

Growth of Standing MoS₂ Nanoflakes by Chemical Vapor Deposition

Maryam Barzegar¹, Azam Iraji zad^{1,2,*}

¹ Nanotechnology Research Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

² Physics Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Received: 06.06.2018 Final revised: 25.09.2019 Accepted: 26.06.2019

Doi: [10.22055/JRMBS.2019.14910](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14910)

Abstract

Interesting electronic and catalytic properties of two-dimensional MoS₂ few-layers have recently attracted the attention of researchers. In this paper, the synthesis of MoS₂ nanoflakes standing on the SiO₂/Si substrate in the process of rapid sulfidation by chemical vapor deposition has been reported. Material characterization was performed using Raman spectroscopy, XRD and FE-SEM. The XRD results indicate the dominant phase of 2H-MoS₂ and the distance between the two leading peaks of E_{2g}¹ and A_{1g} in the Raman dispersion confirms the thickness of 6 to 10 atomic layers. According to the experimental data, the growth mechanism was introduced based on the nucleation and the growth of two-dimensional islands. In the next stage, it was based on the coalescence of these two-dimensional islands, and in the final stage, it was based on the growth of standing nanoflakes. These structures, which have active sites on the edges, have many potential and promising applications in fine transistors, gas sensors and catalytic reactions.

Keywords: 2D materials, TMDCs, MoS₂ nanoflakes, chemical vapor deposition (CVD)

رشد نانوپوسه‌های MoS_2 ایستاده بر سطح به روش رسوب‌دهی بخار

شیمیایی

مریم برزگر¹، اعظم ایرجی زاد^{1,2*}¹ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران² دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

دریافت: 1397/03/16 ویرایش نهایی: 1398/07/03 پذیرش: 1398/08/06

Doi: [10.22055/JRMBS.2019.14910](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14910)

چکیده

خواص الکترونیکی جالب و ویژگی‌های کاتالیستی چندلایه‌های دوبعدی MoS_2 امروزه توجه محققان را به خود جلب کرده است. در این مقاله تولید نانوپوسه‌های MoS_2 ایستاده روی زیرلایه SiO_2/Si در فرآیند سولفید شدن سریع به روش رسوب بخار شیمیایی، گزارش شده است. مشخصه‌یابی مواد با استفاده از طیف‌سنجی رامان، XRD و FE-SEM انجام گردید. نتایج XRD نشان دهنده فاز غالب 2H-MoS_2 و فاصله دو قله برجسته E^{1g} و A^{1g} در پراکندگی رامان، ضخامت 6 تا 10 لایه اتمی برای پوسه‌ها را تصدیق می‌کند. با توجه به داده‌های تجربی، مراحل رشد را بر اساس دانه‌بندی و رشد دوبعدی و در مرحله بعدی به هم پیوستن جزایر دوبعدی و در مرحله نهایی رشد پوسه‌ای ایستاده به هم متصل معرفی کرده‌ایم. این ساختارهای ایستاده که سایت‌های فعال زیادی در لبه‌ها دارند کاربردهای بالقوه و امیدوار کننده بسیاری در ترانزیستورهای ظریف، حسگرهای گاز و واکنش‌های کاتالیستی خواهند داشت.

کلیدواژگان: مواد دوبعدی، دی‌کالکوژن فلزات واسطه (TMDCs)، نانوپوسه‌های MoS_2 ، روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD)

مقدمه

انعطاف‌پذیر می‌باشد [4-8]. این ماده قابلیت تغییر گاف انرژی با افزودن لایه‌های اتمی از $1/8 \text{ eV}$ برای تک‌لایه تا $1/23 \text{ eV}$ برای توده سه‌بعدی نیز دارد. از جمله روش‌های تولید لایه نازک MoS_2 می‌توان انواع مختلف لایه‌برداری از توده کریستالی [9]، تولید هیدروترمال [10] و رسوب بخار فیزیکی [11]، را نام برد. با وجود این روش‌های تولید متنوع، کنترل دقیق ضخامت لایه و تهیه نمونه‌هایی با مساحت بزرگ هنوز یک چالش برای تولید این ماده است [12-15]. امروزه برای ساخت و توسعه استفاده در قطعات الکترونیک،

امروزه نیم‌رساناهای دوبعدی ساخته شده از دی‌کالکوژن فلزات واسطه¹ (TMDCs) دارای پتانسیل کاربردی بسیار زیادی در قطعات الکترونیکی جدید می‌باشند [1-4]. مولیبدن سولفید (MoS_2) به‌عنوان عضوی از این خانواده در مقایسه با گرافن بی‌نقص که گاف انرژی ندارد، یک نیم‌رسانا با گاف مستقیم در حدود $1/8 \text{ eV}$ است که دارای پتانسیل کاربردی در حوزه‌های کاتالیستی، اسپینترونیک، نانوالکترونیک، و قطعات اپتوالکترونیک در مدارهای منطقی و

* نویسنده مسئول: Iraj@sharif.ir

1 Transition metal dicalcogenides (TMDCs)

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخریب 4.0 بین‌المللی می‌باشد.



عواملی از قبیل عدم تطابق شبکه‌های لایه و زیرلایه، نقایص سطحی و شرایط محیطی ممکن است رشد را به این صفحات ایستاده بر روی زیرلایه تبدیل کنند. انتظار می‌رود که در این حالت رشد، خواص فیزیکی لایه متفاوت با رشد افقی باشد. مثلاً مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری شده موازی صفحه زیرلایه در نانورقه‌های WS₂ تقریباً دو مرتبه کم‌تر از مقاومت خارج از صفحه گزارش شده و انرژی فعال‌سازی برای رسانش در جهت صفحه تا شش برابر کاهش می‌یابد [24]. چنین اثراتی برای MoS₂ نیز دیده می‌شود که رسانش بین صفحه‌ای در جهت خارج از صفحه، غالباً توسط پرش فونون‌ها³ (هاپینگ) اتفاق می‌افتد [25]. به دلیل وجود پیوندهای پر نشده⁴ (آویخته) و نسبت ابعادی⁵ زیاد، میزان و سرعت فرایندهای جذب و واجذب در این ساختارها افزایش می‌یابد که در کاربردهای حسگری و کاتالیستی حائز اهمیت‌اند [26 و 27]. لبه‌های در معرض از لحاظ شیمیایی فعال هستند و می‌توانند در بسیاری از واکنش‌های کاتالیستی و کاربردهای حساسی مانند تولید هیدروژن [28]، فوتوکاتالیست [29]، واکنش تکامل هیدروژن (HER)⁶ [30]، کاتالیست سولفوردار کردن هیدروژن برای حذف ترکیبات گوگرد از روغن [31] و عملکرد ترانزیستورهای اثر میدانی [32] نقش مهمی را ایفا کنند. همان‌طور که اشاره شد روش رشد می‌تواند در جهت‌گیری ساختارهای ورقه‌ای مؤثر باشد. گرچه مقالات متعددی در مراحل اولیه رشد و تشکیل لایه‌های افقی MoS₂ به روش CVD را گزارش داده‌اند، اما برای رشد عمودی لایه‌های MoS₂ به این روش فقط چند گزارش محدود موجود است. مثلاً ایجاد الگو توسط بذرگذاری فلزی بر روی زیرلایه و یا استفاده از قالب‌هایی مانند شبکه‌های Ni [33]، و قالب آلومینا آلوده‌شده سوراخ دار [34] و یا استفاده از لایه نازکی

محققان بیشتر به تولید مقیاس‌پذیر² لایه‌های MoS₂ با کیفیت عالی به روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) توجه دارند [16]. در این روش، بسیاری از پارامترها مانند دمای زیرلایه و مقدار پیش‌ماده، سرعت تغییر دما، زمان رشد، فشار، جریان گاز حامل و البته، خود پیش‌ماده می‌توانند فرایند رسوب‌گذاری لایه MoS₂ را تحت تأثیر قرار دهند. روش سولفوردار کردن تری اکسید مولیبدن (MoO₃) به عنوان پیش‌ماده اولین رویکرد در تولید نانومواد MoS₂ بوده و به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [17-20]. با مقایسه پیش‌ماده‌های مختلف، لی و همکاران نشان دادند که MoO₃ بهترین ماده برای رسوب بخار شیمیایی (CVD) لایه‌های نازک MoS₂ می‌باشد [21]. نجمایی و همکاران فرایند رشد MoS₂ بلوری در اندازه بزرگ بر روی زیرلایه SiO₂/Si را بررسی کرده‌اند [22]. روش آنان مبتنی بر فرایند دو مرحله تولید نانو روبان‌های MoO₃ با روش هیدروترمال و سپس استفاده از آنها در سیستم CVD به عنوان منبع Mo برای رشد MoS₂ می‌باشد [22]. نتایج این رشد‌ها نشان می‌دهد که تشکیل بلورک‌های این ماده به فرم ورقه‌های میکرونی است که جهات آنها می‌تواند نسبت به زیرلایه افقی و یا عمودی باشد [23]. با توجه به ساختار لایه‌ای در حالت توده و تمایل برای به حداقل رساندن انرژی سطح، به نظر می‌رسد در مراحل اولیه، رشد افقی ارجح است که اغلب گزارش‌ها این را تأیید می‌کنند. در این مرحله رشد معمولاً جزایر MoS₂ به صورت دوبعدی و موازی صفحه پایه (بیشتر مثلثی شکل که به اتم مولیبدن ختم می‌شود) می‌باشد که حداقل زبری و پیوند آویخته را دارد. اما در مراحل بعدی رشد پوسه‌ای نسبتاً ایستاده و یا به صورت عمودی می‌باشد که تعداد مکان‌های فعال لبه‌ها بسیار زیاد است [6].

⁵ Aspect ratio⁶ Hydrogen evolution reaction² Scalable³ Hopping⁴ Dangling bonds

در فاصله 14 سانتی‌متری از بوتۀ MoO₃ (منطقه حرارت 2) قرار گرفت. از گاز آرگون خالص به‌عنوان گاز حامل برای انتقال بخارهای گوگرد و MoO₃ به‌سمت زیرلایه‌ها استفاده شد. برای ایجاد شرایط مناسب دمایی برای بوتۀها و نمونه‌ها می‌توان لوله کوارتز را در داخل کوره جابه‌جا کرد. یعنی با حرکت دادن بوتۀ حاوی S به‌آرامی داخل منطقه گرمایی 2 و تبخیر سریع آن، روند سولفوردار کردن MoO₃ را کنترل کرد. در این فرایند ما با اندازه‌گیری اپتیکی دما از بیرون کوره مکان بوتۀ S را به‌گونه‌ای انتخاب کردیم، که شرایط فوق اشباع ایجاد شود. پس از آزمایش‌های متعدد دستورالعمل نهایی شامل: الف) افزایش درجه حرارت منطقه 1 کوره تا 200 درجه سانتیگراد و عبور گاز Ar به مدت 30 دقیقه با سرعت ثابت 500 sccm برای حذف مولکول‌های نامطلوب از سطح زیرلایه‌ها، لوله کوارتز و پیش‌ماده. ب) رساندن ناحیه 1 به دمای 850 درجه سانتیگراد با نرخ افزایشی 42 درجه سانتیگراد بر دقیقه و نگه‌داشتن دما برای مدت زمان رشد که در این مطالعه 3 دقیقه می‌باشد. لازم به‌ذکر است زمانی که ناحیه 1 به دمای 850 درجه سانتیگراد می‌رسد، منطقه 2 در دمای حدوداً 185 درجه سانتیگراد قرار دارد.

مشخصه‌یابی

ساختار لایه‌های تولید شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی⁷ (FESEM) مدل FEI Quanta 600 FEG و طیف‌های رامان توسط سیستم Renishaw inVia با طول‌موج تحریک 488 نانومتر، شکاف 20 میکرومتر و دریچه 5 میکرومتری آنالیز شدند. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس⁸ (XRD) با استفاده از دستگاه فیلیپس X'Pert با تابش Cu-Kα انجام گرفت.

از ارتقادهنده‌های آلی [35] و استفاده از صفحات گرافن یا کربن سه بعدی [36]. در میان مطالعات گزارش شده، تولید نانورقه‌های تک یا چند لایه MoS₂ به‌صورت عمودی ایستاده بر زیرلایه، به‌ویژه به‌روش CVD، به‌طور کلی شامل فرایندهای پیچیده و یا چند مرحله رشد طولانی خسته‌کننده است [36]. اینگوا و همکاران [37] اثر زاویه زیرلایه (از 0 تا 90 درجه) را در طول رشد CVD نانورقه‌های عمودی MoS₂ مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که رشد نانورقه‌های عمودی با کیفیت و چگالی بالا در زاویه زیرلایه 90 درجه محتمل‌تر است. اخیراً یانگ و همکاران [38] رشد CVD نانورقه‌های عمودی MoS₂ را بر روی نانومیل‌های p-GaN برای کاربرد نوری گزارش کرده‌اند. در این مقاله بدون استفاده از قالب‌های جهت‌دهنده، لایه‌هایی متشکل از صفحات ایستاده بر روی زیرلایه‌های SiO₂/Si به‌روش CVD رشد داده و مشخصه‌یابی شده‌است و با استفاده از نتایج تجربی مدل رشد ارائه گردیده است.

روش کار

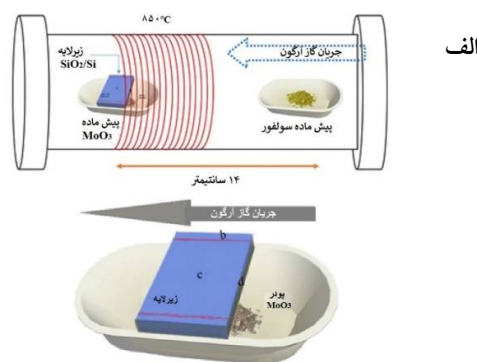
رشد کنترل شده نانوساختارهای لایه‌ای MoS₂ بر روی زیرلایه SiO₂/Si با استفاده از یک کوره Thermo-Scientific (Model Lindberg Blue (M) انجام شده‌است. پیش‌ماده‌های پودری MoO₃ و S با متوسط اندازه کمتر از 150 میکرومتر از سیگما آلدریج (با خلوص 99/99٪) خریداری شدند. جزئیات آزمایش‌های رشد به‌روش CVD به‌شرح ذیل است. 25 میلی‌گرم از پودر MoO₃ در یک بوتۀ آلومینا واقع در لوله کوارتزی در مرکز کوره (منطقه حرارت 1) قرار داده شد. زیرلایه‌های SiO₂/Si تمیز شده در بالای بوتۀ آلومینا حاوی MoO₃ قرار داده شدند. بوتۀ دیگر آلومینا حاوی 625 میلی‌گرم پودر گوگرد در لبه بیرونی کوره

⁸ X-Ray Diffraction

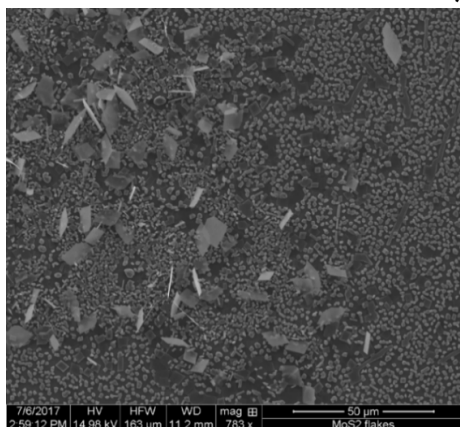
⁷ Scanning Electron Microscopy

بحث و نتیجه

با استناد به مشاهدات شکل 1 مراحل رشد را می‌توان ابتدا دانه‌بندی و تشکیل جزایر 2 بعدی کوچک و در ادامه رشد آنها به صورت گسترش عرضی یا عمودی (جزایر بزرگتر دوبعدی و یا 3 بعدی کوچک) در نظر گرفت. در نهایت، رشد پوسه‌های ایستاده و چسبیده به لبه پوسه‌های قبلی و یا مکان‌هایی بر روی جزایر خواهد بود. البته به دلایل ایجاد تنش و یا عدم تطابق ثابت‌های شبکه زیرلایه و لایه برخی از جزایر دوبعدی می‌توانند متورق شوند که با ایجاد فضای خالی مکان‌هایی برای دانه‌بندی جزایر جدید ایجاد کنند که در شکل 1-ب مشاهده می‌شود.

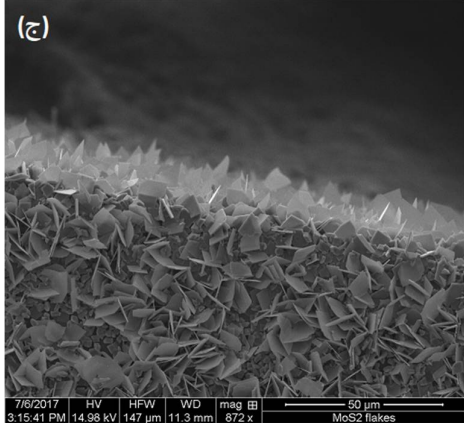
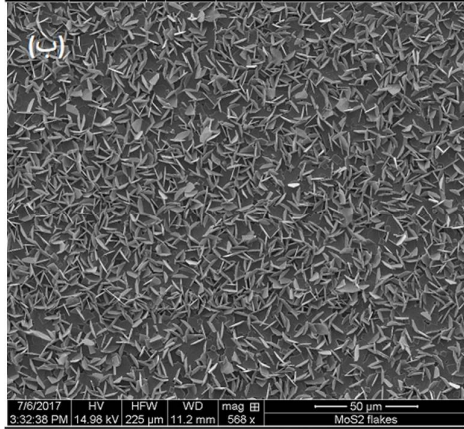
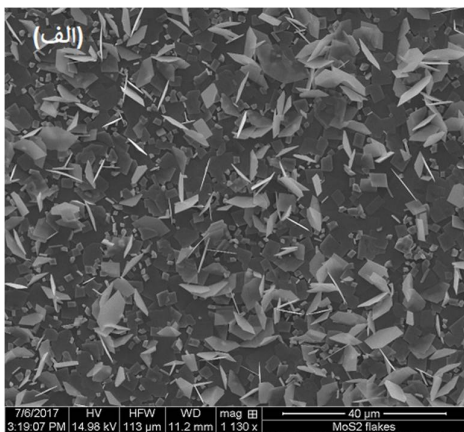


ب

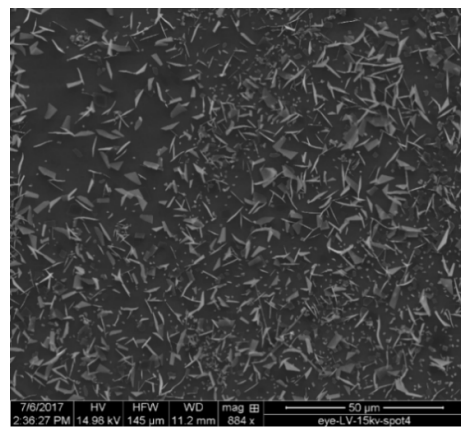


در این کار، مراحل رشد نانوساختارهای MoS_2 از مرحله جوانه‌زنی تا شکل‌گیری رشد عمودی متراکم مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط رشد MoS_2 چند لایه به روش CVD برای رسیدن به نانوساختارهای ایستاده بر روی زیرلایه SiO_2/Si بهینه‌سازی گردید. در فرایند رشد، پارامترهایی مانند دمای واکنش شیمیایی، زمان رشد، محیط گاز و میزان جریان مربوطه همراه با فشار محفظه در ساختار لایه نقش مهمی دارند. در این مطالعه، سعی گردید که چندین پارامتر رشد تعیین و شرایط برای شناسایی پنجره رشد نانوساختارهای MoS_2 به صورت عمودی تنظیم گردد.

هدف مطالعه، ساخت سطح نسبتاً بزرگی از لایه‌های اتمی MoS_2 به وسیله سولفوردار کردن بسیار سریع بخار MoO_3 و علاوه بر این، اثر سرعت جریان گاز بر روی ساختار لایه MoS_2 است. در این فرایند ابتدا پودر MoO_3 با بخار سولفور به صورت جزئی واکنش می‌یابد تا مولکول‌های MoO_{3-x} یا MoS_2 در فاز گازی ایجاد کند و سپس این مولکول‌ها و یا خوشه‌ها روی سطح چگال شده و به عنوان محل‌های هسته‌زایی، رشد را تسریع می‌کنند (شکل 1). البته سولفور هم می‌تواند MoO_{3-x} های چگال شده در سطح را هم به MoS_2 تبدیل کند. در ادامه روند رشد ایجاد جزایر دوبعدی و سه‌بعدی خواهد بود. شکل 1 تصاویر SEM از شکل و ساختار نمونه‌ها را نشان می‌دهد. به دلیل تفاوت فاصله بین پیش‌ماده و زیرلایه، ساختار لایه در سطح مشاهده شده یکنواخت نیست. در فاصله بیشتر و شار کمتر، عمدتاً سطح پوشیده از جزایر 3 بعدی کوچکتر و 2 بعدی بزرگتر نسبت به نقاط دورتر از منبع است که علاوه بر آنها پوسه‌های نازک با گوشه‌های تیز هم مشاهده می‌شود. در صورتی‌که در شکل 1-ب که زیرلایه در معرض شار بیشتری بوده پوسه‌های ایستاده بیشتر و متراکم‌تری مشاهده می‌شود.



شکل 2. تصاویر FESEM اثر افزایش سرعت فوق اشباع بر رشد و تراکم نانوپوسه‌های عمودی MoS₂ رشد یافته روی زیرلایه SiO₂/Si با جریان گاز آرگون 300 sccm به روش Sliding CVD الف: رشد پوسه‌های افقی در مراحل اولیه. ب: رشد نانوپوسه‌های عمودی بر روی نانورقه‌های افقی. ج: تصویر پوسه‌ها در لبه زیرلایه که نزدیک به منبع است.



شکل 1. الف: تصویر شماتیک سیستم CVD. مکان زیرلایه و پیش ماده‌ها. تصاویر FESEM نانوپوسه‌های عمودی MoS₂ رشد یافته روی زیرلایه SiO₂/Si به روش Sliding-CVD. ب: مراحل اولیه رشد ج: رشد نانوپوسه‌های عمودی.

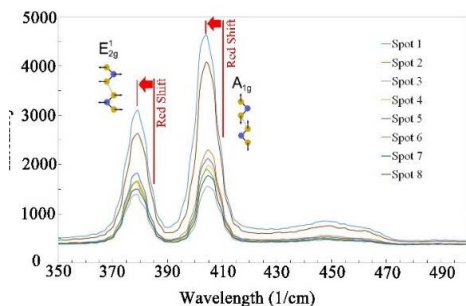
به منظور درک صحیح مراحل رشد چند آزمایش در فشار بالاتر محفظه و با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها طراحی شدند. برای بررسی بیشتر وابستگی آهنگ رشد (R) به سرعت جریان گاز حامل (U) (رابطه 1)، میزان جریان گاز به 300 sccm افزایش یافته است. می‌دانیم که در رژیم انتقال جرم، آهنگ رشد (R) طبق رابطه زیر، به سرعت جریان گاز (u) بستگی دارد [39].

$$R \propto \sqrt{u} \quad 1$$

بنابراین، از طریق تنظیم جریان گاز حامل، می‌توان میزان سولفید شدن MoO₃ را به خوبی کنترل کرد. شکل 2 نشان می‌دهد که میزان نشست بیشتر و پوسه‌ها به هم پیوسته‌ترند. در این شرایط، تشکیل لایه در مراحل ابتدایی بیشتر دویعدی و سپس ایجاد پوسه‌های ایستاده متراکم‌تر می‌باشد. تصویر پوشش در لبه زیرلایه نشان می‌دهد که ضخامت تقریبی لایه از مرتبه ده میکرومتر است (شکل 2ج). اندازه متوسط پوسه‌ها در دو نمونه حدوداً 5 میکرومتر و ضخامت آنها زیر میکرون است. نسبت ابعادی پوسه‌ها زیاد و شکل آنها بیشتر گوشه‌دار هندسی (مثلث، مربع و شش ضلعی) می‌باشند.

به منظور درک ساختارهای رشد داده شده، آنالیز XRD بر روی نمونه‌ها نیز انجام شد. شکل 3 الگوی XRD از لایه

همگی یک شیفت قرمز برای E_{2g}¹ را نشان می‌دهند که به دلیل وجود اتصال بین پوسه‌ها و نیروی مکانیکی که پوسه‌های ایستاده بر سطح به هم وارد می‌کنند، می‌باشد [47].



شکل 4. طیف رامان از نمونه نانوپوسه‌های عمودی رشد داده شده به روش Sliding-CVD در 8 محل متفاوت روی نمونه که همگی شیفت قرمز قله E_{2g}¹ نسبت به نانورقه‌های افقی MoS₂ را نشان می‌دهند. فاصله بین دو قله 26cm⁻¹ بیانگر تعداد لایه 6 تا 10 لایه می‌باشد.

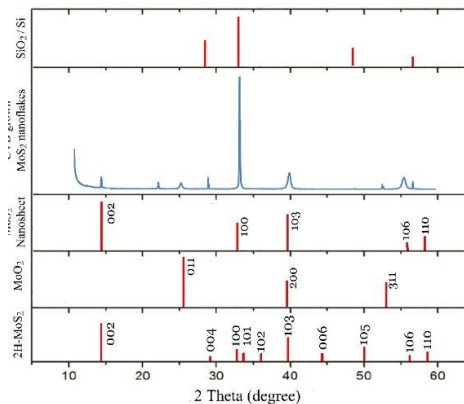
نتیجه گیری

در این کار، رشد نانوپوسه‌های عمودی MoS₂ به روش CVD به طور مستقیم و در یک فرایند تک مرحله‌ای روی زیرلایه‌های SiO₂/Si گزارش شده است. در این مطالعه، مراحل رشد نانوساختارهای MoS₂ از مرحله جوانه‌زنی تا شکل‌گیری رشد عمودی و متراکم مورد بررسی قرار گرفت. شرایط رشد نانوساختارهای عمودی MoS₂ چند لایه به روش CVD بر روی زیرلایه SiO₂/Si بهینه‌سازی شده است. از نتایج پراکندگی اشعه ایکس فاز غالب 2H-MoS₂ مشاهده شد. دو قله برجسته E_{2g}¹ و A_{1g} در پراکندگی رامان مشاهده شد که فاصله آنها نشان دهنده ضخامت 6 تا 10 لایه اتمی برای پوسه‌ها است به طور کلی، این ساختار دوعبده نازک همراه با ساختار عمودی، نوید امیدبخشی برای گسترش کاربردهای کاتالیستی، حسگری، و ترانزیستورهای اثر میدانی دارند.

سپاس‌گزاری

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور برای حمایت مالی این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌کنند.

MoS₂ روی زیرلایه SiO₂/Si به روش CVD را نشان می‌دهد که عمدتاً قله‌های مشخصه (002)، (103) و (008) مربوط به فاز 2H-MoS₂ است [40] و برای کاربرد در قطعات الکترونیکی مطلوب می‌باشد. وجود دو قله (103) و (105) در مقایسه با الگوی پراش پرتو ایکس تک‌لایه MoS₂ بیانگر اینست که نانوپوسه‌های رشد داده هنوز حالت توده دارند [41 و 42]. البته وجود قله‌های ضعیف MoO₂ نشان‌دهنده چگالش مولکول‌های کاهش یافته بخار MoO₃ است.



شکل 3. الگوی XRD نانوپوسه‌های عمودی MoS₂ روی زیرلایه SiO₂/Si شد یافته به روش CVD نمایش قله‌های مشخصه فاز 2H-MoS₂ در مقایسه با الگوی‌های نانوصفحات MoS₂ [43] و پودر MoO₂ [44] و زیرلایه SiO₂/Si [45].

شکل 4 طیف رامان به دست آمده از 8 نقطه مختلف از نانوپوسه‌های ایستاده بر روی زیرلایه SiO₂/Si را نشان می‌دهد. وجود دو قله مشخصه در 380 و 406 1/cm⁻¹ که به ترتیب مربوط به قله برجسته E_{2g}¹ ناشی از ارتعاش پیوند S-Mo در صفحه و قله A_{1g}، ارتعاش خارج از صفحه اتم S است نشان می‌دهد که لایه تولید شده ترکیب MoS₂ دارد. چنانچه می‌دانیم فاصله این دو قله نشان‌دهنده تعداد لایه‌ها می‌باشد، در مقالات برای تک‌لایه MoS₂ مکان این دو قله به ترتیب در 386,5 و 406,3 cm⁻¹ گزارش شده که فاصله بین دو قله 20 1/cm⁻¹ (Δ) است [46]. این اختلاف برای نانوپوسه‌های رشد داده شده در این مقاله 26 1/cm⁻¹ (Δ) ~ است که معادل 6 تا 10 لایه اتمی MoS₂ می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری طیف رامان از 8 نقطه مختلف از این نمونه

- [11] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B.S. Clausen, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Size-Dependent Structure of MoS₂ Nanocrystals. *Nature Nanotechnology* **2** (2007), nnano.2006.171.
- [12] S.Z. Butler, S.M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J.A. Gupta, H.R. Gutiérrez, T.F. Heinz, S.S. Hong, J. Huang, A.F. Ismach, et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7** (2013), 2898–2926.
- [13] Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science* **331** (2011), 568–571
- [14] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano, Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology* **7** (2012), 699–712.
- [15] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Nature Chemistry* **5** (2013), 263–275.
- [16] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, et al. Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates *Nano Letters* **12** (2012), 1538–1544
- [17] H. Schmidt, S. Wang, L. Chu, M. Toh, R. Kumar, W. Zhao, A.H. Castro Neto, J. Martin, S. Adam, B. Özyilmaz, et al. Transport Properties of Monolayer MoS₂ Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **14** (2014), 1909–1913.
- [18] V. Senthilkumar, L.C. Tam, Y.S. Kim, Y. Sim, M.-J. Seong, J.I. Jang, Direct Vapor Phase Growth Process and Robust Photoluminescence Properties of Large Area MoS₂ Layers. *Nano Research* **7** (2014), 1759–1768.
- [19] T.S. Sreepasad, P. Nguyen, N. Kim, V. Berry, Controlled, Defect-Guided, Metal-Nanoparticle Incorporation onto MoS₂ via Chemical and Microwave Routes: Electrical, Thermal, and Structural Properties. *Nano Letters* **13** (2013) 4434–4441.
- [20] X. Ling, Y.-H. Lee, Y. Lin, W. Fang, L. Yu, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Role of the Seeding
- مرجع‌ها
- [1] A.N. Enyashin., G. Seifert, Electronic Properties of MoS₂ Monolayer and Related Structures. *Наносистемы Физика Химия Математика* **5** (2014), 4.
- [2] S. Ghatak, A.N. Pal, A. Ghosh, Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **5** (2011), 7707–7712.
- [3] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-Layer MoS₂ Transistors. *Nature Nanotechnology* **6** (2011), 147–150.
- [4] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Physics Review Letter* **105** (2010), 136805.
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim; S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang; S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306** (2004), 666–669.
- [6] L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, Edge Termination of MoS₂ and CoMoS Catalyst Particles. *Catalyst Letters* **64** (2000), 95–99.
- [7] A. Kumar, P.K. Ahluwalia, Electronic Structure of Transition Metal Dichalcogenides Monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from Ab-Initio Theory: New Direct Band Gap Semiconductors. *The European Physical Journal B* **85** (2012), 186.
- [8] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, A. Kis, Ultrasensitive Photodetectors Based on Monolayer MoS₂. *Nature Nanotechnology* **8** (2013), 497–501.
- [9] H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets. *Accounts of Chemical Research* **47** (2014), 1067–1075.
- [10] X. Ren, L. Pang, Y. Zhang, X. Ren, H. Fan, S. (Frank). Liu, One-Step Hydrothermal Synthesis of Monolayer MoS₂ Quantum Dots for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015), 10693–10697.

- Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Letters* **13** (2013), 6222–6227.
- [31] V.M.L. Whiffen, K.J. Smith, Hydrodeoxygenation of 4-Methylphenol over Unsupported MoP, MoS₂, and MoO_x Catalysts. *Energy Fuels* **24** (2010), 4728–4737.
- [32] S. Kim, A. Konar, W.-S. Hwang, J.H. Lee, J. Lee, J. Yang, C. Jung, H. Kim, J.-B. Yoo, J.-Y. Choi, et al. High-Mobility and Low-Power Thin-Film Transistors Based on Multilayer MoS₂ Crystals. *Nature Communications* **3** (2012).
- [33] X. Geng, W. Wu, N. Li, W. Sun, J. Armstrong, A. Al-hilo, M. Brozak, J. Cui, T. Chen, Three-Dimensional Structures of MoS₂ Nanosheets with Ultrahigh Hydrogen Evolution Reaction in Water Reduction. *Advanced Functional Materials* **24** (2014), 6123–6129.
- [34] D. Kong, H. Wang, J.J. Cha, M. Pasta, K. J. Koski, J. Yao, Y. Cui, Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Letters* **13** (2013), 1341–1347.
- [35] V. Shokhen, Y. Miroshnikov, G. Gershinsky, N. Gotlib, C. Stern, D. Naveh, D. Zitoun, On the Impact of Vertical Alignment of MoS₂ for Efficient Lithium Storage. *Scientific Report* **7** (2017), 3280.
- [36] X. Xie, T. Makaryan, M. Zhao, K. Aken, L.V.Y. Gogotsi, G. Wang, MoS₂ Nanosheets Vertically Aligned on Carbon Paper: A Freestanding Electrode for Highly Reversible Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **6** (2016), 1502161.
- [37] S. Inguva¹, J.H. Cai, C. Hu¹, J. Wu, Y. Lu¹, X. Liu, Effect of substrate angle on the growth of MoS₂ vertical nanosheets using a one-step chemical vapor deposition, *Materials Research Express* **5** (2018), 075026.
- [38] G. Yang, Y. Gu, P. Yan, J. Wang, J. Xue, X. Zhang, N. Lu, G. Chen, Chemical Vapor Deposition Growth of Vertical MoS₂ Nanosheets on p-GaN Nanorods for Photodetector Application. *ACS Applied Materials Interfaces* **11** (2019), 8453–8460.
- [39] T. Kodas, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD), Principles, Technology, and Applications. By Hugh O. Pierson, Noyes, Park Ridge, NJ, 1992. 436 Pp., Hardback, \$ 68, ISBN 0-8155-1300-3. *Advanced. Materials.* **1993**, 5, 401–402.
- Promoter in MoS₂ Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **14** (2014), 464–472.
- [21] H. Li, H. Wu, S. Yuan, H. Qian, Synthesis and Characterization of Vertically Standing MoS₂ Nanosheets. *Scientific Reports* **6** (2016), 21171.
- [22] S. Najmaei, Z. Liu, W. Zhou, X. Zou, G. Shi, S. Lei, B.I. Yakobson, J.-C. Idrobo, P.M. Ajayan, J. Lou, Vapour Phase Growth and Grain Boundary Structure of Molybdenum Disulphide Atomic Layers. *Nature Materials* **12** (2013), 754–759.
- [23] S.-L. Shang, G. Lindwall, Y. Wang, J.M. Redwing, T. Anderson, Z.-K. Liu, Lateral Versus Vertical Growth of Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides: Thermodynamic Insight into MoS₂. *Nano Letters* **16** (2016), 5742–5750.
- [24] A. Pisoni, J. Jacimovic, R. Gaál, B. Náfrádi, H. Berger, Z. Révay, L. Forró, Anisotropic Transport Properties of Tungsten Disulfide. *Scripta Materialia* **114** (2016), 48–50.
- [25] A. Pisoni, J. Jacimovic, O.S. Barišić, A. Walter, B. Náfrádi, P. Bugnon, A. Magrez, H. Berger, Z. Revay, L. Forró, The Role of Transport Agents in MoS₂ Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015), 3918–3922.
- [26] F.K. Perkins, A.L. Friedman, E. Cobas, P.M. Campbell, G.G. Jernigan, B.T. Jonker, Chemical Vapor Sensing with Monolayer MoS₂. *Nano Letters* **13** (2013), 668–673.
- [27] H. Li, M. Huang, G. Cao, Markedly Different Adsorption Behaviors of Gas Molecules on Defective Monolayer MoS₂: A First-Principles Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18** (2016), 15110–15117.
- [28] H.I. Karunadasa, E. Montalvo, Y. Sun, M. Majda, J.R. Long, C.J. Chang, A Molecular MoS₂ Edge Site Mimic for Catalytic Hydrogen Generation. *Science* **335** (2012), 698–702.
- [29] N. Singh, G. Jabbour, U. Schwingenschlögl, Optical and Photocatalytic Properties of Two-Dimensional MoS₂. *The European Physical Journal B* **85** (2012), 392.
- [30] D. Voiry, M. Salehi, R. Silva, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V.B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, Conducting MoS₂ Nanosheets as

- [40] L. Yang, X. Cui, J. Zhang, K. Wang, M. Shen, S. Zeng, S.A. Dayeh, L. Feng, B. Xiang, Lattice Strain Effects on the Optical Properties of MoS₂ Nanosheets. *Scientific Report* **4** (2014), 5649.
- [41] L. Jiang, S. Zhang, S.A. Kulinich, X. Song, J. Zhu, X. Wang, H. Zeng, Optimizing Hybridization of 1T and 2H Phases in MoS₂ Monolayers to Improve Capacitances of Supercapacitors, *Materials Research Letters* **3** (2015), 177–183.
- [42] P. Joensen, E.D. Crozier, N. Alberding, R.F. Frindt, A study of single-layer and restacked MoS, by x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **20** (1987), 4043-4053.
- [43] Z. Deng, Y. Hu, D. Ren, S. Lin, H. Jiang, C. Li, Reciprocal Hybridization of MoO₂ Nanoparticles and Few-Layer MoS₂ for Stable Lithium-Ion Batteries. *Chemical Communications* **51** (2015), 13838–13841.
- [44] B.J. Carey, J.Z. Ou, R.M. Clark, K.J. Berean, A. Zavabeti, A.S.R. Chesman, S.P. Russo, D.W.M. Lau, Z.-Q. Xu, Q. Bao, et al. Wafer-Scale Two-Dimensional Semiconductors from Printed Oxide Skin of Liquid Metals. *Nature Communication* **8** (2017), 14482
- [45] C. Rice, R.J. Young, R. Zan, U. Bangert, D. Wolverson, T. Georgiou, R. Jalil, K.S. Novoselov, Raman-Scattering Measurements and First-Principles Calculations of Strain-Induced Phonon Shifts in Monolayer MoS₂. *Physical review B* **87** (2013), 081307.
- [46] A. Castellanos-Gomez, R. Roldán, E. Cappelluti, M. Buscema, F. Guinea, H.S.J. van der Zant, G.A. Steele, Local Strain Engineering in Atomically Thin MoS₂, *Nano Letters* **13** (2013), 5361-5366.
- [47] C.K. Tan, W.C. Wong, S.M. Ng, H.F. Wong, C.W. Leung, C.L. Mak, Raman studies of MoS₂ under strain at different uniaxial directions, *Vacuum* **153** (2018) 274–276.