

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
Факультет електроніки та інформаційних технологій  
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ  
НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВІ ГРАФЕНОПОДІБНИХ КЛАСТЕРІВ MoS<sub>2</sub>**

Студент групи ЕП-41

А. І. Фролов

Науковий керівник,

к. ф.-м. н., доцент

І. В. Чешко

Суми – 2018

## РЕФЕРАТ

Об'єкт дослідження — структурні характеристики тонких шарів молібден (II) сульфідних нанокластерів.

Мета роботи полягала у дослідженні структурних характеристик функціональних наносистем на основі графеноподібних кластерів MoS<sub>2</sub>.

В результаті виконання роботи були отримано, що ефективним методом отримання тонких шарів нанокластерів MoS<sub>2</sub> є ультразвукове напилення на вуглецеві плівки. В залежності від параметрів розпилення можна отримати тонкі шари нанокластерів з різною концентрацією на одиницю площі.

При виконанні роботи були використаний метод термічного розпилення для отримання тонких плівок вуглецю (прилад – ВУП5-М), метод ультразвукового розпилення для отримання нанокластерів MoS<sub>2</sub> (прилад – ультразвуковий деспергатор УЗДН-А). Структурні характеристики досліджувалися методом електроннографії та просвічуючої мікроскопії (прилад – електронний мікроскоп ПЕМ-125К).

Робота викладена на 31 сторінках, у тому числі містить 19 рисунків, 3 таблиці, список цитованої літератури із 29 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ГРАФЕН, ГРАФЕНОПОДІБНИЙ, MoS<sub>2</sub>, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, УЛЬТРАЗВУКОВЕ НАПИЛЕННЯ

## ЗМІСТ

	С.
<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1 ГРАФЕНОПОДІБНІ КЛАСТЕРИ ЯК МАТЕРІАЛИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ</b> .....	5
1.1 Методи отримання графену .....	5
1.2 Основні структурні властивості графену .....	7
1.3 Електронні властивості графену .....	8
1.4 Застосування графену та графеноподібних матеріалів в електроніці .....	8
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ</b> .....	11
2.1 Обладнання та методика проведення експерименту.....	11
2.1.1 Ультразвукове напилення $\text{MoS}_2$ у рідкому стані.....	11
2.1.2 Ультразвукове розпилення $\text{MoS}_2$ , розчиненого у спирті.....	15
2.2 Методи дослідження структурних характеристик тонких шарів нанокластерів $\text{MoS}_2$ .....	15
2.3 Методи обробки мікрознімків .....	18
<b>РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ</b> .....	22
3.1 Дослідження зразків, отриманих методом ультразвукового розпилення.....	22
3.2 Результати досліджень фазового стану нанокластерів $\text{MoS}_2$ .....	23
3.3 Результати досліджень структурних характеристик нанокластерів $\text{MoS}_2$ .....	25
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	28
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	29

## ВСТУП

Відкриття графену відбулося більш ніж десять років назад. З кожним роком вчені віднаходять все нові й нові можливості використання структури такого типу, починаючи від прозорої мікро- та наноелектроніки і закінчуючи захисним обладнанням з відносно малою масою і досить міцним [1-4].

Графеном називають одну з алотропних форм вуглецю, а саме моноатомний шар атомів вуглецю, що має гексагональну структуру. Його відкриття викликало неабиякий ажіотаж серед науковців світу, адже довгий час вважалося що створити двовимірну структуру, до того ж таку, що складає повністю окремий об'єкт і має цілу низку цікавих властивостей є неможливим [2]. Проблемою вважається розробка технологічних методів, що забезпечать промислове виробництво графена. Поширення набули інші графеноподібні матеріали, наприклад подібні моноатомні шари  $\text{MoS}_2$ .

Основними властивостями графеноподібних структур є висока провідність, прозорість для світла, здатність до механічних деформацій та їх хімічна інертність. Також до цього списку можна віднести досить низьку собівартість виробів з таких структур, адже вони є досить розповсюдженим матеріалом [3].

Об'єктом дослідження науково-дослідної роботи є структурні характеристики функціональних наносистем на основі графеноподібних кластерів  $\text{MoS}_2$ .

Метою даної роботи є експериментальне дослідження структурних характеристик функціональних систем графеноподібних нанокластерів  $\text{MoS}_2$ .

# РОЗДІЛ 1

## ГРАФЕНОПОДІБНІ КЛАСТЕРИ ЯК МАТЕРІАЛИ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

### 1.1 Методи отримання графену

Першими науковцями, що отримали графен були Андре Гейм і Костянтин Новосьолов. Після закінчення ВУЗу вони почали працювати в університеті Манчестера (Велика Британія) де і було зроблене дане відкриття [5].

Довгий час вважалося, що створення моноатомної двовимірної решітки з вуглецевого кристалу є неможливим. І лише це вдалося зробити за допомогою звичайного скотчу. Першим методом був так званий «метод клейкої стрічки». Тонкий графітовий зразок приклеювався до скотчу з обох боків. Після цього одну зі сторін стрічки відривали і приклеювали до нової. Це повторювалося близько 6-8 разів. Наприкінці отриманий зразок тримав на собі невелику кількість графітових «залишків». Більшість з них була звичайною багатошаровою структурою, але серед них зустрічалися і такі, котрі в товщину були лише в один атом. Пізніше такі структури отримали назву графен [6].

Інший метод був представлений вченими з Дельфтського технологічного університету (Нідерланди) у 2012 році (рис.1.1). Цей метод отримав назву лазерного розріджування (розведення, розщеплення). У своїй роботі вчені говорять про те, що це метод дає змогу отримувати моноатомні шари структури  $\text{MoS}_2$  фабричним методом (тобто є можливість налаштувати масове виробництво цієї структури), що раніше вважалося майже неможливим [7].

Існують й інші методи отримання великих зразків графену. Це такі методи, як мікромеханічне розщеплення (рис. 1.2 а) та розщеплення графіту ультразвуком (рис. 1.2 б).

Наприкінці 2016 року компанія Samsung оголосила про те, що її вчені відкрили недорогий спосіб масового виробництва графена.

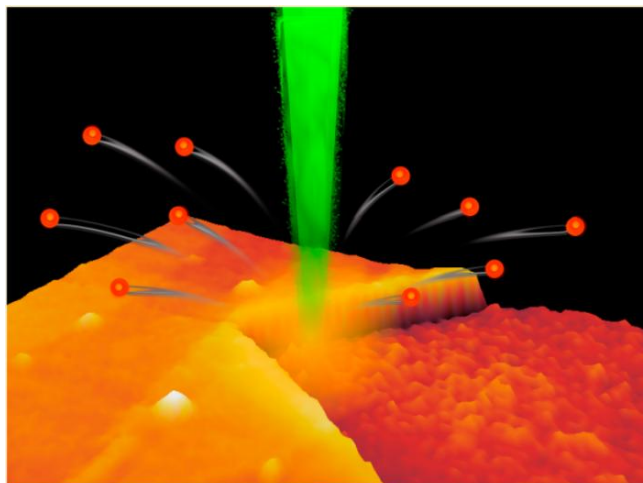
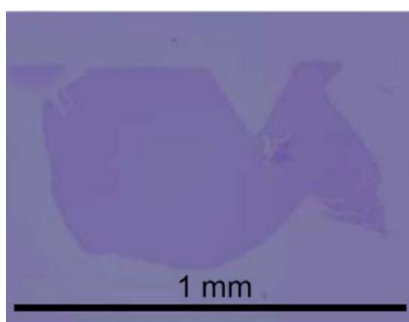


Рис. 1.1. Схематичне зображення методу лазерного розщеплення [8]



а



б

Рис. 1.2. Мікромеханічне розщеплення (а) та розщеплення графіту ультразвуком (б) [9]

## 1.2 Основні структурні властивості графену

Графен (англ. Graphene) - двовимірна алотропна модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, що знаходяться в  $sp^2$ -гібридизації і з'єднаних за допомогою  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну решітку. Кожен атом графену має зв'язки з трьома сусідніми атомами.

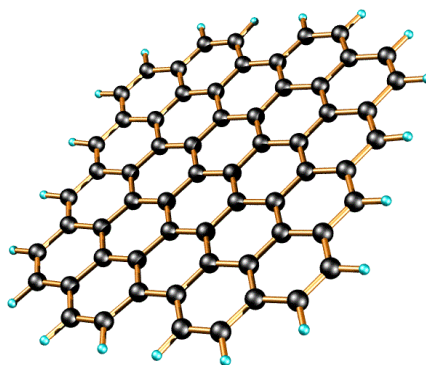


Рис. 1.3. Зображення ідеальної кристалічної моноатомної решітки графену [9]

Графен має ряд особливостей, що виділяють його серед інших матеріалів. Одними з головних є міцність та здатність до механічного деформування. Лише один шар такої структури площею в один лист паперу А4 здатен витримати вагу в 4 кг. Ця особливість дає змогу використовувати графен як матеріал для плетіння ниток і створення надміцної тканини для подальшого використання як в побуті, так і в науковій та військовій сферах промисловості [10].

Попри те, що графен досить прозорий, його все ж таки можна бачити, коли графен лежить на поверхні кремнієвих підкладок. Це пов'язано з тим, що на поверхні цих підкладок є тонкий шар оксиду кремнію  $SiO_2$  – близько 300 нм, у цьому шарі між графеном та неоксидованим кремнієм виникає інтерференція світла, як наслідок графен можна бачити навіть у звичайний мікроскоп [10].

### 1.3 Електронні властивості графену

За своїми електронними властивостями графен відрізняється від тривимірного графіту. Його можна охарактеризувати як напівметал, або ж як надпровідник із нульовою шириною забороненої зони. Зона провідності та валентна зона графену змикаються, але не в центрі зони Брілюена, а в особливих точках на її краях. Цих точок шість, вони попарно еквівалентні, їх називають точками Дірака. Як наслідок, зони непараболічні, а ефективна маса носіїв заряду дорівнює нулю. Основні електричні властивості графену:

- квантовий ефект Холла;
- клейновское тунелювання, надкритичний заряд;
- мінімум питомої провідності;
- універсальність фото поглинання.

### 1.4 Застосування графену та графеноподібних матеріалів в електроніці

Графен та графеноподібні наноматеріали - це матеріали з дуже високою електро – і теплопровідністю, що робить його ідеальним для застосування в різних електронних пристроях, особливо якщо враховувати його гнучкість і повну оптичну прозорість. Вже були виготовлені експериментальні сонячні батареї, в яких графен використовується в якості заміни порівняно дорогому селеніду індію. При цьому «графенові» сонячні батареї демонструють вищу ефективність [11].

Південнокорейська компанія Samsung проводить дослідження пов'язані з тонкою прозорою електронікою на основі графену. Їх головним завданням є мініатюризація електроніки, що дасть можливість створювати автономні електронні прилади з обчислювальними потужностями як у сучасних комп'ютерів, при цьому їх товщина буде складати приблизно 2-3 мм [12].



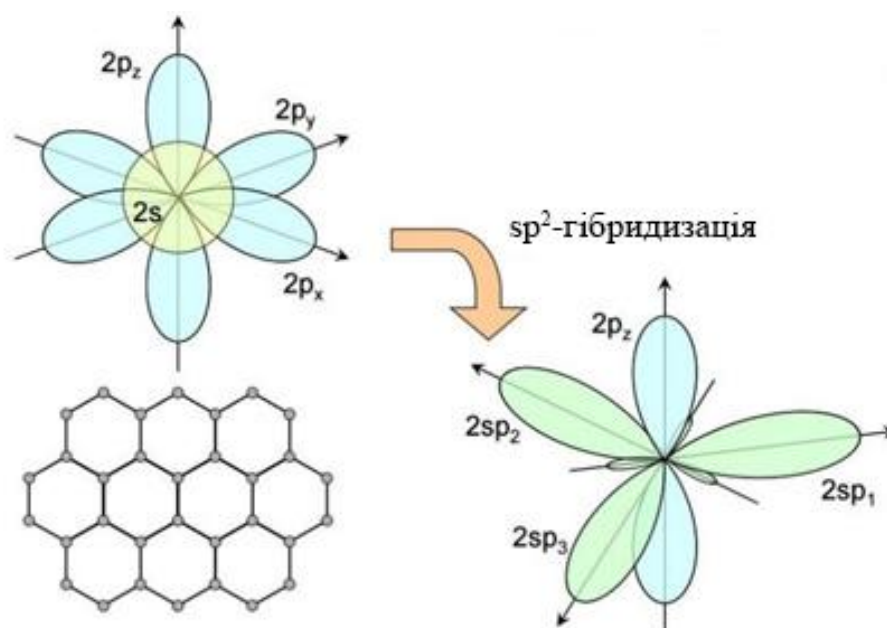


Рис. 1.4. Зображення  $sp^2$ -гібридизації атомів вуглецю [11]

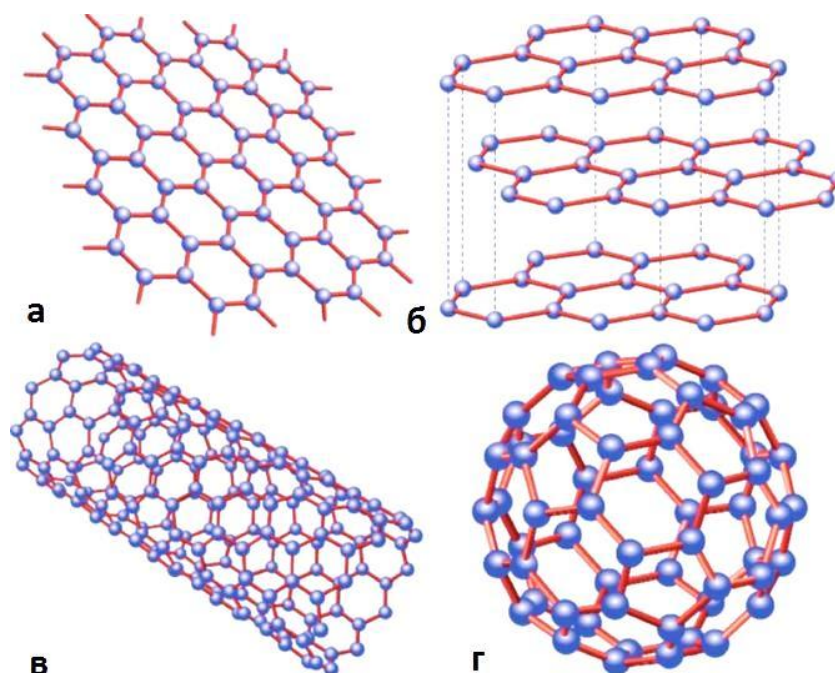


Рис. 1.5. Зображення різних форм вуглецевих наноструктур [11]:  
а – графен; б – графіт; в – нанотрубка; г – фулерен

Іспанською компанією Graphenano проводились дослідження, основною метою яких було створення потужнішого і безпечнішого аналогу літій-іонним акумуляторам. Нові пристрої повинні були зняти обмеження, що накладалися на транспорт застарілою, хоч і доволі розповсюдженою, версією акумуляторів: тривалість зарядки та відстань, яку мав пройти автомобіль при повному заряді. Також однією з основних цілей цього дослідження було зменшення розмірів батареї, що в свою чергу буде сприяти зменшенню часу заряду телефонів до 5-10 секунд [13].

Держави та виробничі компанії роблять значні інвестиції у дослідження цього напрямку. Єврокомісією були виділені кошти у розмірі 1 мільярд доларів США на дослідження та створення розробок у цьому напрямку в різних європейських країнах.

Активність у дослідженні графену проявляють три організації: компанія Grabat Energy, Університет Кордови та компанія Graphenano. Компанія Grabat Energy зосередила свою діяльність в сфері нанотехнологій та енергетики. Вона досліджує виробництво графенових батарей у промислових масштабах. В Університеті Кордови зайняті питаннями проектування та конструювання. А Graphenano виробляє графенові вироби на території Іспанії [13].

Графенова плівка, як виявилось, є відмінним фільтром для води, оскільки вона пропускає молекули води і при цьому затримує всі інші. Компанія Lockheed Martin представила графеновий фільтр для води під назвою Perforene, які, за твердженням виробника, на 99% знижує енергетичні витрати на опріснення.

З графена можна створити флеш-пам'ять, яка буде зберігати інформацію тривалий час. Вчені показали, що звичайна флешка за 10 років втрачає половину записаної інформації, в той час як її графеновий аналог - лише 8%. Дана технологія може застосовуватися всюди, де є необхідність в довговічній флеш-пам'яті, наприклад, в процесорах [13].

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 2.1 Обладнання та методика проведення експерименту

##### 2.1.1 Ультразвукове наплення $\text{MoS}_2$ у рідкому стані

Для отримання тонких шарів нанокластерів  $\text{MoS}_2$  використовуються підкладки з тонких плівок вуглецю. Плівки вуглецю товщиною до 40 нм отримуються на монокристалах солі за допомогою ВУП-5М електронно-променевим методом (рис. 2.1). Для цього пучок електронів прискорюється в електричному полі до енергії 5 - 30 кВ і фокусується на поверхні матеріалу для нанесення плівки. При зіткненні електронів більша частина їх кінетичної енергії перетворюється в джоулеве тепло і температура поверхні сягає близько 3000-3500 К. При такому методі нагрівання випарник, в якому міститься наважка матеріалу плівки, майже не нагрівається [14].

Для електронного бомбардування використовується електронна гармата з вольфрамовим катодом і з незалежним анодом. В аноді є заглиблення, через яке електронні промені потрапляють на матеріал плівки (рис. 2.2). Для більш ефективного фокусування електронів у цьому варіанті гармати інколи використовується не тільки електростатичне, а й магнітне фокусування. Після конденсації вуглецю на монокристалах солі відбувається препарування за методикою, яка зображена на рис. 2.3. За допомогою пінцету підкладку розміщують на поверхні дистильованої води плівкою догори. З часом підкладка розчиняється в воді, а плівка залишається на поверхні.

Для дослідження були взяті два розчини  $\text{MoS}_2$  в етанолі з різною концентрацією різних фірм виробництв. Розчин білого кольору був отриманий фірмою «Alfa Aesar» (з концентрацією 12%), а розчин жовтого кольору – «Sigma» (з концентрацією 25%). Розчин  $\text{MoS}_2$  в етанолі отриманий методом розшарування гранул  $\text{MoS}_2$  ультразвуком (300 Вт / 6 годин /  $t = +5 \text{ C}^\circ$ ). Сепарування проводилося центрифугою  $V=21000$  об/хв. Середній розмір флейків  $\approx 100$  нм.



Рис. 2.1. Зовнішній вигляд вакуумного універсального поста ВУП-5М



Рис. 2.2. Зовнішній вигляд випарника для розпилення графіту

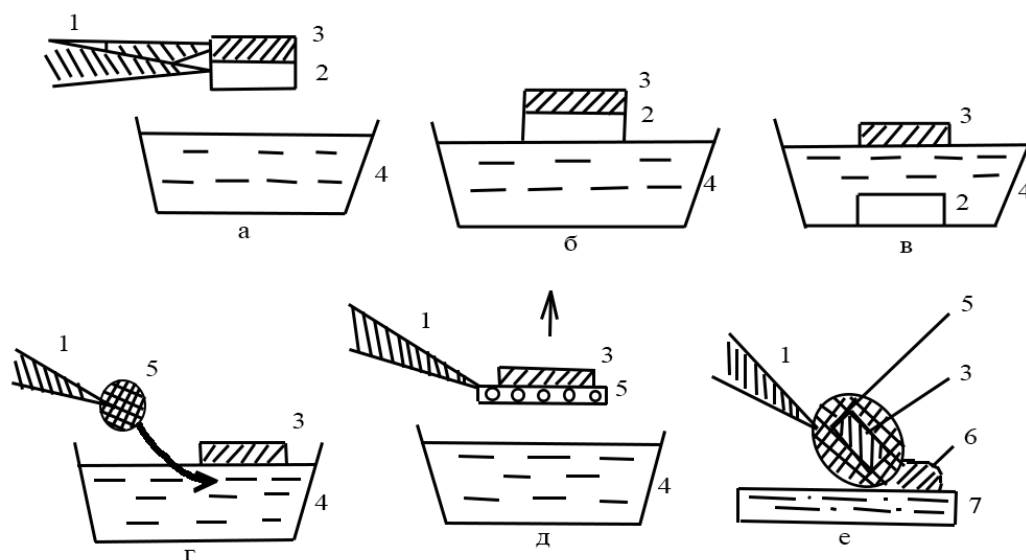


Рис. 2.3. Послідовні стадії препарування зразка для дифракційних досліджень [9]: 1 – пінцет; 2 – підкладка; 3 – плівка; 4 – кювета з дистильованою водою; 5 – мікроскопічна сіточка; 6 – крапля води, яку поглинає фільтрувальний папір (7)

Для того, щоб нанести на вуглецеву підкладку  $\text{MoS}_2$  використовується ультразвуковий диспергатор УЗДН-А в режимі розпилення (рис. 2.5, а). Він призначений для препарування об'єктів із волокнистих, кристалічних, порошкоподібних та інших речовин під час електронно-мікроскопічних досліджень у біології, хімії, медицині, металознавстві та інших галузях науки [15].

Після одержання вуглецевої підкладки на мікроскопічній сіточці, за допомогою диспергатора УЗДН-А в режимі розпилення (рис. 2.5, а), на поверхню сіточки наноситься розчин  $\text{MoS}_2$ . Для цього, спочатку, потрібно підібрати параметри «Синхронізація» та «Інтенсивність» за допомогою відповідних ручок на панелі контролю приладу (рис. 2., б). Аби для налаштування не використовувати розчини, з яких будуть отримані зразки, використовується звичайний розчин етилового спирту. Це дало змогу не лише правильно підібрати параметри, а й зачистити робочу поверхню диспергатора.

Диспергатор (рис. 2.4, б) виконаний у вигляді настільної установки і конструктивно є стійкою, у якій розміщені блок живлення і шумозахисна камера, стінки і дверцята якої армовані звукоізоляційним матеріалом. На вертикальній стінці камери закріплений штатив для переміщення і закріплення робочого випромінювача.

На спеціальну насадку диспергатора, призначену для розпилення подібних зразків, наноситься 1 крапля розчину етилового спирту, після чого, за допомогою ручок керування «Інтенсивність» та «Синхронізація» на лицевій панелі приладу, підбиралися параметри таким чином, аби при увімкненні приладу з поверхні насадки рідина розпилялася у вигляді високого струменю (приблизно в 5-10 см). Висота струменю фіксується. Після підбору та фіксації відповідних положень ручок керування на поверхню насадки, за допомогою піпетки, наноситься розчин  $\text{MoS}_2$ .



Рис. 2.4. Зовнішній вигляд обладнання, за допомогою якого отримувалася мікроскопічна сіточка потрібних розмірів



Рис. 2.5. Зовнішній вигляд ультразвукового диспергатора УЗДН-А (а) та його улаштування (б) [16]: 1 – блок живлення з панеллю керування; 2 – робочий випромінювач; 3 – насадка; 4 – дверцята шумозахисної камери; 5 – піддон з віброгасінням; 6 – кнопка ввімкнення живлення; 7 – індикатор таймера; 8 – кнопка ввімкнення таймера у хвиликах; 9 – кнопка ввімкнення таймера в секундах; 10 – кнопка програмування таймера; 11 – скидання таймера; 12 – кнопка ввімкнення випромінювача; 13 – зупинка випромінювача; 14 – ручка керування частотою синхронізації; 15 – ручка курування потужністю випромінювання

### 2.1.2 Ультразвукове розпилення $\text{MoS}_2$ , розчиненого у спирті

Для порівняння та отримання більш обширної статистики експерименту були досліджені зразки, отримані за допомогою ультразвукового розпилення розчину, що був виготовлений власноруч.

Для отримання цього розчину був використаний звичайний етиловий спирт та порошок  $\text{MoS}_2$  (рис. 2.6). Даний порошок поміщався у ємність з етиловим спиртом у відношенні: 50 г спирту на 1 г порошку. Після цього дана субстанція поміщалася під установку УЗДН-А, що була переведена в режим очищення/змішування. На панелі керування даної установки було виставлено параметри, що підібрані таким чином, аби поведінка поверхні спирту нагадувала процес кипіння. В такому стані ємність з розчином залишилася для змішування на 5 хв. Після цього її можна використовувати для отримання зразків.



Рис. 2.6. Порошок  $\text{MoS}_2$  марки ДМІ-7 високої чистоти (99,8 %)

## 2.2 Методи дослідження структурних характеристик тонких шарів нанокластерів $\text{MoS}_2$

Після того, як будуть всі зразки отримані їх поміщають до колони електронного мікроскопу ПЕМ-125К (рис. 2.6) для отримання знімків структури та фазового складу зразків. ПЕМ-125К – просвічуючий електронний мікроскоп, що призначений для досліджень в області матеріалознавства,

біології, медицині, геології та багатьох інших наукових галузях. Даний прилад дозволяє отримувати, зберігати та обробляти зображення з матеріалів в діапазоні великих збільшень для подальшого дослідження фазового та хімічного складу, досліджувати об'єкти при їх нахилі і обертанні за допомогою гоніометричний пристрою [17].

За допомогою програми Altami Studio визначається розміри та концентрація нанокластерів. Отриманні данні заносяться в окрему таблицю. За даними таблиці будується залежність  $N=f(L)$  – гістограма.

За гістограмою визначається найбільш ймовірний розмір нанокластерів ( $L_n$ ), який відповідає максимуму на залежності  $N=f(L)$ . Для знаходження середнього значення величини нанокластерів ( $L_{сер}$ ), необхідно скористатися співвідношенням:

$$L_{сер} = (N_1 \cdot L_1 + N_2 \cdot L_2 + \dots + N_n \cdot L_n) / (N_1 + N_2 + \dots + N_n) \quad (2.1)$$

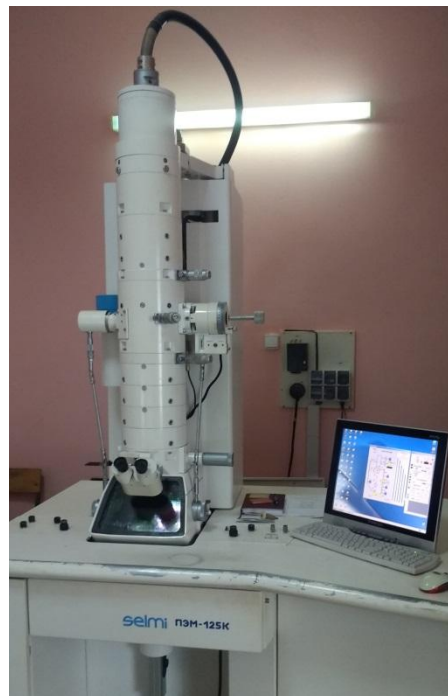


Рис. 2.7. Зовнішній вигляд електронно-просвічуючого мікроскопу ПЕМ-125К



У цьому випадку концентрація частинок визначається відношенням:

$$N=n/S, \quad (2.2)$$

де  $n$  – кількість частинок відповідного розміру,

$S$  – площа рисунка в  $\text{нм}^2$ .

Концентрація нанокластерів вимірюється в  $\text{м}^{-2}$ , а розміри – в  $\text{нм}$ .

Для знаходження міжплощинних відстаней невідомого зразка, типу й параметру решітки вводиться поняття сталої приладу  $C$ , яка не залежить від номера дифракційного кільця. Для розрахунку  $C$  необхідно використовувати т.зв. еталон. Залежно від необхідної точності знаходження  $d_{hkl}$  як еталон можна використовувати рекристалізовану плівку  $\text{Al}$  (товщина – 30 – 40  $\text{нм}$ ), що забезпечить  $\Delta d_{hkl}$  близько  $\pm 0,002$   $\text{нм}$  (якщо цей еталон буде нанесений на зразок, то можна досягти  $\Delta d_{hkl} = \pm 0,001$   $\text{нм}$ ). Більш високоточним є еталон із плівок  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{TlCl}$ . Для всіх еталонів загальною вимогою є точна інформація про  $d_{hkl}$  і їх слабка залежність від товщини зразка і розміру кристалітів. При нанесенні цих еталонів на зразок (одночасна зйомка електроннограми) можна досягти максимальної точності  $\Delta d_{hkl} = \pm 0,0005$   $\text{нм}$  (це т.зв. прецизійне вимірювання  $d_{hkl}$ ) [18].

Стала приладу визначається за такою формулою:

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0, \quad (2.3)$$

де  $D_{hkl}^0$  – діаметр кільця еталону;

$d_{hkl}^0$  – міжплощинна відстань еталону.

Після знаходження сталої приладу, відбувається розрахунок  $d_{hkl}$  невідомого зразка на основі вимірювання  $D_{hkl}$  за допомогою отриманої електроннограми і формули

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}. \quad (2.4)$$

Далі встановлюється тип кристалічної ґратки та індексів Міллера ( $hkl$ ) для усіх ліній. Для цього необхідно скористатися формулами для т.зв. квадратичних форм. Для кожної із семи кристалографічних сингоній квадратичні форми зовні відрізняються, хоча фізична суть у них однакова – це зв'язок між величинами  $d_{hkl}$ , параметрами  $a_{hkl}$  і  $c_{hkl}$  та індексами Міллера. Структура графеноподібного  $\text{MoS}_2$  має гексагональну сингонію. Квадратична формула для такої сингонії має такий вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_{hko}^2} + \frac{l^2}{c_{ool}^2}. \quad (2.5)$$

При  $l = 0$  можна розрахувати параметр кристалічної ґратки:

$$a_{hko} = 2d_{hko} \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{h^2 + hk + k^2}. \quad (2.6)$$

Розраховується середнє значення  $a$  та порівнюється з табличним [19, 20]. У результаті робиться висновок про те, чи відповідає досліджуваний матеріал графеноподібному  $\text{MoS}_2$ .

### 2.3 Методи обробки мікроснімків

Аналіз зображень часто включає в себе пошук об'єктів інтересу на зображенні і визначення їх розмірів. Для обробки отриманих мікроснімків структури графеноподібних нанокластерів  $\text{MoS}_2$  використовувалась програма Altami Studio. Приклад інтерфейсу програми зображений на рисунку 2.8.

Програма Altami Studio розроблена для захоплення, дослідження і обробки зображень, а також для проведення вимірювань. Завдання програми - допомогти користувачеві проаналізувати зображення, отримане з обладнання, зробити висновки, підготувати та зберегти результати дослідження.

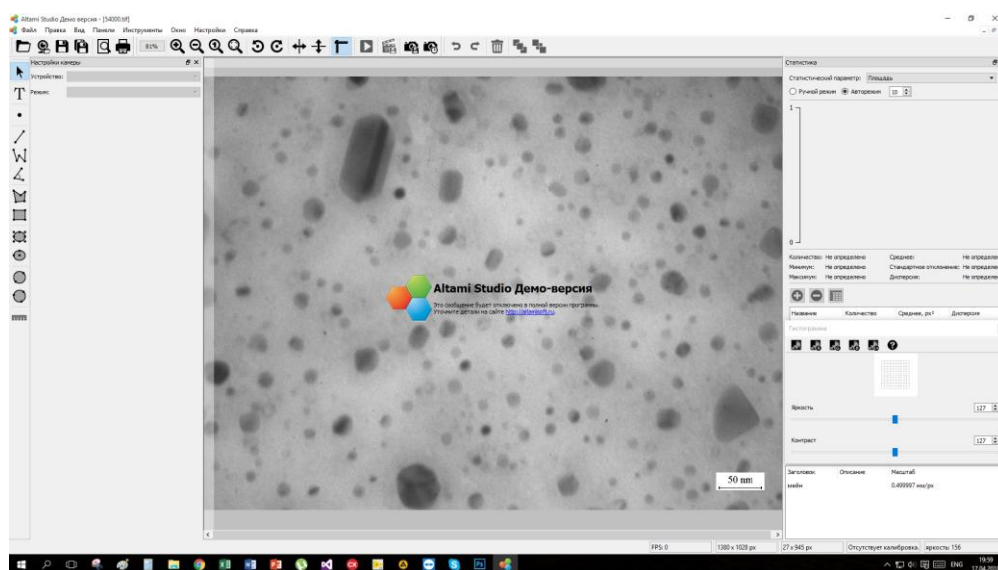
Зображення можуть бути отримані за допомогою різного дослідницького устаткування: мікроскопів, телескопів, рентгенівських і інших апаратів. Спостереження й вимірювання відбувається в режимі реального часу (зображення отримують з камери або інших захоплюючих пристроїв).

Altami Studio забезпечує численні можливості для вимірювання і виділення об'єктів, в тому числі в режимі реального часу. Є можливість виміряти відстань між двома точками, площу й периметр правильної фігури або об'єкта довільної форми в реальних одиницях виміру. Результати вимірювань можна відмітити на зображенні. Програма дозволяє вибрати стиль і колір ліній, колір фону, тип мітки, а також відредагувати текст в підписах. Всі проведені вимірювання відображаються в таблиці вимірювань, по ним розраховуються основні статистичні дані (середні значення, максимальні, мінімальні величини) і будується гістограма розподілу по вибраній величині. Крім класичних засобів вимірювання і вказівки масштабу, Altami Studio надає рухливу лінійку для оцінки розмірів і інформацію про поле дослідження: розміри, положення курсору в реальних координатах або в пікселях. Проведені вимірювання і розмітка разом із зображенням можуть бути потім експортовані в популярні графічні формати (BMP, JPG, PNG і TIFF) або в звіт про проведене дослідження.

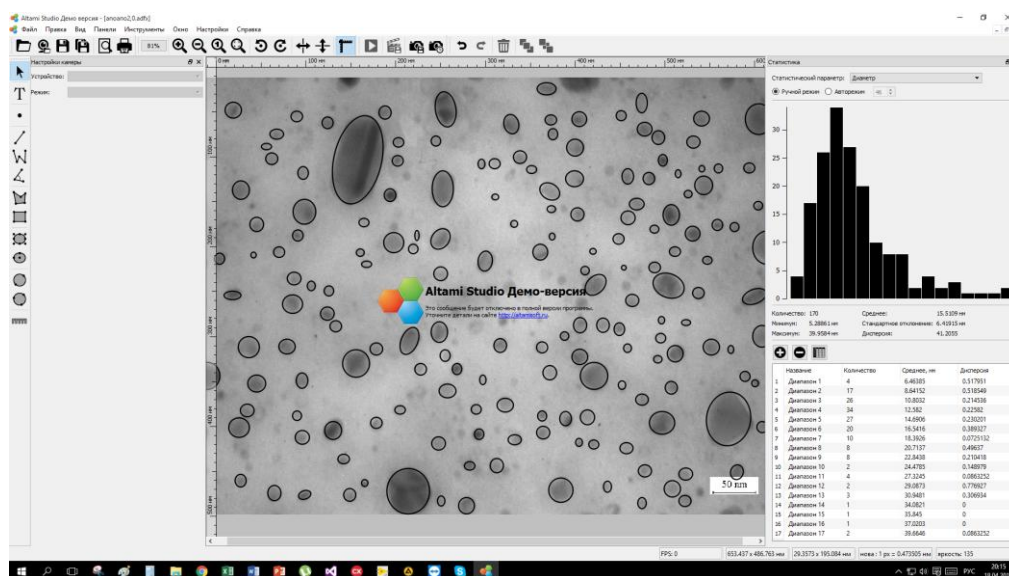
Так як графічне зображення не містить будь-яких даних про розмір часток в реальних величинах, а тільки в пікселях, то для оцінки співвідношення реальних розмірів до отримуваних на знімку, зображення калібрують. Робиться це для визначення масштабу об'єктів на фотографії.

Створення і застосування калібрування для подальших вимірювань можливо в програмі Altami Studio. Скориставшись інструментом Калібрування при заданих умовах зйомки об'єкта, можливо максимально точно виміряти

розміри частинок на зображенні. Для цього в програмі створені спеціальні інструменти - фігури, які використовуються для знаходження геометричних величин об'єктів спостереження (довжина, периметр і площа).



а



б

Рис. 2.8. Інтерфейс програми Altami Studio без обробки зображення (а) та з обробкою зображення по розподілу за діаметром нанокластерів (б)

Крім точної оцінки розмірів частинок за допомогою калібрування, в програмі також розроблені інструменти для приблизної оцінки - це Лінійка і Масштаб. Застосовуючи їх, можна швидко провести візуальний аналіз розміру об'єктів. У програмі Altami Studio також розроблений автоматичний пошук

об'єктів. Він відбувається за допомогою спеціальних фільтрів, які виявляють окремі об'єкти на растровому зображенні. Altami Studio знаходить 1000 об'єктів в одному полі зору в залежності від потужності комп'ютера за 0.1-0.5 секунди, що від 120 до 600 разів швидше ручного підрахунку. Причому, коли ми говоримо, що програма шукає 1000 об'єктів за 0.1 секунди, ми включаємо в цей час не тільки пошук, але і розмітку на зображенні, пошук середнього значення, побудова гістограми розподілу об'єктів за обраним параметром і побудова її графічного представлення. Всі ці дії здійснюються за частку секунди, що дозволяє впливати навіть на методологію досліджень - попередні результати видно вже під час налаштування приладу.

За допомогою програми Photoshop CS6 вимірюється діаметр кілець електроннограми еталону. Отримане значення використовується в формулі (2.3) для знаходження сталої приладу. Після цього вимірюється діаметр кілець  $D_{hkl}$  від отриманої електроннограми та за допомогою формули (2.4) розраховується міжплощинна відстань у зразку. Інтенсивності на електроннограмі корелюють з табличними для даної фази [20].

## РОЗДІЛ 3

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

#### 3.1 Дослідження зразків, отриманих методом ультразвукового розпилення

Експериментальні дослідження структурних характеристик нанокластерів  $\text{MoS}_2$  проводилися методом описаним у п. 2.1 з використанням двох типів розчинів з різною концентрацією від двох різних фірм виробників «Sigma» (білого кольору з концентрацією 12 %) та «Alpha Aesar» (жовтого кольору з концентрацією 25 %). Всього було отримано 6 зразків (по 3 на кожен тип розчину). Після отримання знімків зразків за допомогою ПЕМ-125К було проведене їх «відпалювання», після чого знову були отримані знімки вже «відпалених» зразків. Дані про отримані зразки наведені в таблиці 3.1.

*Таблиця 3.1*

#### Експериментальні дані про отримання нанокластерів на підкладці

№ досліду	Тип розчину	Спосіб нанесення (у – ультразвуковий, к – крапельний)	Пропорції розведення розчину з водою
1	“Alpha Aesar”	У	-
2		У	1/1
3		К	-
4	“Sigma”	У	-
5		У	1/1
6		К	-

При напиленні розчинів на мікроскопічну сіточку параметри установки УЗДН-А не змінювалися (інтенсивність – 10, синхронізація – 7). Також зразки трималися на однаковій відстані від розпилюючої поверхні приладу – 5 см. Таким методом були отримані 4 зразки (2 – розпилені з додаванням води у

пропорції 1/1, 2 – чисті, без додавання води). Інші 2 зразки були отримані за допомогою безпосереднього нанесення розчину на підкладку (крапельний метод).

### 3.2 Результати досліджень фазового стану нанокластерів MoS<sub>2</sub>

Найбільш чітка електроннограма була отримана від зразка в ході проведення експерименту №5 за умови подальшого термовідпалювання до  $T_v = 600$  К (розчин “Sigma”). Даний зразок був отриманий шляхом ультразвукового розпилення, розведений з водою у пропорції 1/1. Дифракційна картина від зразка MoS<sub>2</sub> (при  $T_v = 600$  К ) зображена на рис. 3.1.

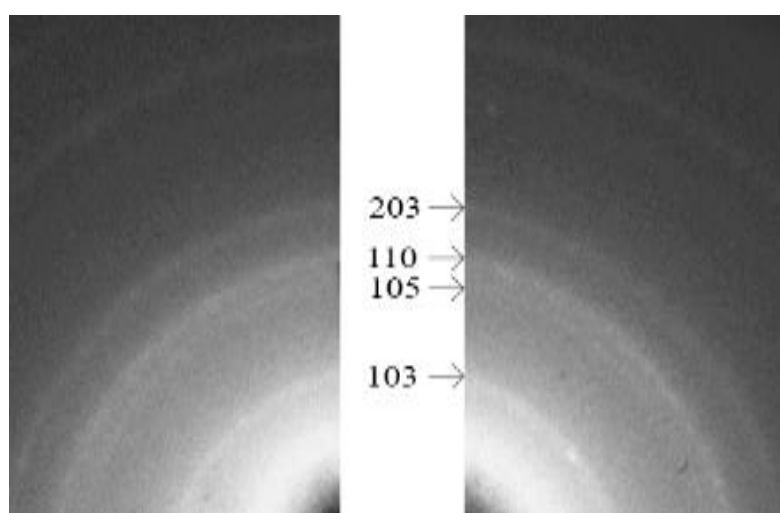


Рис. 3.1. Електроннограма тонких шарів нанокластерів MoS<sub>2</sub> після вакуумного відпалювання при температурі 800 К (експеримент №5 таблиці 3.1)

Виконавши розрахунки міжплощинних відстаней та врахувавши похибки вимірювання і можливі дефекти кристалічної ґратки було отримано індекси Міллера для даних кілець електроннограми.

За допомогою вище зазначеної програми Altami Studio було отримано гістограму  $N=f(d)$  (рис. 3.2). На даній гістограмі можна побачити, що на знімку переважають частинки, середній розмір яких складає приблизно 12 нм.

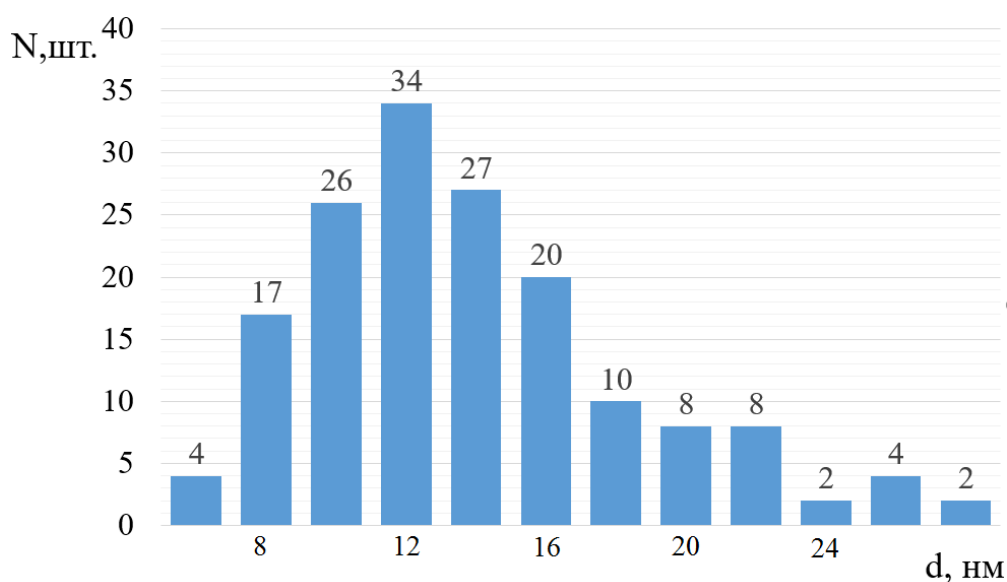


Рис. 3.2. Гістограма залежності кількості нанокластерів від їх середнього розміру для експерименту №5 таблиці 3.1

Таблиця 3.2

**Розшифрування електронограми структури нанокластерів після  
відпалювання у вакуумі при температурі 800 К  
(експеримент №5 таблиці 3.1 (рис. 3.1))**

№ п/п	$d_{hkl}, \text{Å}$	hkl	$d_{0hkl}, \text{Å}$	$\Delta d_{hkl}, \text{Å}$	I, в.о.
1	2,314	103	2,275	0,039	Д. С.
2	1,654	105	1,828	0,174	Сл.
3	1,539	110	1,580	0,041	Д. С.
4	1,337	203	1,297	0,040	Ср.

Позначення інтенсивності (I, в.о.):

Д.С. – дуже сильна;

Сл. – Слабка;

С. – Сильна;

Ср. – Середня.



### 3.3 Результати досліджень структурних характеристик нанокластерів MoS<sub>2</sub>

Використовуючи метод, описаний в п. 2.2, визначається концентрація нанокластерів MoS<sub>2</sub> експерименту № 5 з таблиці 3.1. За допомогою формули (2.1) розраховується середнє значення величини нанокластерів.

Таблиця 3.3

#### Визначення концентрації нанокластерів MoS<sub>2</sub> експерименту №5

таблиці 3.1

<i>N</i> , шт.	4	17	26	34	27	20	10	8	8	2	4
<i>d</i> , нм	6,46	8,64	10,8	12,58	14,69	16,54	18,39	20,71	22,84	24,47	27,32

За даними таблиці 3.3 побудувалася залежність  $N=f(L)$  – гістограма (рис. 3.2). За гістограмою визначився найбільш ймовірний розмір нанокластерів ( $L_n$ ), який відповідає максимуму на залежності  $N=f(L)$ . Проаналізувавши побудовану гістограму було визначено, що найбільш ймовірний розмір нанокластерів приблизно дорівнює  $L_n \approx 12$  нм. А середнє значення розміру нанокластерів для даного зразка становить:

$$L_{сер} = 0,0073/0,000498 \approx 14,55 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

Таким чином, можна зробити висновок, що середній розмір нанокластерів в структурі, отриманій в ході експерименту №5 таблиці 3.1 складає  $L_{сер} \approx 14,55 \cdot 10^{-9}$  м.

Для порівняння також були отримані знімки зразків з інших експериментів (рис. 3.3 – 3.6):

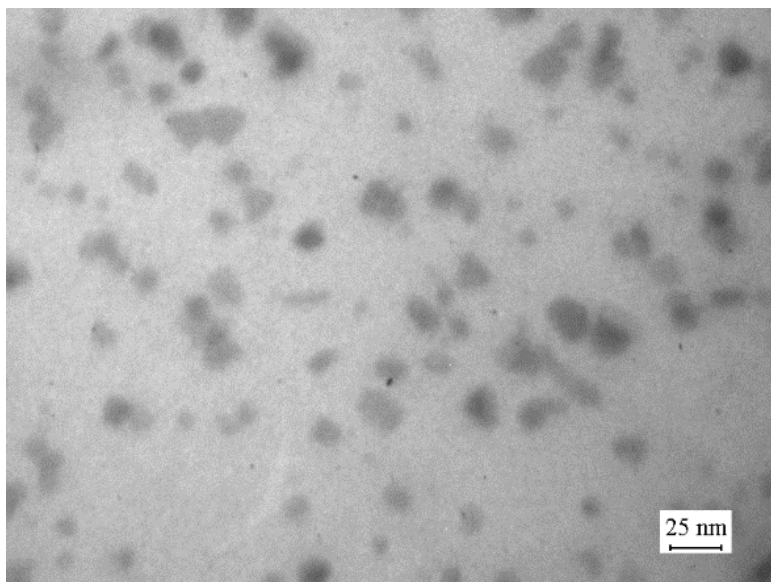


Рис. 3.3. Знімок структури MoS<sub>2</sub> з експерименту №6 табл. 3.1

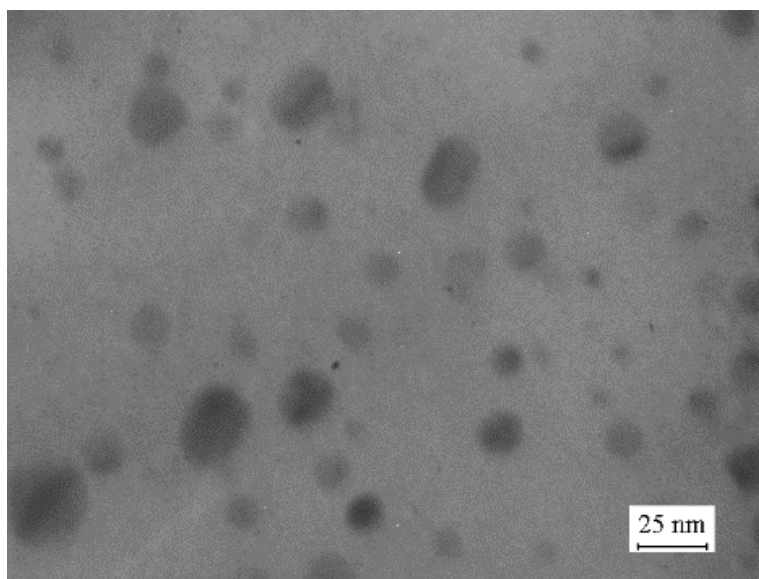


Рис. 3.4. Знімок структури MoS<sub>2</sub> з експерименту №5 табл. 3.1

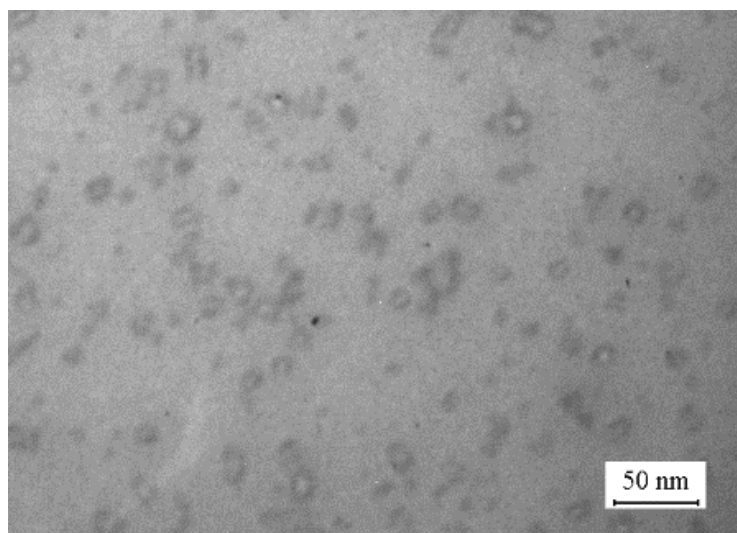


Рис. 3.5. Знімок структури  $\text{MoS}_2$  з експерименту №1 табл. 3.1

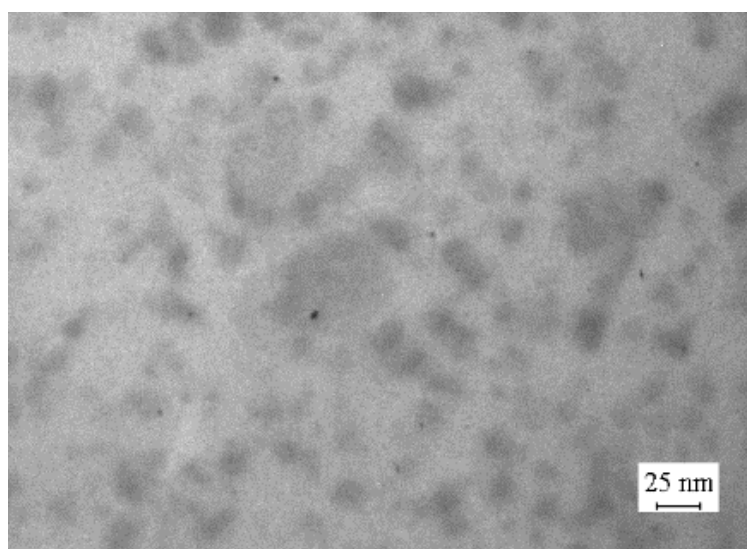


Рис. 3.6. Знімок структури  $\text{MoS}_2$  з експерименту №3 табл. 3.1

## ВИСНОВКИ

1. Графеноподібні матеріали завдяки своїм властивостям (висока тепло- і електропровідність, прозорість для світла, гнучкість, хімічна інертність) є перспективними матеріалами для використання в електроніці. Існують прототипи нанотранзисторів, елементів оптоелектронної пам'яті та різних сенсорів на основі  $\text{MoS}_2$ .
2. Для створення графеноподібних структур використовують такі технології, як лазерне, мікромеханічне та ультразвукове розщеплення.
3. Для одержання тонких шарів графеноподібних нанокластерів  $\text{MoS}_2$  можна використовувати метод ультразвукового розпилення за допомогою УЗДН-А з використанням вуглецевих плівок як підкладок.
4. Дослідження структури тонких шарів нанокластерів  $\text{MoS}_2$  методом електронографії показали, що вони мають ГЦП структуру. З отриманого знімку було зроблено висновок, що найбільш імовірний розмір частинки в середньому складає 12 нм.
5. Дослідження структурних характеристик показало, що при розпиленні розчину від розчину від фірми «Sigma» отримуються моношарові наноструктури з середнім розміром нанокластерів  $L_{\text{сеп}} = 15$  нм.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. <http://www.computerra.ru/181983/ultrathin-mos2-transistors/> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 06.04.2018.
2. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cs/c5cs00758e#!divAbstract> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 06.04.2018.
3. <https://ria.ru/science/20120821/728075791.html#> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 06.04.2018.
4. Куликов Л.М., Кёниг Н.Б., Аксельруд Л.Г., Давыдов В.Н., Котко А.В. Упорядоченные и разупорядоченные слоистые наноструктуры дисульфида молибдена / Наночастицы, нанокластеры, нульмерные объекты. – Львов: Львовский национальный институт им. И.Я. Франко. – 2009. – 112 с.
5. <http://poradumo.com.ua/232040-grafen-i-iogo-zastosyvann/> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 06.04.2018.
6. <http://gadget.com/science/14677-chto-takoe-grafen-i-chem-on-interesen/> [Електронний ресурс] – Дата доступу: 07.04.2018.
7. Graphene // Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010. The Royal Swedish Academy of Sciences. — 12 p.
8. Castellanos-Gomez A. Laser-Thinning of MoS<sub>2</sub>: On Demand Generation of a Single-Layer Semiconductor // *Nano Lett.*, 2012, V. 12, N. 6, p. 3187–3192.
9. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors // *Nat. Nanotechnol.*, 2011, V. 6, N. 3, p. 147-50.
10. <http://nuclphys.sinp.msu.ru/nseminar/17.05.11.pdf> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 11.04.2018.
11. Самарцев А. С. Применение тонких плёнок дисульфидов тугоплавких металлов в электронной технике // Всероссийская научно-техническая конференция студентов. – Москва, 2015. – С. 2-3.
12. <https://hi-news.ru/technology/grafen-sdelaet-smartfony-samsung-tonkimi-legkimi-i-gibkimi.html> [Електронний ресурс] – Дата доступу: 11.04.2018.

13. [https://rodovid.me/eco\\_friendly\\_product\\_design/grafenovye-akkumulyatory-zaryazhayut-elektromobil-za-8-minut-na-1000-km.html](https://rodovid.me/eco_friendly_product_design/grafenovye-akkumulyatory-zaryazhayut-elektromobil-za-8-minut-na-1000-km.html) [Електронний ресурс] – Дата доступу: 11.04.2018.
14. Проценко І. Ю. Одродворець Л. В. Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки (практикуми): навч. посіб. – Суми: Вид-во СумДУ, 2011. – 231 с.
15. Проценко І. Ю., Шумакова Н. І. Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів: навчальний посібник. - Суми: Вид-во СумДУ, 2008.- 198 с.  
Опанасюк Н.М., Одродворець Л.В., Степаненко А. О., Проценко С.І. Технологічні основи електроніки (практикуми): навчальний посібник. - Суми: Вид-во СумДУ, 2013. – 105 с.
16. <http://laborant.ru/measurment/sostav/optic/rem-125.html> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 12.04.2018.
17. <http://it-portfolio.net/Post.aspx?id=1001> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 16.04.2018.
18. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4346634/> [Електронний ресурс]. – Дата доступу: 17.04.2018.
19. Bronsema K.D., De Boer J.L., Jellinek F. On the structure of molybdenum diselenide and disulfide // *ZAAC*, V. 540, I. 9-10, p. 15-17, 1986.
20. Gan X., Zhao H., Quan X. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: A promising building block for biosensors // *Biosensors and Bioelectronics*, V. 89, p. 56-71, 2017.
21. Meng X., Zisheng Z. Two Dimensional Graphitic Materials for Photoelectrocatalysis: A Short Review // *Catalysis Today*, V.4, I.1, p. 1-4, 2017.
22. Thakur S., Bandyopadhyay P., Ho Kim S., Kim N. H., Lee J. H. Enhanced physical properties of two dimensional MoS<sub>2</sub>/poly (vinyl alcohol) nanocomposites // *Composites: Part A*, V. 2, I. 31, p. 11695-11703, 2012.
23. Shekaari A., Abolhassani M. R., Lashgari H. First-principles investigation of the effect of charged unit cell on the electronic structure of two-dimensional MoS<sub>2</sub> // *Solid State Communications*, V. 250, p. 64-69, 2017.

24. Devaraju M.K., Yuvaraj S., Surya V.J.Y., Singh V., Karthikeyan K., Kim S.-J. Electrical transport properties of two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets synthesized by novel method // *Materials Science in Semiconductor Processing*, V. 1, p. 1-4, 2018.
25. Li X., Zhu H. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications // *Journal of Materiomics*, V. 11, p. 33-44, 2015.
26. Krishnamoorthy K., Veerasubramani G., Pazhamalai P., Kim S. J. Designing two dimensional nanoarchitected MoS<sub>2</sub> sheets grown on Mo foil as a binder free electrode for supercapacitors // *Electrochimica Acta*, V. 2, p. 305-312, 2016.
27. Wan Y., Zhang Z., Xu X., Zhang Z., Li P., Fang X., Zhang K., Yuan K., Liu K., Ran G., Li Y., Ye Y., Dai L. Engineering active edge sites of fractal-shaped single-layer MoS<sub>2</sub> catalysts for high-efficiency hydrogen evolution // *Nano. Energy*, V. 12, p. 43-49, 2018.
28. Qin X.R., Yang D., Frindt R.F., Irwin J.C. Scanning tunneling microscopy of single-layer MoS<sub>2</sub> in water and butanol // *Ultramicroscopy*, V. 23, p. 42-44, 1995.
29. Chen C.-S., Cian H. J., Yu C.-H., Huang C.-W. Friction Coefficient Calculation and Mechanism Analysis for MoS<sub>2</sub> Nanoparticle from Molecular Dynamics Simulation // *Procedia Engineering*, V. 79, p. 617-621, 2014.