ сәтті ендірілгенін және нәтижесінде аралық электрондық күйдің пайда болғанын көрсетті. Бұл жаңа электрондық күй заряд тасымалдау процесінің жылдамдығын арттыруға ықпал етеді.

Қорытындылай келе, алынған нәтижелер MoS₂ және Ni/MoS₂ электрод материалының перспективті екенін және өткізгіштік құрылымның тұрақтылығы және синтез параметрлерінің оңтайлылығы Ni/MoS₂ композитінің болашағы зор екенін дәлелдейді және Ni/MoS₂ құрылымының электрод материалдары ретінде қолданылу мүмкіндігін растайды.

АНЫҚТАМАЛАР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

CVD	- Газды фазадан химиялық тұндыру
XRD	- Рентген сәулелерінің дифракциясы
SEM	- Сканерлеуші электронды микроскопия
ELDC	- Екі қабатты электрохимиялық конденсаторлар
XPS	- Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия
EDS	- Энергетикалық дисперсиялық спектроскопия
I-V	- Вольт-амперлік сипаттама
ӨМД	- Өтпелі металл дихалкогенидтер

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Plenum Press, 1999.
2. Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Schalkwijk W.V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nature Mater.* — 2005. — Vol. 4. — P. 366.
3. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. Graphene-based ultracapacitors // *Nano Lett.* — 2008. — Vol. 8. — P. 3498.
4. Wu H.P., He D.W., Wang Y.S., Fu M., Liu Z.L., Wang J.G., Wang H.T. Performance of electrochemical capacitors based on carbon materials // *IEEE Trans.* — 2010. — P. 465.
5. Ervina M.H., Miller B.S., Hanrahan B., Mailly B., Palacios T. Electrochemical capacitors using carbon nanotube electrodes // *Electrochim. Acta.* — 2012. — Vol. 65. — P. 37.
6. Pope M.A., Korkut S., Punckt C., Aksay I.A. Electrochemical energy storage in graphene-based materials // *J. Electrochem. Soc.* — 2013. — Vol. 160. — P. A1653.
7. Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y. Graphene materials for supercapacitors // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — Vol. 113. — P. 13103.
8. Joseph S. et al. A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures // *Materials Chemistry and Physics.* — 2023. — Vol. 297. — P. 127332.
9. Kaul A.B. Two-dimensional transition metal dichalcogenides // *J. Mater. Res.* — 2014. — Vol. 29. — P. 348.
10. Jariwala D., Sangwan V.K., Lauhon L.J., Marks T.J., Hersam M.C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides // *ACS Nano.* — 2014. — Vol. 8. — P. 1102.
11. Miller J.R., Simon P. Materials Science of Electrochemical Capacitors. *Mater. Sci.* — 2008. — Vol. 321. — P. 651.
12. Wu N.L. Electrochemical Capacitors: Fundamentals and Applications. *Mater. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 75. — P. 6.
13. Cai Y.M., Qin Z.Y., Chen L. Progress in Natural Science: Materials International. *Progress Nat. Sci: Mater. Int.* — 2011. — Vol. 21. — P. 460.
14. Zhang L.L., Zhao X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* — 2009. — Vol. 38. — P. 2520.
15. Mittal A.K., Kumar M.J. Nanoscale materials for energy storage. *Nanosci. Nanotech.* — 2011. — Vol. 13. — P. 263.
16. Rajagopalan B., Chung J.S. Nanoscale research in supercapacitors. *Nanoscale Res. Lett.* — 2014. — Vol. 9. — P. 1.
17. Schneuwly A., Gallay R. Power Electronics and Control in Modern Electrical Engineering. *PCIM.* — 2000. — P. 1.

18. Zhang L.L., Zhou R., Zhao X.S. Graphene-based materials for energy storage. *J. Mater. Chem.* — 2010. — Vol. 20. — P. 5983.
19. G.X. Wang, W.J. Bao, J. Wang, Q.Q. Lu, X.H. Xia, Immobilization and catalytic activity of horseradish peroxidase on molybdenum disulfide nanosheets modified electrode, *Electrochem. Commun.* 35 (2013) 146. K.-J. Huang et al. / *Electrochimica Acta* 132 (2014) 397–403 403
20. A. Splendiani, L. Sun, Y.B. Zhang, T.S. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂, *Nano Lett.* 10 (2010) 1271.
21. B. Jacopo, T.L.A. Duncan, K. Andras, Ripples and Layers in Ultrathin MoS₂ Membranes, *Nano Lett.* 11 (2011) 5148.
22. K.J. Huang, L. Wang, Y.J. Liu, H.B. Wang, Y.M. Liu, L.L. Wang, Synthesis of polyaniline/2-dimensional graphene analog MoS₂ composites for highperformance supercapacitor, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 587.
23. G.F. Ma, H. Peng, J.J. Mu, H.H. Huang, X.Z. Zhou, Z.Q. Lei, In situ intercalative polymerization of pyrrole in graphene analogue of MoS₂ as advanced electrode material in supercapacitor, *J. Power Sources* 229 (2013) 72.
24. J.M. Soon, K.P. Loh, Electrochemical Double-Layer Capacitance of MoS₂ Nanowall Films, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A250.
25. K. Krishnamoorthy, G.K. Veerasubramani, S. Radhakrishnan, S.J. Kim, Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized sphere like MoS₂ nanostructures, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 499.
26. T.W. Scharf, R.S. Goeke, P.G. Kotula, S.V. Prasad, Synthesis of Au–MoS₂ Nanocomposites: Thermal and Friction-Induced Changes to the Structure, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11762.
27. Chen Y. et al. In situ growth of polypyrrole onto three-dimensional tubular MoS₂ as an advanced negative electrode material for supercapacitor // *Electrochimica Acta*. – 2017. – T. 246. – C. 615-624.
28. Rashidi S. et al. WS₂ and MoS₂ counter electrode materials for dye-sensitized solar cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2021. – T. 29. – №. 2. – C. 238-261.
29. Wang L. et al. Defect engineering of MoS₂-based materials as supercapacitors electrode: A mini review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – T. 959. – C. 170548.
30. Ali M. et al. 2D-TMDs based electrode material for supercapacitor applications // *International Journal of Energy Research*. – 2022. – T. 46. – №. 15. – C. 22336-22364.
31. A. Sharma, M.A. Verheijen, L. Wu, S. Karwal, V. Vandalon, H.C.M. Knoops, R.S. Sundaram, J.P. Hofmann, W.M.M.E. Kessels and A.A. Bol, *Nanoscale*, 2018, 10, 8615–8627.
32. Y. Gao, Z. Liu, D.-M. Sun, L. Huang, L.-P. Ma, L.-C. Yin, T. Ma, Z. Zhang, X.-L. Ma and L.-M. Peng, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 8569.

33. Y. Gao, Y. Hong, L. Yin, Z. Wu, Z. Yang, M. Chen, Z. Liu, T. Ma, D. Sun and Z. Ni, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1700990.
34. P. Yang, X. Zou and Z. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, 2018, 9, 979.
35. J. V. Pondick, J. M. Woods, J. Xing, Y. Zhou and J. J. Cha, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1, 5655–5661.
36. Y.-F. Lim, K. Priyadarshi, F. Bussolotti, P. K. Gogoi, X. Cui, M. Yang, J. Pan, S. W. Tong, S. Wang and S. J. Pennycook, *ACS Nano*, 2018, 12, 1339–1349.
37. H. Yu, M. Liao, W. Zhao, G. Liu, X. J. Zhou, Z. Wei, X. Xu, K. Liu, Z. Hu and K. Deng, *ACS Nano*, 2017, 11, 12001–12007.
38. Z. Lin, Y. Zhao, C. Zhou, R. Zhong, X. Wang, Y. H. Tsang and Y. Chai, *Sci. Rep.*, 2015, 5, 18596.
39. B. Li, S. Yang, N. Huo, Y. Li, J. Yang, R. Li, C. Fan and F. Lu, *RSC Adv.*, 2014, 4, 26407–26412.
40. R. Narro-García, N. Méndez, L. M. Apátiga, J. P. Flores-De los Ríos, C. G. Nava-Dino and R. Quintero-Torres, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, 12, 3907–3915.
41. C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone and S. Ryu, *ACS Nano*, 2010, 4, 2695–2700.
42. H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier and D. Baillargeat, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 1385–1390.
43. B. Chakraborty, H. S. S. R. Matte, A. K. Sood and C. N. R. Rao, *J. Raman Spectrosc.*, 2013, 44, 92–96.
44. H. Nan, Z. Wu, J. Jiang, A. Zafar, Y. You and Z. Ni, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, 50, 154001.
45. T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler and C. Schuller, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99, 102109.
46. X.-X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115, 257403.
47. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-VIII. Nomenclature system for X-ray spectroscopy. Recommendations // *Pure and Applied Chemistry*. — 1991. — Vol. 63. — P. 735.
48. Jenkins R., Manne R., Robin J., Senemaud C. Part VIII. Nomenclature system for X-ray spectroscopy // *Pure Appl. Chem.* — 1991. — Vol. 63. — P. 735.
49. Wollman D.A., Irwin K.D., Hilton G.C., Dulcie L.L., Newbury D.E., Martinis J.M. High-resolution, energy-dispersive microcalorimeter spectrometer for X-ray microanalysis // *Journal of Microscopy*. — 1997. — Vol. 188. — P. 196.
50. Wollman D.A., Irwin K.D., Hilton G.C., Dulcie L.L., Bergren N.F., Newbury D.E., Martinis J.M. Microcalorimeter EDS with 3 eV energy resolution // *Proceedings of the 14th International Conference on Electron Microscopy*. — 1998. — Vol. 3. — P. 573.
51. Zaluzec N.J. Quantitative X-ray microanalysis // In: Hen J.J., Goldstein J.I., Joy D.C. (Eds.) *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. — New York: Plenum, 1979. — P. 121.

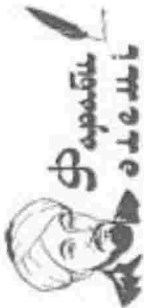
52. Yang J.M., Shindo D., Takeguchi M., Kawasaki M., Oikawa T. Characterization of microstructure and magnetic domain structure in Sm-Co based permanent magnets by advanced transmission electron microscopy // *Journal of the Japan Institute of Metals*. — 1999. — Vol. 63. — P. 542. (In Japanese).
53. Ziebold T.O. Precision and sensitivity in microprobe analysis // *Analytical Chemistry*. — 1967. — Vol. 39. — P. 858.
54. Watanabe M., Williams D.B. Atomic-level detection by X-ray microanalysis in the analytical electron microscope // *Ultramicroscopy*. — 1999. — Vol. 78. — P. 89.
55. Kawasaki M., Oikawa T., Ibe K., Park K.H., Shiojiri M. EDS elemental mapping of a DRAM with an FE-TEM // *Journal of Electron Microscopy*. — 1998. — Vol. 47. — P. 335.
56. Cliff G., Lorimer G.W. The quantitative analysis of thin specimens // *Journal of Microscopy*. — 1975. — Vol. 103. — P. 203.
57. Schreiber T.P., Wims A.M. A quantitative X-ray microanalysis thin film method using K-, L-, and M-lines // *Ultramicroscopy*. — 1981. — Vol. 6. — P. 323.
58. Goldstein J.I., Williams D.B., Cliff G. Quantitative X-ray analysis // In: Joy D.C., Romig A.D. Jr., Goldstein J.I. (Eds.) *Principles of Analytical Electron Microscopy*. — New York: Plenum, 1986. — P. 155.
59. Duan X., Wang C., Pan A., Yu R., Duan X. Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — Vol. 44. — P. 8859–8876.
60. Velicky M., Toth P.S. From two-dimensional materials to their heterostructures: an electrochemist's perspective // *Appl. Mater. Today*. — 2017. — Vol. 8. — P. 68–103.
61. Peng Q., Wang Z., Sa B., Wu B., Sun Z. Electronic structures and enhanced optical properties of blue phosphorene/transition metal dichalcogenides van der Waals heterostructures // *Sci. Rep.* — 2016. — Article No. 31994.
62. Gratzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells // *J. Photochem. Photobiol. A*. — 2004. — Vol. 164. — P. 3–14.
63. Duan Y., Tang Q., He B., Yu L. Transparent counter electrode from palladium selenide for bifacial dye-sensitized solar cells // *Mater. Lett.* — 2015. — Vol. 160. — P. 511–514.
64. Arulraj A., Ramesh M., Subramanian B., Senguttuvan G. In-situ temperature and thickness control grown 2D-MoS₂ via pulsed laser ablation for photovoltaic devices // *Solar Energy*. — 2018. — Vol. 174. — P. 286–295.
65. Karthick R., Arulraj A., Ramesh M., Selvaraj M. Free-standing graphene/NiMoS paper as cathode for quasi-dye sensitized solar cells // *J. Colloid Interface Sci.* — 2018. — Vol. 530. — P. 179–188.
66. Mironova-Ulmae N., Kuzmin A., Stenis I., Grabis J., Sildos I., Pars M. Raman Scattering in nanosized nickel oxide NiO // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2007. — Vol. 93. — Article No. 012039.

67. Gole A.V., Garje S.S. Preparation of nickel sulphide thin films and nanocrystallites using nickel furfuraldehyde thiosemicarbazone as single-source precursor // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 383. – P. 3828–3834.
68. A. Splendiani, L. Sun, Y.B. Zhang, T.S. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂, *Nano Lett.*, 10 (2010) 1271.
69. K.J. Huang, L. Wang, Y.J. Liu, H.B. Wang, Y.M. Liu, L.L. Wang, Synthesis of polyaniline/2-dimensional graphene analog MoS₂ composites for high-performance supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 109 (2013) 587.
70. G.F. Ma, H. Peng, J.J. Mu, H.H. Huang, X.Z. Zhou, Z.Q. Lei, In situ intercalative polymerization of pyrrole in graphene analogue of MoS₂ as advanced electrode material in supercapacitor, *J. Power Sources*, 229 (2013) 72.
71. T.W. Scharf, R.S. Goeke, P.G. Kotula, S.V. Prasad, Synthesis of Au–MoS₂ Nanocomposites: Thermal and Friction-Induced Changes to the Structure, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 11762.
72. Zhang, S., Pan, N. Supercapacitors performance evaluation // *Adv. Energy Mater.* — 2015. — Vol. 5. — 1401401. — DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201401401>.
73. Zhao, Y., Liu, J., Hu, Y., Cheng, H., Hu, C., Jiang, C., Jiang, L., Cao, A., Qu, L. Highly compression-tolerant supercapacitor based on polypyrrole-mediated graphene foam electrodes // *Adv. Mater.* — 2013. — Vol. 25. — P. 591–595.
74. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., Ganesh, K.J., Cai, W., Ferreira, P.J., Pirkle, A., Wallace, R.M., Cychosz, K.A., Thommes, M., Su, D., Stach, E.A., Ruoff, R.S. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // *Science*. — 2011. — Vol. 332. — P. 1537–1541.
75. Yan, J., Wang, Q., Wei, T., Fan, Z. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities // *Adv. Energy Mater.* — 2014. — Vol. 4. — 1300816. — DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201300816>.
76. Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A.C., Ruoff, R.S., Pellegrini, V. 2D materials. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage // *Science*. — 2015. — Vol. 347. — 1246501. — DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1246501>.
77. Acerce, M., Voiry, D., Chhowalla, M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials // *Nat. Nanotechnol.* — 2015. — Vol. 10. — P. 313–318.
78. Wang, L., Sofer, Z., Luxa, J., Pumera, M. MoxW_{1-x}S₂ solid solutions as 3D electrodes for hydrogen evolution reaction // *Adv. Mater. Interfaces*. — 2015. — Vol. 2. — 1500041. — DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/admi.201500041>.
79. Wang, X., Ding, J., Yao, S., Wu, X., Feng, Q., Wang, Z., Geng, B. High supercapacitor and adsorption behaviors of flower-like MoS₂ nanostructures // *J. Mater. Chem. A*. — 2014. — Vol. 2. — P. 15958–15963.

80. Chen, B., Yang, J., Zhang, Q., Huang, H., Li, H., Tang, H., Li, C. Tribological properties of copper-based composites with copper coated NbSe₂ and CNT // *Mater. Des.* — 2015. — Vol. 75. — P. 24–31.
81. Chang, K., Chen, W., Ma, L., Li, H., Li, H., Huang, F., Xu, Z., Zhang, Q., Lee, J.Y. Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries // *J. Mater. Chem.* — 2011. — Vol. 21. — P. 6251–6257.
82. Tuschel D. Resonance Raman and Photoluminescence Spectroscopy and Imaging of Few-Layer MoS₂. — 2015.
83. Feng N. et al. Growth of nanostructured nickel sulfide films on Ni foam as high-performance cathodes for lithium ion batteries // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — T. 15. — №. 24. — C. 9924-9930.
84. Friedman A. L. et al. Evidence for chemical vapor induced 2H to 1T phase transition in MoX₂ (X= Se, S) transition metal dichalcogenide films // *Scientific reports*. — 2017. — T. 7. — №. 1. — C. 3836.
85. Matienzo J. et al. X-ray photoelectron spectroscopy of nickel compounds // *Inorganic Chemistry*. — 1973. — T. 12. — №. 12. — C. 2762-2769.
86. Tolman C. A. et al. Electron spectroscopy for chemical analysis of nickel compounds // *Inorganic Chemistry*. — 1973. — T. 12. — №. 12. — C. 2770-2778.
87. Chen D. et al. Electrochemical co-upgrading CO₂ and glycerol for selective formate production with 190% overall Faradaic efficiency // *Nano Research*. — 2025.
88. Son S. B. et al. Temperature-dependent electronic charge transport characteristics at MoS₂/p-type Ge heterojunctions // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — T. 757. — C. 221-227.
89. Wang S. Y. et al. Optical and electrical properties of MoS₂ and Fe-doped MoS₂ // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2014. — T. 53. — №. 4S. — C. 04EH07.

Мақалалар

1. Дмитриева Е.А., Кемелбекова А.Е., Отунчи Е.С., Шонгалова А.Қ., Умирзаков А.Г. *Enhancing photosensitive properties of WS₂ nanosheets via alkyl spacers at the atomistic level* // Научный журнал «Доклады НАН РК». - 2024. - Т.1. - С.16–30. <https://doi.org/10.32014/2024.2518-1483.254>
2. Otunchi, Y., Umirzakov, A., Dmitriyeva, E., Shongalova, A., & Kemelbekova, A. (2025). *Morphological and Crystallographic Investigation of CVD-Grown MoS₂. Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources*, 339(4), 30–37. <https://doi.org/10.31643/2026/6445.38>

	
FARABI UNIVERSITY	
ДИПЛОМ	
Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың 90 жылдығына орай студенттер мен жас ғалымдардың	
«Фараби әлемі» атты халықаралық ғылыми конференциясында	
Ғылым - техника секторы	факультеті
Қарағанды облысының Ғылым және мәдениет секциясы бойынша	
III орын алғаны үшін	
Еділ	Отунғы
МАРАПАТТАЛАДЫ	
4-6 сәуір 2024 жыл	
Басқарма мүшесі – Ғылыми-инновациялық қызмет жөніндегі проректор	Ж.Н. Айтжанова



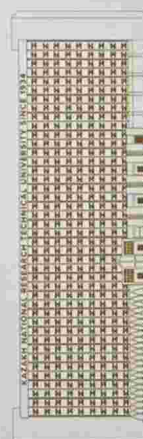



СЕРТИФИКАТ

подтверждает, что

Сайлаубек А. Омурхан Е.

принял (-а) участие в Международной научно-практической конференции
«УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ И СОВРЕМЕННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ И ЭНЕРГОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ»
 посвященной 85-летию со дня рождения академика НАН ВШ, заслуженного деятеля РК, профессора, доктора технических наук Луганова Владимира Алексеевича

2024

 FARABI UNIVERSITY	 Фараби Әлемі
ГРАМОТА	
«ФАРАБИ ӘЛЕМІ» студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясында	
_____	физика-техникалық _____ факультеті
<u>Қонденсацияланған күй физикасы және наноматериалтану</u> секциясы бойынша	
қатысып, кәсіби шеберлік көрсеткен	
Отырғын Егіл Сакенұлы	
МАРАПАТТАЛАДЫ	
Физика-техникалық факультетінің деканы	Н.Ә. Бейсен
	
3-5 сәуір 2025 ж.	



CERTIFICATE OF PARTICIPATION

Presented to

OTUNCHI YEDIL

Has successfully completed the internship period at Istanbul Gedik University
between 07.04.2025 – 20.04.2025 and has been awarded the
certificate of participation


Istanbul Gedik University
Erasmus+ Institutional
Coordinator

Lecturer Yücel KAMAR
International Relations Director
and Erasmus+ Institutional
Coordinator

20.04.25



