

ساخت فیلم تک‌لایه و چندلایه MoS_2 با روش رسوب شیمیایی بخار

رحمتی، بهاره^۱؛ محمد بیگی، میلاد^۱؛ حاج زاده ایردموسی، ایمان^۱؛ محسنی، سید مجید^۱؛ حسین زادگان، احمد^۲؛ بحرینی، مریم^۲؛

توسلی، سید حسن^۲

^۱ دانشکده فیزیک دانشگاه شهید بهشتی، ولنجک، میدان شهید شهریار، تهران

^۲ پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، ولنجک، میدان شهید شهریار، تهران

چکیده

ساختار MoS_2 دوبعدی به دلیل خواص الکتریکی و نوری منحصر به فرد خود، نظیر کنترل گاف انرژی بر اساس ضخامت، ماده‌ای کاربردی برای دستگاه‌های الکترونیکی و الکترونیک نوری است. بنابراین ساخت این ماده در مقیاس بزرگ و با کنترل ضخامت از تک‌لایه به چندلایه اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌است. در این مقاله ما روش ساخت فیلم و تک‌لایه MoS_2 روی زیرلایه Si/SiO_2 را با روش رسوب شیمیایی بخار معرفی نمودیم. از پودرهای MoO_3 و گوگرد به عنوان مواد اولیه استفاده شد و پس از رشد آنالیز ریخت شناسی SEM و همچنین آنالیز رامان به منظور تعیین ضخامت میانگین مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج، سطح مورد نظر در مناطق مختلف به صورت توده‌ای (شامل بلورک‌های میکرومتری)، فیلم چندلایه و همچنین حوزه‌های گسسته‌ی مثلثی تک‌لایه‌ای رشد کرده بودند.

Synthesis of monolayer and multilayer MoS_2 films by chemical vapor deposition method

Rahmati, Bahareh¹; Mohammad Beigi, Milad¹; Hajzadeh Irdmosa, Iman¹; Mohseni, Seyed Majid¹; Hossein Zadegan, Ahmad²; Bahreini, Maryam²; Tavassoli, Seyed Hassan²

¹ Department of Physics, University of Shahid Beheshti, Velenjak, Tehran

² Laser & Plasma Institute, University of Shahid Beheshti, Velenjak, Tehran

Abstract

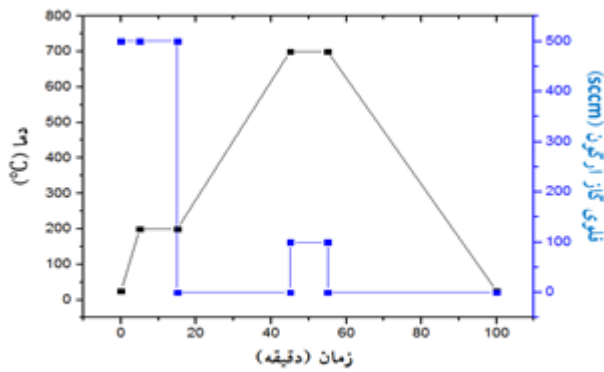
MoS_2 is a practical material for electronic and optoelectronic devices due to its unique electrical and optical properties including the bandgap modulation with film thickness. So large scale production of this material with thickness control from single to few layers has yet to be demonstrated. In this article, we introduce a method for growing film and single layer MoS_2 on Si/SiO_2 substrate by chemical vapor deposition method. MoO_3 and sulphur were used as source material. After growth, SEM and raman analysis were used for investigating the morphology and thickness of the films. As a result, the surface grows such as bulk, multilayer film and discrete monolayer triangular domains in different areas.

PACS No. 81.05

مقدمه

MoS_2 از لایه‌های S-Mo-S تشکیل شده‌است که به وسیله نیروهای واندروالسی به هم متصل شده‌اند [۲]. از این رو هم‌چون گرافن، روش‌های ورقه کردن به صورت مکانیکی و الکتروشیمیایی برای ساخت تک‌لایه این ماده پیشنهاد شده‌است. با این حال روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) ^۱ به عنوان یک روش استاندارد در تولید تک‌لایه مواد دوبعدی در ابعاد بزرگ و با کیفیت بالا مورد توجه قرار گرفته‌است [۳]. مواد گوناگونی نظیر لایه نازک Mo، پودرهای MoO_3 ، $MoCl_5$ و $(NH_4)_2MoS_4$ به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شوند. شکل حوزه‌های MoS_2 رشد یافته در روش CVD، مثلثی، شش گوش، مثلث‌های با سر ناقص، ستاره‌های سه سر و ستاره‌های

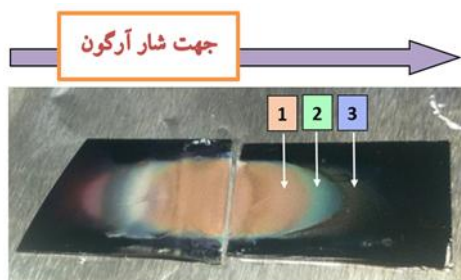
در سال‌های اخیر، مواد لایه‌ای دوبعدی به دلیل خواص منحصر به فردشان توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند. وجود گاف انرژی نیمه‌رسانا در فلزات واسطه دیکلوگناید^۱ نظیر WS_2 ، $MoSe_2$ و WSe_2 ، آن‌ها را برای ادوات و مدارهای منطقی فراتر از گرافن مهیا می‌سازد. تک‌لایه‌ی MoS_2 با گاف انرژی مستقیم معادل 1.8eV مکمل گرافن با گاف نواری صفر است و پتانسیل زیادی در ولیترونیک^۲، اسپیترونیک^۳، نانوالکترونیک و الکترونیک نوری دارد [۱]. MoS_2 دارای یک ساختار لایه‌ای شامل اتم‌های مولیبدن و گوگرد است که به صورت کوالانسی با هم پیوند خورده‌اند توده



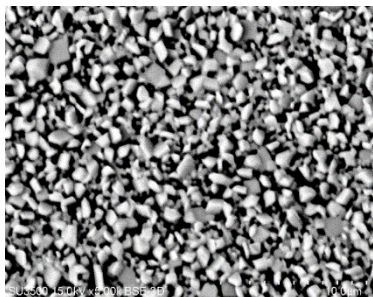
شکل ۲: برنامه دما و شار آرگون در طی فرایند رشد

نتایج و بحث

تصویر لایه اتمی MoS_2 بر روی زیرلایه اول و دوم Si/SiO_2 در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به تغییر رنگ مشاهده شده می‌توان سطح لایه رشدیافته را به سه منطقه تقسیم نمود. ما تغییراتی در شکل سه منطقه، در راستای شار گاز اعمالی مشاهده نمودیم که به فاصله از پودر MoO_3 وابسته است.

شکل ۳: تقسیم‌بندی رشد MoS_2 روی زیرلایه Si/SiO_2 به سه منطقه

مورفولوژی حوزه MoS_2 در این نواحی در تصاویر SEM شکل‌های (۴ تا ۷) نشان داده شده‌اند. در شکل (۴) تصویر SEM مربوط به ناحیه ۱ را می‌بینیم.

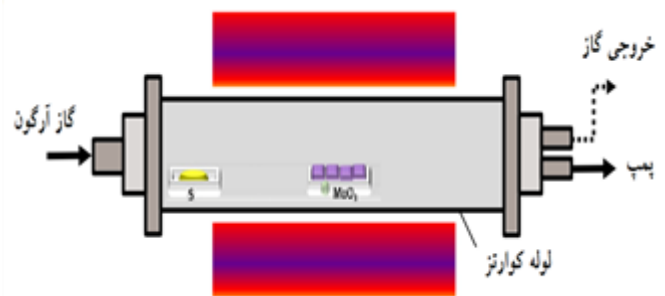


شکل ۴: تصویر SEM منطقه اول

شش سر است [۴]. در این مقاله ما روش CVD را برای رشد لایه MoS_2 بر روی زیرلایه Si/SiO_2 معرفی نموده‌ایم. ضخامت سطح، اندازه حوزه‌ها و میزان یکنواختی سطح توسط آنالیزهای رامان و SEM مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

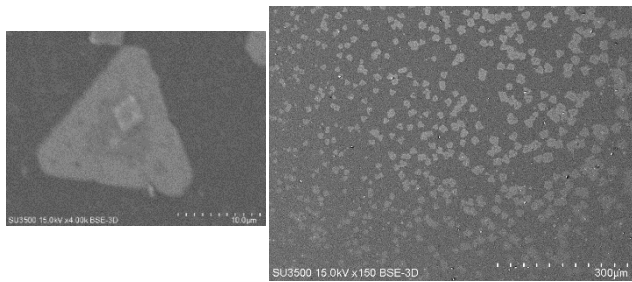
جزئیات تجربی

قبل از انجام لایه‌نشانی زیرلایه Si/SiO_2 (ضخامت SiO_2 : ۲۸۰ نانومتر) با استون، الکل ایزوپروپانول و آب دیونیزه تمیز می‌شوند و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در محلول پیرانا نگهداری و سپس مجدداً با آب دیونیزه شسته می‌شوند. پس از خشک کردن، چهار زیرلایه در مرکز کوره استوانه‌ای (قطر کوارتز = ۵ سانتی‌متر) و روی قایقک آلومینای حاوی پودر MoO_3 چیده می‌شوند. در شکل (۱) چیدمان لایه‌نشانی مشاهده می‌شود.



شکل ۱: شکل چیدمان پودر و زیرلایه‌ها در محفظه CVD

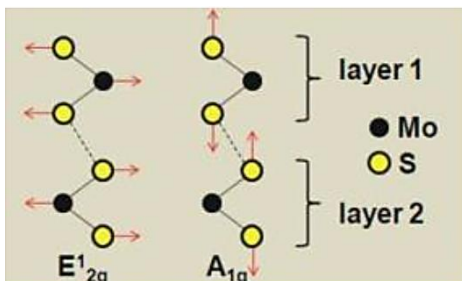
پودرهای MoO_3 (۱۵mg) و S (۸۰mg) به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شوند. پودر گوگرد در ابتدای کوره قرار می‌گیرد و از گاز آرگون با خلوص ۹۹٫۹ درصد به عنوان گاز حامل استفاده شده است. در ابتدای کار، اکسیژن داخل کوره توسط پمپ خلا تحت مکش قرار می‌گیرد و سپس به منظور تمیزسازی کوره، گاز آرگون با فلوی ۵۰۰ sccm اعمال می‌شود. همچنین نمونه‌ها تحت این فلوی آرگون، در دمای 200°C به مدت ده دقیقه نگهداری و سپس شار گاز قطع و دمای کوره با نرخ $\frac{16,5^\circ\text{C}}{\text{دقیقه}}$ به 700°C می‌رسد و در آن دما نیز نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در معرض شار ۱۰۰ sccm قرار می‌گیرند و فرایند رشد MoS_2 انجام می‌پذیرد. نهایتاً نیز کوره به سرعت تا دمای اتاق سرد می‌شود. در شکل (۲) فرایند دمایی رشد و شار گاز بر حسب زمان رسم شده است.



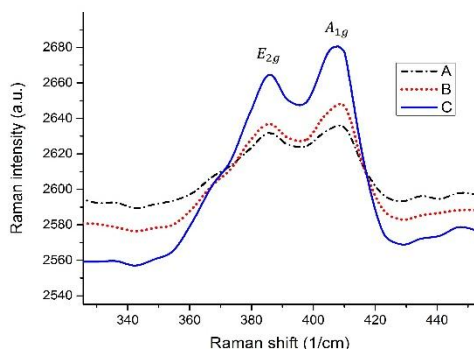
شکل ۷: (راست) تصویر SEM انتهای منطقه ۳، (چپ) ساختار حوزه کریستالی مثلی شکل MoS_2

در شکل (۷-چپ) یکی از ساختارهای مثلی با طول ضلع ۱۵ میکرومتر نشان داده شده‌است.

به منظور تعیین ضخامت حوزه‌ها از آنالیز رامان (لیزر ۵۳۲nm) استفاده شده‌است (شکل های ۹ و ۱۰). نمودار رامان شامل دو پیک E_{2g} و A_{1g} است که به ترتیب مربوط به نوسانات در صفحه و خارج صفحه مولیبدن و گوگرد هستند (شکل ۸). در شکل ۱۱ نیز نمودار وابستگی اختلاف فرکانس دو پیک E_{2g} و A_{1g} برحسب تعداد لایه‌ها رسم شده‌است [۶].

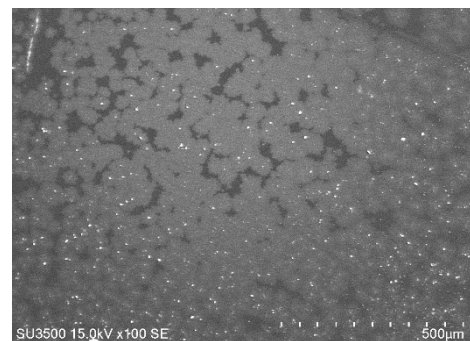


شکل ۸: نوسانات طولی و عرضی مربوط به پیک های E_{2g} و A_{1g}



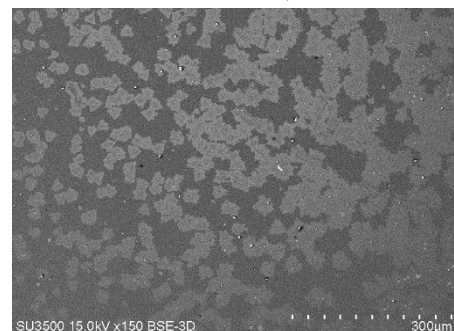
شکل ۹: آنالیز رامان مربوط به منطقه ۲ (A)، مرز منطقه ۲ و ۳ (B) و منطقه ۳ (C)

از آنجایی که این قسمت دقیقاً بالای پودر MoO_3 قرار داشته چگالی فاز بخار MoO_3 در این ناحیه بیشتر است. با بالا رفتن دما و قبل از تبخیر گوگرد ابتدا ساختارهای بلورکی MoO_3 روی سطح رشد می کنند و نهایتاً سطح آن سولفور می شود [۵]. اندازه بلورک ها به طور میانگین بین دو تا ده میکرومتر است. در شکل های (۵) و (۶) تصاویر SEM مرز ناحیه ۲ و ۳ و همچنین منطقه ۳ را مشاهده می کنیم. در شکل (۵) مشاهده می کنیم که هرچه از مرز منطقه ۲ دورتر می شویم از چگالی بلورک ها روی سطح کاسته و حوزه های MoS_2 شکل می گیرند. در واقع با دور شدن از پودر MoO_3 رشد ساختارهای بلوری کاهش می یابد و امکان ترکیب بخار و گوگرد و تشکیل بخار MoS_2 فراهم می شود و نهایتاً لایه MoS_2 روی سطح رشد می کند.



شکل ۵: تصویر SEM مرز مناطق ۲ و ۳

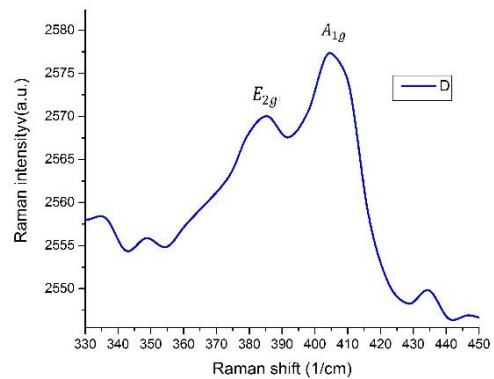
در شکل (۶) تصویر منطقه ۳ دیده می شود. با توجه به شکل با دور شدن از مرکز، به علت کمتر بودن چگالی بخار MoS_2 ، امکان ایجاد حوزه های مثلی فراهم می شود.



شکل ۶: تصویر SEM منطقه ۳

در نهایت نیز مشاهده می کنیم (شکل (۷)) در مرز انتهایی منطقه ۳ تعداد و اندازه ساختارهای مثلی کوچک تر می شود.

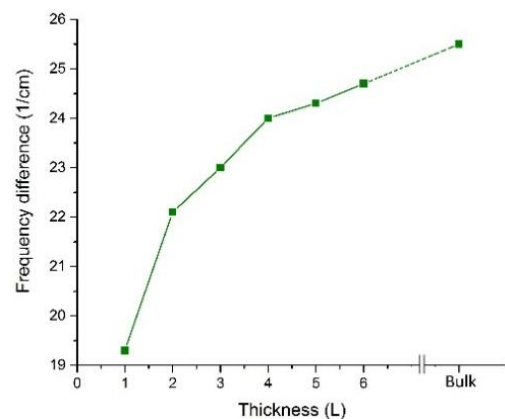
در منطقه ۲ (A) سطح به صورت فیلم رشد یافته و حاوی بلورک-های پراکنده از هم نیز هست و با توجه به نمودار رامان ساختار به صورت ۳ لایه‌ای رشد نموده است. در مرز منطقه ۲ (B) نیز مشابه همین وضعیت را داریم و با توجه به تصویر SEM رفته رفته چگالی بلورک‌ها روی سطح کاهش می‌یابد. در منطقه ۳ (C) شاهد سطح یکنواخت‌تری هستیم و به طور متوسط ساختار دولایه‌ای مشاهده می‌شود. در مرز منطقه سوم (D) نیز کم‌کم از گسترش حوزه‌های مثالی کاسته می‌شود و شاهد مثلث‌های منزوی روی سطح هستیم که این ساختارها مربوط به تک‌لایه‌ی MoS_2 هستند.



شکل ۱۰: آنالیز رامان مربوط به مرز منطقه ۳ (D)

نتیجه‌گیری

در این مقاله ما روش ساخت فیلم و تک‌لایه MoS_2 را با روش رسوب شیمیایی بخار معرفی نمودیم. فیلم‌های چندلایه MoS_2 در مقیاس میلی‌متر روی زیرلایه Si/SiO_2 تهیه شدند. با توجه به رنگ لایه روی زیرلایه، حوزه‌ها به سه منطقه تقسیم شدند و آنالیز ریخت-شناسی SEM و همچنین آنالیز رامان به منظور تعیین ضخامت میانگین مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج، سطح مورد نظر در مناطق مختلف به صورت توده‌ای (شامل بلورک‌های میکرومتری)، فیلم چندلایه و همچنین حوزه‌های گسسته‌ی تک‌لایه‌ای رشد کرده بودند.



شکل ۱۱: وابستگی اختلاف فرکانس دو پیک E_{2g} و A_{1g} برحسب تعداد لایه ها [۶]

مرجع‌ها

- [۱] Z. Lin, Y. Zhao, C. Zhou et al, Nature Scientific Reports **5**, 18596-18606 (2015).
 [۲] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap et al, Adv. Funct. Mater **22**, 1385-1390 (2012).
 [۳] H. Nguyen, C. F. Huang, W. Luo et al, Materials Letters **168**, 1-4 (2016).
 [۴] S. Wang, Y. Rong, Y. Fan et al, Chem Mater **26**, 6371-6379 (2014).
 [۵] X. Wang, H. Feng, Y. Wu, L. Jiao, J. Am. Chem. Soc **14**, 5304-5307 (2013).
 [۶] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone and S. Ryu, American Chemical Society **5**, 2695-2700 (2010).

با توجه به شکل ۱۱ و داده‌های حاصل از آنالیز رامان نتایج مربوط به وابستگی اختلاف فرکانس دو پیک به تعداد لایه‌ها در جدول (۱) مشاهده می‌شود.

	A	B	C	D
Δf	۲۳	۲۳	۲۲	۱۹
تعداد لایه	۳ لایه	۳ لایه	۲ لایه	۱ لایه

جدول ۱: اختلاف فرکانس دو پیک و تعداد لایه‌های متناظر در مناطق A تا C

^۳ spintronic

^۴ Chemical vapor deposition

^۱ transition metal dichalcogenide

^۲ Valleytronic