سنتز لایه‌های نازک ترکیبی MoS_2/MoO_3 با استفاده از روش اسپری پایرولیزیز و بررسی تأثیر فرآیند بازپخت بر روی خواص فیزیکی آنها

مهدی عادلی‌فرد*، مصطفی جهاندوست

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

دریافت: ۱۳۹۵/۰۸/۰۲ ویرایش نهائی: ۱۳۹٦/۰۳/۲٤ پذیرش: ۱۳۹٦/۰۳/۳۱

چکیده

در این تحقیق تأثیر دمای زیرلایه و نیز فرآیند بازپخت در جو گوگرد بر روی خواص ساختاری، ریخت‌شناسی سطح، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌های نازک ترکیبی تری‌اکسید مولیبدنیوم/دی‌سولفید مولیبدنیوم (MoS_2/MoO_3) تهیه شده با روش اسپری پایرولیزیز مورد مطالعه قرار گرفت. تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک مورد مطالعه حاکی از تشکیل ساختاری بلوری با دو فاز راست‌گوشه MoO_3 و فاز شش‌گوشی MoS_2 بود. پس از فرآیند سولفوردهی، قله‌های مربوط به فاز اکسیدی در آنها ناپدید شد و ساختار تک فاز MoS_2 شکل گرفت. تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی بیانگر سطوحی تقریباً یکنواخت پوشیده شده از ذرات با اشکال کروی شکل بودند. همهٔ نمونه‌ها از ضریب جذبی در حدود 10^4 cm^{-1} برخوردار بوده و انرژی گاف نواری آنها پس از فرآیند سولفوردهی به‌طور قابل ملاحظه‌ای به‌طور متوسط از ۲٫٦۰ تا ۱٫۵۵ eV کاهش یافتند. داده‌های اثر هال نشان داد که لایه‌های نازک MoS_2 از رسانندگی حفره‌ای (در توافق با روند تغییرات ضرایب سیبک) و نیز تراکم حفره‌ای از مرتبه 10^{15} cm^{-3} برخوردار بودند.

کلیدواژگان: تری‌اکسید مولیبدنیوم، دی‌سولفید مولیبدنیوم، اسپری پایرولیزیز، لایهٔنازک، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص الکتریکی

مقدمه

امروزه مطالعه بر روی ترکیبات اکسیدی و سولفیدی فلزهای انتقالی[1] تبدیل به یک موضوع جذاب و رو به گسترش تحقیقاتی شده است که مرز حوزه‌های علوم و مهندسی را گسترش داده است. بیش از ۹ ترکیب اکسیدی از عنصر مولیبدن گزارش شده است که از این میان، می‌توان به دو ترکیب بسیار مهم دی‌اکسید مولیبدنیوم[2] (MoO_2) با ساختار تک میلی[3] و تری‌اکسید مولیبدنیوم[4] (MoO_3) با فازهای متفاوت بلوری شامل: راستگوشه[5] (α-MoO_3)، تک میلی (β-MoO_3) و شش‌گوشی[6] (h-MoO_3) می‌باشد که به‌ترتیب به لحاظ ترمودینامیکی پایدار، شبه‌پایدار و نیمه‌پایدار هستند اشاره نمود. MoO_3 به‌دلیل دارا بودن خواص فیزیکی

*نویسنده مسئول: adelifard@du.ac.ir

[1] Transition metals
[2] Molybdenum dioxide
[3] Monoclinic
[4] Molybdenum trioxide
[5] Orthorhombic
[6] Hexagonal

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کریتیو کامنز تخصیص ٤,۰ بین‌المللی می‌باشد.

منحصر به‌فردی از قبیل رسانش نوع n [۱]، ضریب جذب نور از مرتبه $10^4 cm^{-1}$ [۲] و نیز انرژی گاف نواری مستقیم در گستره ۳٫۱٤ eV تا۳٫۳٤ eV [۳]، قابلیت کاربرد در زمینه‌هایی از قبیل الکتروکرومیک، فوتوکرومیک، کاتالیست، حسگرهای گاز و سلول‌های خورشیدی را دارد [٤،٥]. از طرفی ترکیبات سولفیدی فلزات انتقالی نیز امروزه مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند. در این بین می‌توان به دی‌سولفید مولیبدنیوم[1] اشاره نمود که بارزترین مشخصهٔ آن دارا بودن ساختاری دو بعدی است. MoS_2 دارای فازهای سه‌گوشی[2] (T-MoS_2)، شش‌گوشی (H-MoS_2) و لوزی رخ[3] (R-MoS_2) می‌باشد که به‌سهولت بر اثر گرمادهی ساختار لوزی رخ به شش‌گوشی که حالتی پایدارتر است، تجزیه می‌شود [٦،٧]. این نیم‌رسانا از هر دو نوع رسانش نوع n و p برخودار بوده و دارای انرژی گاف نواری مستقیم در حدود ۱٫۸ eV می‌باشد [۸]. فقدان انرژی گاف نواری گرافن با خواص فیزیکی منحصربه‌فرد سبب شده است که محققان زمینه‌های تحقیقاتی را در راستای جایگزینی MoS_2 که ساختاری دو بعدی مشابه گرافن دارد و از انرژی گاف نواری برخوردار است را در صنایع الکترونیک فراهم نمایند [۹]. به‌دلیل خصوصیات فیزیکی مطلوب هریک از نیم‌رساناهای MoO_3 و MoS_2، در این تحقیق ابتدا لایه‌های نازک نیم‌رسانای ترکیبی MoS_2/MoO_3 در دو دمای زیرلایه مختلف با استفاده از روش لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز تهیه شدند. سپس تأثیر فرآیند سولفوردهی در حضور گازهای آرگون و هیدروژن بر روی خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی آنها مورد مطالعه قرار گرفت که در ادامه پس از ارائه جزئیات مراحل آزمایشگاهی، نتایج حاصل از مشخصه‌یابی‌های صورت گرفته بر روی نمونه‌های مورد مطالعه مورد بررسی و بحث قرار گرفته است.

کارهای آزمایشگاهی

به‌طور کلی کارهای صورت گرفته در این تحقیق را می‌توان به ۳ بخش تقسیم کرد: (الف) تهیهٔ محلول مربوط به سنتز نیم‌رساناهای MoS_2/MoO_3 و سپس انجام فرآیند لایه‌نشانی با استفاده از دستگاه اسپری پایرولیزیز، (ب) فرآیند سولفوردهی نمونه‌های سنتز شده در حضور گازهای آرگون و هیدروژن، و (ج) اندازه‌گیری و مشخصه‌یابی‌های ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی نمونه‌ها.

تهیهٔ محلول لایه‌نشانی

برای این منظور ابتدا ۵۰ ml محلول اولیه آمونیاک و آب دوبار یونیزه شده شامل آمونیوم هپتا مولیبدات ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) به‌عنوان چشمه مولیبدن با غلظت ثابت ۰٫۰۱ mol/lit و تیوره (N_2H_4SC) به‌عنوان چشمه گوگرد با نسبت مولی گوگرد به مولیبدن (S:Mo) برابر با ۵۰ تهیه شد. همچنین به‌منظور بررسی تأثیر عامل احیاءکننده شیمیایی هیدرازین بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک مورد مطالعه، محلول لایه‌نشانی دیگری نیز با اضافه کردن ۳ میلی لیتر هیدرازین به محلول اولیه مشابه محلول اولیه ذکر شده در فوق فراهم گردید.

معرفی روش لایه‌نشانی اسپری پایرولیزیز و فرآیند تهیهٔ لایه‌های نازک ترکیبی MoS_2/MoO_3

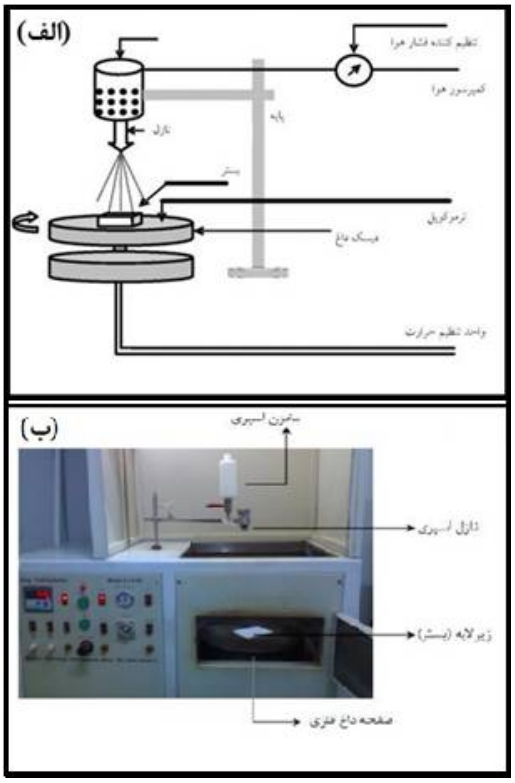
روش اسپری پایرولیزیز، یک روش ساده و متداول برای تهیهٔ لایه‌های نازک و ضخیم و برخی از ترکیبات دوتایی و سه‌تایی نیم‌رساناها، عایق‌ها، مواد مغناطیسی و ابررساناها است. دستگاه لایه‌نشانی همانگونه که در

[1] Molybdenum disulfide
[2] Trigonal
[3] Rhombohedral

شکل۱ نشان داده شده است شامل یک نازل اسپری[1]، صفحهٔ داغ[2]، مخزن محلول اسپری[3]، گاز حامل[4] و یک فن در بالای دستگاه برای خروج گازهای ایجاد شده درون محفظه حین لایه‌نشانی می‌باشد. به‌طور کلی در این روش، یک محلول شیمیایی با ترکیب معدنی یا آلی–فلزی تهیه شده و بر روی یک زیرلایهٔ (بستر) داغ اسپری می‌شود و در نتیجه با انجام یک واکنش شیمیایی در سطح زیرلایه، یک لایهٔنازک از مواد ترکیبی تشکیل می‌شود. در روش اسپری پایرولیزیز عوامل متعددی از قبیل دمای زیرلایه، ترکیب محلول اولیه (غلظت محلول، حجم محلول و نسبت مولی پیش‌ماده‌ها)، آهنگ شارش محلول و غیره بر روی خواص الکتریکی، اپتیکی، ساختاری و همچنین یکنواختی لایه‌ها مؤثر هستند. برای تهیهٔ لایه‌های نازک ترکیبی مورد مطالعه (با نام اختصاری MS)، پس از تهیه محلول‌های اشاره شده در بخش قبل، لایه‌های نازکی در دماهای لایه‌نشانی ۳۰۰ ^{o}C (نمونه MS-300) و ۴۰۰ ^{o}C (نمونه MS-400) تهیه شدند. همچنین لایهٔنازک دیگری نیز با استفاده از محلول آماده شده با افزودنی هیدرازین در دمای زیرلایه ۴۰۰ ^{o}C (نمونه MSH-400) تهیه گردید که در جدول۱ شرایط لایه‌نشانی آنها آورده شده است.

فرآیند سولفوردهی نمونه‌های سنتز شده در حضور گازهای آرگون و هیدروژن

شکل۲الف و ب به‌ترتیب طرح‌واره‌ای از فرآیند سولفوردهی نمونه‌ها و کورهٔ استفاده شده در آزمایشگاه تحقیقاتی نانوفیزیک دانشگاه دامغان را نشان می‌دهد. به‌منظور بررسی تأثیر فرآیند سولفوردهی بر خواص فیزیکی، لایه‌های نازک تهیه شده در بخش قبل به‌مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۴۰۰^{o}C در حضور گازهای آرگون و هیدروژن قرار گرفتند. قبل از روشن کردن کوره، به‌منظور زدودن محیط اکسیدی داخل کوره، گاز آرگون به‌مدت ۱۰ دقیقه با آهنگ ۳۰ ml/min وارد لولهٔ کوارتز شد. سپس، لایه‌ها در قسمت میانی کوره و مقداری پودر گوگرد جهت تولید بخار آن در قسمت ورودی کوره قرار داده شدند.

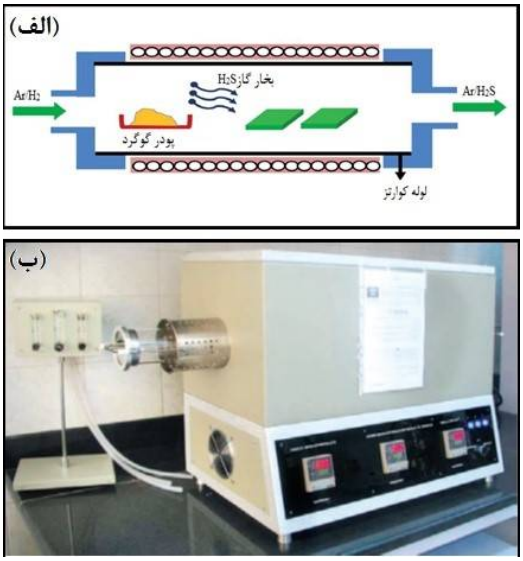


شکل۱. الف: طرحواره و ب: نمایی از دستگاه اسپری پایرولیزیز و قسمت‌های مختلف آن.

جدول۱. شرایط تهیه محلول و پارامترهای لایه‌نشانی نمونه‌های MS-300، MS-400، MSH-400.

نمونه	دمای زیرلایه (^{o}C)	آهنگ اسپری (cc/min)	ارتفاع نازل (cm)
MS-300	۳۰۰	۱۰	۳۲
MS-400	۴۰۰	۱۰	۳۲
MSH-400	۴۰۰	۱۰	۳۲

[1] Spray Nozzle
[2] Hot Plate
[3] Spray Solution
[4] Carrier Gas



شکل۲. الف: طرحواره‌ای از فرآیند سولفوردهی و ب: تصویر کورهٔ استفاده شده در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه دامغان.

دمای قسمت‌های ورودی و میانی کوره به‌ترتیب روی ۱۵۰ °C و ٤۰۰ °C تنظیم گردیدند. سپس لایه‌ها در قسمت میانی کوره و مقداری پودر گوگرد جهت تولید بخار آن در قسمت ورودی کوره قرار داده شدند. دمای قسمت‌های ورودی و میانی کوره به‌ترتیب روی ۱۵۰°C و ٤۰۰°C تنظیم گردیدند. هم‌زمان با روشن کردن کوره، گاز هیدروژن با آهنگ ۲۵ ml/min وارد لولهٔ کوارتز شد. با رسیدن دمای کوره به دماهای مورد نظر، آهنگ گاز آرگون به ۱۵ ml/min کاهش یافت و این شرایط به‌مدت یک ساعت پایدار بود. سپس کوره خاموش و گاز هیدروژن قطع شد، اما جریان گاز آرگون تا ۳۰ دقیقهٔ دیگر برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها برقرار بود. نمونه‌های بعد از فرآیند سولفوردهی به‌صورت SMS-300، SMS-400 و SMSH-400 نام‌گذاری شدند.

روش‌های مشخصه‌یابی و مبانی نظری

مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس وابسته به خط طیفی Cu-Kα با طول موج ۱٫٥٤ آنگستروم در گسترهٔ زوایه‌ای $2\theta = 10^{\circ}$–60° صورت گرفت. تصاویر مربوط به خواص سطحی نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی[1] (FESEM) مدل HITACHI S-4160 تهیه شدند. تعیین میزان عبور اپتیکی لایه‌ها با استفاده از طیف نگار UV-VIS مدل 4802 UNICO در محدودهٔ طول موجی ۳۰۰ – ۱۱۰۰ نانومتر انجام شد. با آگاهی از میزان عبور، ضریب جذب با استفاده از رابطهٔ زیر تعیین گردید:

$$\alpha = (1/d)\ ln\ (T) \qquad ۱$$

که در این رابطه کمیت d اندازهٔ ضخامت لایه‌ها می‌باشد. با بهره‌گیری از مقادیر ضریب جذب و به‌کارگیری قانون تاوک (رابطهٔ۲)، مقادیر انرژی گاف نواری مستقیم لایه‌ها با برون‌یابی بخش خطی منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ محاسبه گردیدند [۱۰]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A\ (h\nu - E_g) \qquad ۲$$

خواص ترموالکتریک لایه‌های نازک مورد مطالعه با آزمایش اثر سیبک[2] تعیین گردیدند. با توجه به تعریف، "پدیدهٔ ترموالکتریک" عبارتست از ظاهر شدن یک اختلاف پتانسیل الکتریکی (ΔV) در اثر اعمال یک شیب گرمایی با اختلاف دمای ($\Delta T=T_1-T_2$) بین دو انتهای یک ماده به‌طول L، که قدرت میدان emf القایی با ضریب سیبک[3] (S) (مطابق رابطه۳) شناخته می‌شود:

$$S = \frac{\vec{\nabla} V}{\vec{\nabla} T} \qquad ۳$$

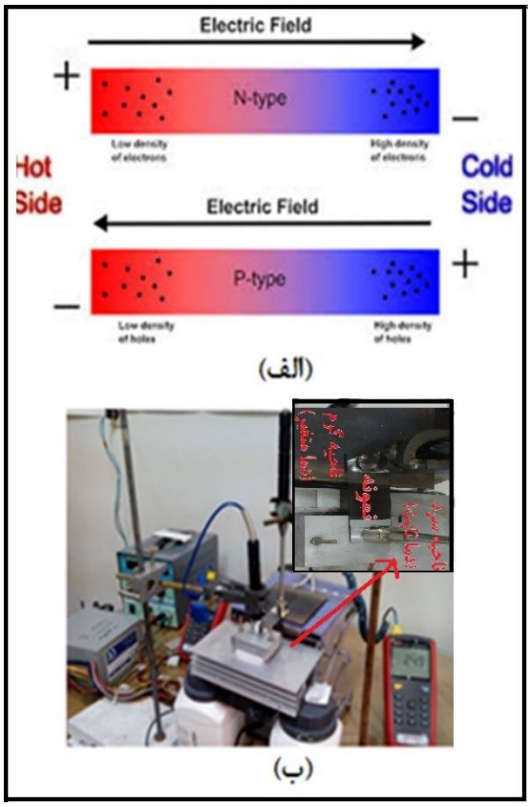
برای اندازه گیری خواص ترموالکتریک نمونه‌های مورد مطالعه، به‌روش استاندارد اندازه‌گیری ضریب سیبک،

[1] Field Emission Scanning Electron Microscope
[2] Seebeck effect
[3] Seebeck coefficient

یک طرف نمونه لایهٔ نازک با یک گرماده الکتریکی صفحه‌ای با توان ۳۰۰ وات داغ شد و طرف دیگر نمونه نیز توسط یک مبرد ترموالکتریکی (به‌عنوان ناحیهٔ سرد) در دمای ثابت، سرد نگه داشته شد. برای انجام آزمایش، با ثابت نگه داشتن طرف سرد، طرف دیگر نمونه به‌تدریج به‌وسیلهٔ گرماده الکتریکی داغ شده و دو دماسنج که در هر دو طرف سرد و داغ نمونه نصب شده بود، دمای طرف داغ و سرد اندازه‌گیری شده و هم‌زمان نیز اختلاف پتانسیل حاصل بین دو ناحیه توسط ولت‌متر اندازه‌گیری شد. بر اساس این آزمایش، ولتاژ ترموالکتریک ثبت شده برحسب اختلاف دما رسم شد و با محاسبهٔ شیب نمودارها ضریب سیبک برای هر لایه محاسبه شد. علاوه‌براین، به‌این روش با رسم نمودار تغییرات دمایی ضریب سیبک علامت و نوع حامل اکثریت نیز تعیین می‌شود. شکل۳الف و ب نمایی از این سامانه و آزمایش انجام شده را نشان می‌دهد.

به‌منظور مشخصه‌یابی‌های الکتریکی صورت گرفته شامل تعیین میزان تراکم و نوع حامل‌ها و نیز اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی لایه‌های سولفوریزه، ابتدا نمونه‌های سنتز شده در بخش قبل به اندازه‌های کوچکتر در ابعاد حدود ۱cm×۱cm برش داده شدند. سپس چهار رشته سیم مسی به‌کمک چسب نقره به چهار گوشه این نمونه‌ها متصل شدند و سپس این نمونه‌ها در مدار ساده‌ای شامل یک منبع تغذیه، آمپرسنج و ولت سنج قرار داده شدند. با اعمال جریان به دو سر نمونه و ملاحظه اختلاف پتانسیل دو سر مقابل آن و با تکرار این اندازه‌گیری برای حالت‌های مشابه در گوشه‌های نمونه، در نهایت چهار سری داده مربوط به جریان و اختلاف پتانسیل ثبت شد. سپس با بهره‌گیری از رابطهٔ٤ مقاومت سطحی لایه‌ها محاسبه گردید [۱۱]:

$$R_s = \frac{\pi}{4\times Ln(2)}\sum_{i=1}^{4}\frac{V_i}{I_i} \qquad ٤$$



شکل۳. الف: طرح‌واره‌ای از فرآیند گرادیان‌های دمایی و میدان الکتریکی و ب: تصویری از آزمایش اثر سیبک (تصویر ضمیمه نمای نزدیکتری از نحوهٔ قرارگیری پروپ‌ها روی سطح لایه نازک نشان می‌دهد).

مقدار مقاومت ویژهٔ لایه‌ها نیز با استفاده از رابطهٔ٤ و با معلوم بودن ضخامت نمونه به‌دست آمد [۱۱]:

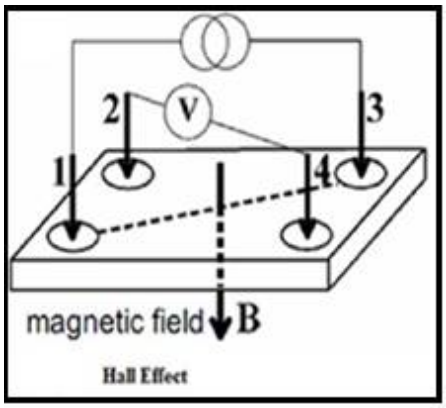
$$\rho = R_s d \qquad ٥$$

برای به‌دست آوردن نوع و تراکم حامل‌ها از روش وندرپاو[1] [۱۲] که از اتصالات در نقاط گوشه‌ای نمونه بهره گرفته می‌شود، استفاده شد. شکل٤ طرح‌واره‌ای از این سامانه را نشان می‌دهد. در این روش، نمونه در یک میدان مغناطیسی ثابت که عمود بر سطح زیرلایه است قرار داده می شود. در حضور میدان مغناطیسی، با اعمال جریان به دو سر نمونه در راستای قطر نمونه، از دو سر پایانه‌های قطری دیگر مقدار و علامت ولتاژ هال به‌دست می‌آید. با معلوم بودن شدت میدان مغناطیسی

[1] Van der pauw

(B) و جریان الکتریکی (I) می‌توان نوع قطبش بین پایانه‌ها و مقدار ولتاژ هال را اندازه‌گیری و با جایگزینی در رابطهٔ٦ تراکم حامل‌های اکثریت نمونه را به‌دست آورد:

$$N_e = \frac{IB}{qdV_H} \qquad ٦$$



شکل٤. طرح‌واره‌ای از آزمایش اثر هال.

ضخامت لایه‌های نازک مورد مطالعه با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک[1] تعیین شدند. برای استفاده از این دستگاه در هر مرحله لایه‌نشانی به‌روش اسپری پایرولیزیز و فرآیند سولفوردهی، یکی از زیرلایه‌ها (شیشه) قبل از قرارگیری بر روی صفحه داغ در دستگاه اسپری ابتدا حدود یک چهارم سطح آن با ورقهٔ نازک آلومینیم ماسک گذاری شد. بنابراین پس از عملیات سولفوردهی با برداشتن این ورقهٔ نازک سطح نمونه شامل قسمت لایه‌نشانی شده و زیرلایه با یک پله تیز در سطح مشترک آنهاست (شکل۵الف). پس از آماده سازی نمونه‌ها به‌روش فوق و تنظیم دستگاه سورترونیک، با قرار دادن پروب بر روی زیرلایه در نزدیکی پله و تنظیمات سیستم اندازه‌گیری، نوک پروب به‌صورت تماسی از سطح زیرلایه شروع به حرکت کرده و در پله تیز که مرز بین زیرلایه و لایه است اختلاف ارتفاع را اندازه‌گیری و سپس بر روی سطح لایه حرکت می‌کند. با استفاده از نرم افزار دستگاه، داده‌های حاصل از این اندازه‌گیری سطحی آنالیز می‌شود که می‌توان با استفاده از پروفایل نمودار مربوطه، ضخامت لایه را با دقت ۲۰nm تعیین نمود. شکل۵ (ب) دستگاه اندازه‌گیری سطحی سورترونیک در دانشگاه دامغان را نشان می‌دهد. داده‌های مربوط به ضخامت اندازه‌گیری با این روش نیز در جدول۲ آورده شده است.



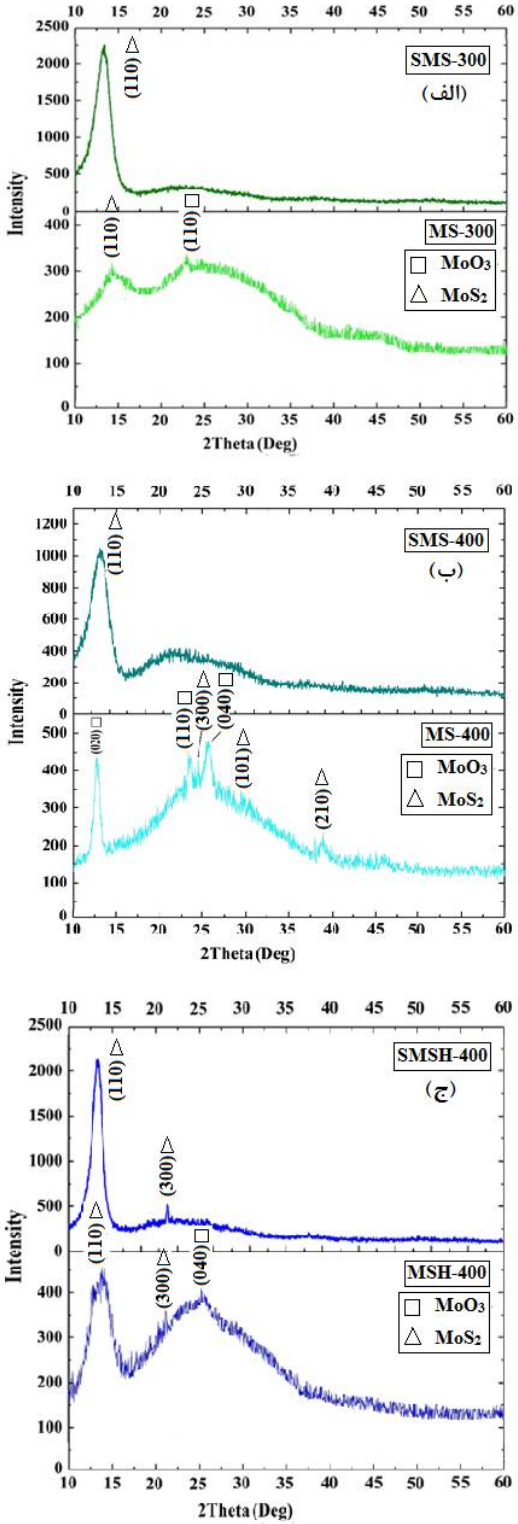
شکل۵. الف: لایهٔ آماده شده برای اندازه‌گیری ضخامت و ب: تصویری از دستگاه به‌کار گرفته شده در آزمایشگاه.

بحث و نتیجه گیری

مطالعه خواص ساختاری

شکل‌های ٦الف، ب و ج الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به لایه‌های نازک مورد مطالعه قبل و بعد از عملیات سولفوردهی را نشان می‌دهند.

[1] Surtronic surface measuring instrumen



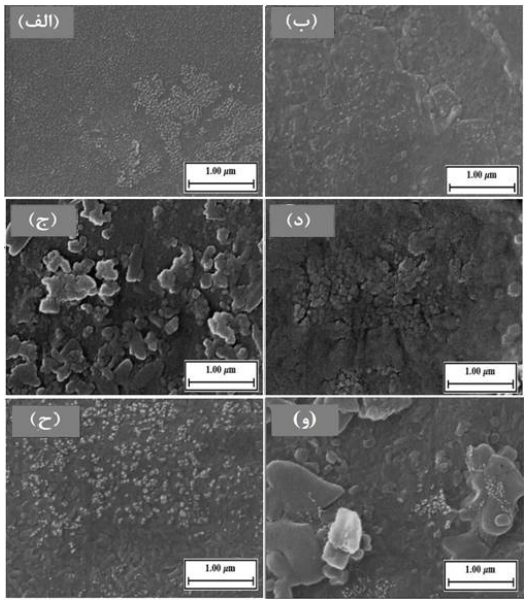
شکل٦. الگوهای XRD مربوط به لایه‌های نازک MoS_2/MoO_3 قبل و بعد از عملیات سولفوردهی.

نتایج حاصل از تحلیل الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های مورد مطالعه قبل از عملیات سولفوردهی (نمونه‌های MS-300، MS-400 و MSH-400)، حاکی از تشکیل ساختاری با دو فاز راستگوشه MoO_3 (مطابق با کارت استاندارد JCPDS شماره 075-0912) و نیز فاز شش‌گوشی MoS_2 (مطابق با کارت استاندارد JCPDS با شماره 14-0072) می‌باشد. همچنین با افزایش دمای زیرلایه از ۳۰۰ به ۴۰۰ ^{o}C، برای هر دو فاز MoO_3 و MoS_2 در قله‌های بلوری افزایشی ملاحظه شد. از طرفی نمونه MHS-400 که با اضافه شدن عامل احیاء شیمیایی هیدرازین در محلول پایه اسپری و در دمای زیر لایه ۴۰۰^{o}C لایه‌نشانی شده است، الگوی پراش تقریباً متفاوتی را با دو نمونه قبل نشان می‌دهد به‌طوریکه ساختار این نمونه حاکی از تشکیل تک فاز MoS_2 می‌باشد. پس از سولفوردهی الگوهای پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها (نمونه‌های SMS-300، SMS-400 و SMSH-400) حاکی از شکل‌گیری تک فاز MoS_2 با سمت‌گیری ترجیحی (۱۱۰) (مطابق با کارت استاندارد JCPDS با شماره 14-0072) می‌باشد. از طرفی افزایشی در شدت قله‌های مربوط به راستاهای صفحات بلوری MoS_2 در این نمونه‌ها رخ داده است و قله‌های مربوط به فاز اکسیدی از بین رفته است.

مطالعهٔ ریخت‌شناسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FESEM)

از مقایسهٔ تصاویر سطح نمونهٔ MS-300 و نمونهٔ سولفوریزه آن (نمونهٔ SMS-300) که به‌ترتیب در شکل۷ الف و ب نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود که فرآیند سولفوردهی نتوانسته است تغییر محسوسی را در سطح نمونه سولفوریزه شده ایجاد نماید و عدم یکنواختی در برخی نقاط سطح لایه بیشتر از این که متأثر از فرآیند سولفوردهی باشد، تحت تأثیر فرآیند لایه‌نشانی می‌باشد. از طرفی، برای نمونهٔ MS400 شکل۷ج که به‌وضوح سطح نامسطح جزیره‌گونه

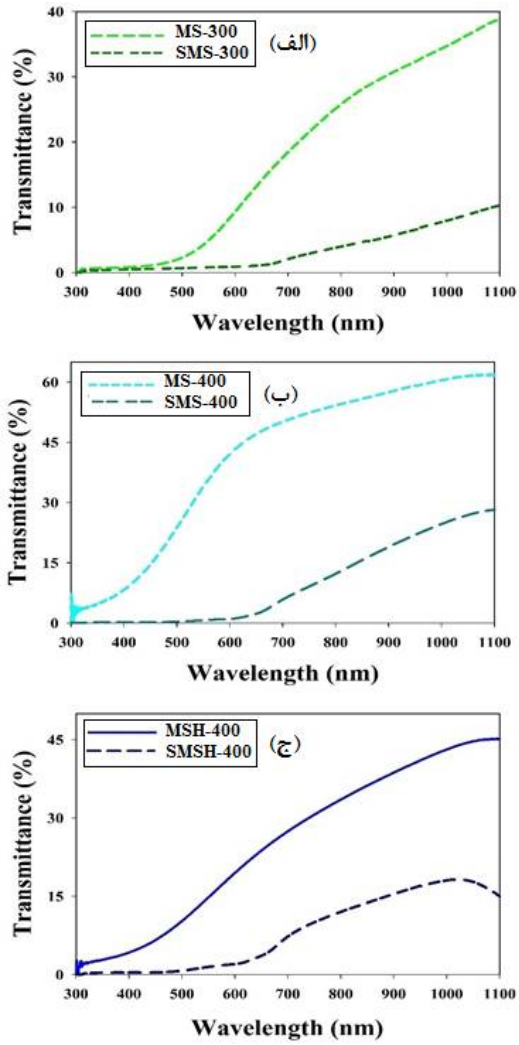
ملاحظه می‌شود، فرآیند سولفوردهی سبب شکل‌گیری ساختار سطحی با پوشش یکنواخت‌تر همراه با کاهش پراکندگی‌های جزیره‌ای شده است (شکل۷د). از طرفی تصویر سطحی نمونه MSH-400 (شکل۷ح) سطحی پوشیده شده از دانه‌هایی با ابعاد و اشکال مختلف را در قیاس با سطح تقریباً همگن نمونه بعد از سولفوردهی آن (شکل۷و) نشان می‌دهد.



شکل۷. تصاویر FESEM نمونه‌ها الف و ب MS-300 و SMS-300، ج و د نمونه‌های MS-400 و SMS-400، ح و و نمونه‌های MSH-400 و SMSH-400.

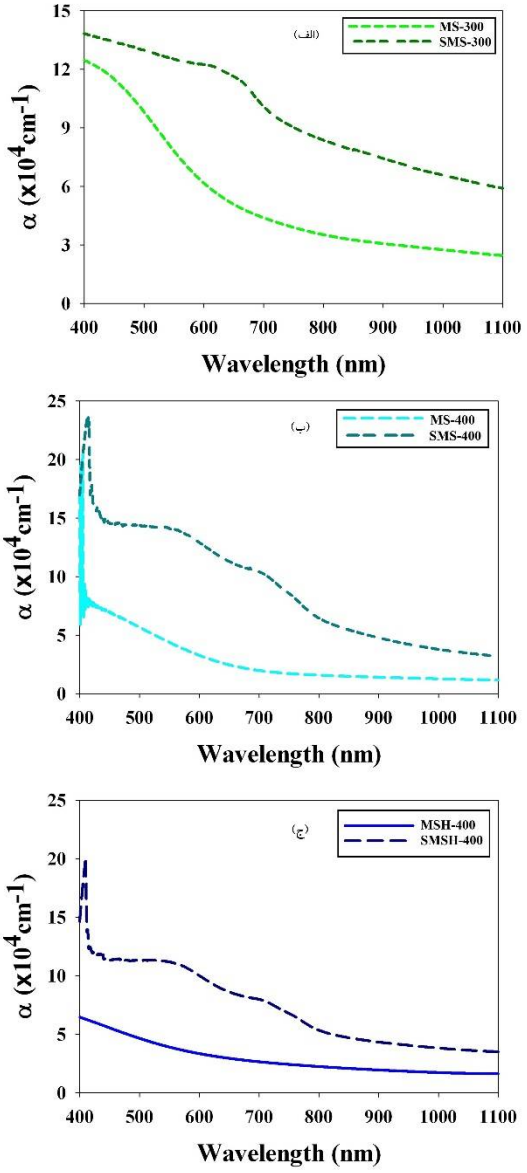
مطالعه خواص اپتیکی

شکل‌های۸الف، ب و ج مقایسه منحنی‌های عبور مربوط به لایه‌های نازک مورد مطالعه را قبل و بعد از فرآیند سولفوردهی نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود لبهٔ جذبی در نمونه‌های سولفوریزه به‌سمت طول‌موج‌های بزرگتر انتقال پیدا کرده است و کاهشی نیز در میزان عبور نور در این نمونه‌ها رخ داده است. قابل ذکر است پس از فرآیند سولفوردهی علاوه‌بر آن که افزایشی در ضخامت نمونه‌ها ملاحظه شد (جدول۲)، رنگ نمونه‌ها نیز از قهوه‌ای به‌سمت مشکی متمایل شد و این عوامل نقش به‌سزایی را در کاهش میزان عبور داشته‌اند.



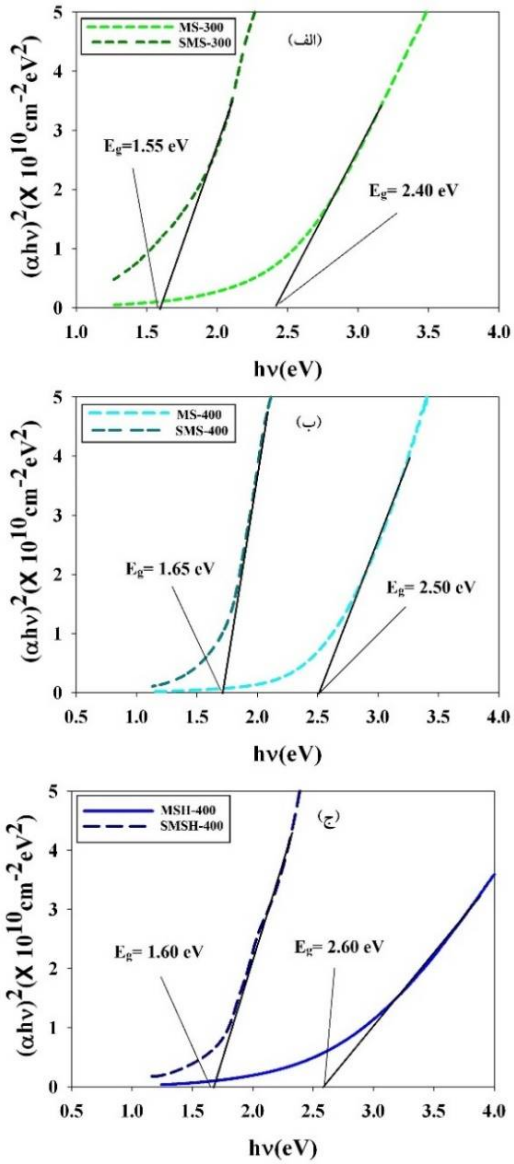
شکل۸. منحنی‌های عبور لایه‌های نازک MoS_2/MoO_3 قبل و بعد از فرآیند سولفوردهی.

شکل‌های۹الف، ب و ج مقایسهٔ منحنی‌های ضریب جذب مربوط به لایه‌های نازک MoS_2/MoO_3 را قبل و بعد از فرآیند سولفوردهی نشان می‌دهند. همه نمونه‌ها از ضریب جذبی در حدود $10^4\ cm^{-1}$ برخوردار می‌باشند. همچنین نتایج حاکی از افزایش میزان ضریب جذب نمونه‌های سولفوریزه شده در تمامی گسترهٔ طول موج‌های مرئی و فروسرخ می‌باشد.



شکل۹. منحنی‌های ضریب جذب لایه‌های نازک MoS_2/MoO_3 قبل و بعد از فرآیند سولفوردهی.

شکل‌های۱۰الف، ب و ج نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ جهت تعیین مقادیر انرژی گاف نواری مستقیم برای نمونه‌های مورد مطالعه قبل و بعد از فرآیند سولفوردهی نشان می‌دهند. قابل ذکر است که وجود گاف نواری مستقیم برای نمونه‌های مورد مطالعه با ضخامت‌هایی در حدود ۵۰۰ نانومتر، علاوه بر ارزیابی صورت گرفته در راستای امکان برازش خطی در انرژی‌های بالا برای نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $(h\nu)$، در توافق با گزارشات ارائه شده برای لایه‌های نازک MoS_2 با ضخامت یک میکرومتر (به‌ترتیب با گاف نواری مستقیم ۱٫۷۹ eV و ۱٫۷۸ eV) [۱۳و۱٤] و نیز لایهٔنازک MoS_2 با ضخامت ۵٤۰ نانومتر و گاف نواری مستقیم ۱٫۸۰ eV می‌باشد [۱۵].



شکل۱۰. منحنی گاف نواری مستقیم لایه‌های نازک MoS_2/MoO_3 قبل و بعد از فرآیند سولفوردهی.

مطابق شکل۱۰ نتایج حاصل از فرآیند سولفوردهی حاکی از کاهش چشمگیری در مقادیر انرژی گاف نواری به‌دلیل تغییر در ساختار بلوری و تک فاز تشکیل شده می‌باشد. در واقع نگاهی اجمالی به‌شکل۱۰ نشان

می‌دهد که در تمام نمونه‌های سولفوریزه نشده که از ساختار بلوری با فاز ترکیبی MoS_2/MoO_3 برخوردارند، مقادیر انرژی گاف نواری در محدوده ۲٫٤ تا ۲٫٦ eV می‌باشد که بعد از فرآیند سولفوردهی آنها به‌دلیل تغییر ساختار بلوری و تشکیل تک فاز MoS_2، مقادیر گاف نواری آنها نیز کاهش چشمگیری را (در محدودهٔ ۱٫۵۵ تا ۱٫٦۵ eV)، نشان دادند که در توافق با گزارشات قبلی برای این لایه نازک می‌باشد [۱٦و۱۷].

مطالعهٔ خواص الکتریکی

نتایج مربوط به اندازه‌گیری و محاسبات مربوط به تعیین مقاومت ویژه و تراکم حاملی نمونه‌های سولفوریزه شده در جدول۲ آورد شده است. با توجه به این نتایج می‌توان دریافت که با افزایش دمای زیرلایه از ۳۰۰ به ^{o}C ٤۰۰ همراه با فرآیند سولفوردهی آنها: ابتدا تراکم حفره‌ها از حدود $۵٫۵۰\times۱۰^{۱٤}cm^{-۳}$ برای نمونه SMS-300 به مقدار $۲٫۸۲\times۱۰^{۱۵}\ cm^{-۳}$ در نمونه SMS-400 افزایش و سپس به مقدار $۱٫٦۷\times۱۰^{۱٤}cm^{-۳}$ در نمونه SMSH-400 کاهش یافته است. جایگزینی عنصر گوگرد به‌جای اکسیژن ممکن است سبب ایجاد حامل بار اضافی شده باشد و بنابراین تراکم حفره‌ها افزایش یافته است. برای نمونه SMSH-400 کاهش در تراکم حامل‌ها ممکن است متأثر از حضور هم‌زمان عامل احیاء هیدرازین و سولفور در نمونه و ایجاد بی‌نظمی در شبکه MoS_2 باشد. این بی‌نظمی ممکن است منجر به پراکندگی حاملی گردد که در پی آن تحرک حامل‌ها را کاهش و مقاومت ویژه را افزایش دهد، که این امر در توافق با داده‌های آزمایشگاهی نمونه‌های مورد مطالعه در جدول۲ می‌باشد. لازم به ذکر است که مطابق داده‌های به‌دست آمده از آزمایش اثر هال، تمامی نمونه‌ها دارای رسانش نوع p هستند.

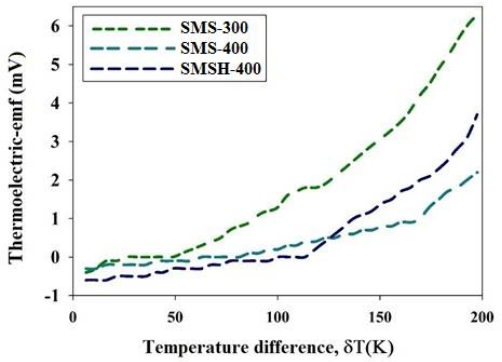
جدول۲. مقادیر تراکم حاملی ($cm^{-۳}$)، مقاومت‌ویژه و ضخامت ($\sim\pm$ ۲۰ nm) لایه‌های نازک MoS_2

نمونه	ضخامت (nm)	مقاومت ویژه (Ω.cm)	تراکم حاملی (cm^{-3})
SMS-300	۳۸۵	۲٦٫۳۳	$۵٫۵۰\times۱۰^{۱٤}$
SMS-400	٤٤۰	۸۲٫۵	$۲٫۸۲\times۱۰^{۱۵}$
SMSH-400	٤۷۵	۹٤٫۱	$۱٫٦۷\times۱۰^{۱٤}$

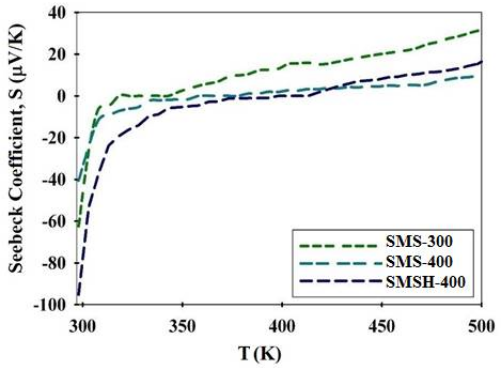
مطالعهٔ خواص ترموالکتریکی

خواص ترموالکتریکی لایه‌های نازک سولفوریزه شده با انجام آزمایش اثر سیبک صورت پذیرفت. روند انجام آزمایش بدین صورت بود که با ثابت نگه داشتن طرف سرد، طرف دیگر نمونه به‌تدریج به‌وسیلهٔ گرماده الکتریکی داغ شده و دمای طرف داغ و سرد اندازه‌گیری شده و همزمان نیز اختلاف پتانسیل حاصل بین دو ناحیه توسط ولت متر اندازه‌گیری و ولتاژ ترموالکتریک ثبت شده برحسب اختلاف دما رسم شد. همانگونه که در شکل۱۱ ملاحظه می‌شود، با افزایش اختلاف دمای اعمالی از حدود ۱۰ کلوین تا ۲۰۰ کلوین با گام دمایی ۵ کلوین، مشخصه ترموالکتریک و یا به‌عبارتی اختلاف پتانسیل ناشی از گرادیان دمایی روندی افزایشی را بویژه در اختلاف دماهای بالا در تمامی نمونه‌ها نشان داد. چنانچه پیداست، در نمونه SMS-300 روند افزایش خاصیت ترموالکتریکی با شیب تندتری در مقایسه با دو نمونهٔ دیگر صورت گرفته است که این امر می‌تواند به‌دلیل مقاومت ویژه پایین‌تر آن باشد. مطابق رابطهٔ۳ با محاسبه ضریب سیبک برای داده‌های مربوط به نمودار۱۱، نمودار تغییرات ضریب سیبک هر یک از آنها برحسب دمای اعمالی مطابق شکل۱۲ رسم گردید. همانگونه که ملاحظه می‌شود روند تغییرات ضریب سیبک در دماهای پایین تقریباً غیر خطی است و در ناحیهٔ دمایی بالاتر از ۳۳۰ کلوین رفتاری خطی را نشان می‌دهد. رفتار غیرخطی در دماهای پایین به

برهم‌کنش‌های الکترون–فونون و فونون–فونون نسبت داده شده است [۱۸]. با توجه به داده‌های شکل۱۲ بیشترین مقدار ضریب سیبک در این تحقیق در دمای ۵۰۰ کلوین، در حدود ۳۰ μV/K برای نمونه SMS-300 به‌دست آمد.



شکل۱۱. منحنی ترموالکتریک برحسب اختلاف دمای اعمالی برای لایه‌های نازک سولفوریزه شده.



شکل۱۲. منحنی ضریب سیبک برحسب دما برای لایه‌های نازک سولفوریزه شده.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق تأثیر دمای زیرلایه و فرآیند سولفوردهی در حضور گازهای آرگون و هیدروژن بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک ترکیبی تری‌اکسید مولیبدنیوم–دی‌سولفید مولیبدنیوم تهیه شده با روش اسپری پایرولیزیز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از تحلیل الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های مورد مطالعهٔ قبل از عملیات سولفوردهی حاکی از تشکیل ساختاری با دو فاز راستگوشه MoO_3 و نیز فاز شش‌گوشی MoS_2 بود. پس از فرآیند سولفوردهی در حضور گازهای Ar/H_2 افزایشی در شدت قله‌های مربوط به راستاهای صفحات بلوری MoS_2 ظاهر شد و قله‌های مربوط به فاز از بین رفت. خواص اپتیکی نمونه‌های مورد مطالعه نشان داد که پس از فرآیند سولفوردهی میزان عبور نمونه‌ها در ناحیهٔ مرئی کاهش و میزان ضریب جذب آنها افزایش قابل ملاحظه‌ای را دارند. از طرفی بعد از فرآیند سولفوردهی به‌دلیل تغییر ساختار بلوری و تشکیل تک فاز MoS_2، انرژی گاف نواری کاهش چشمگیری از مقدار متوسطی در حدود ۲٫۶۰ eV به مقدار ۱٫۵۵ eV را نشان دادند. بررسی خواص الکتریکی لایه‌های نازک MoS_2 نشان‌دهنده تراکم حامل از مرتبه 10^{14} cm^{-3} و نیز نوع رسانش p بود. مطالعهٔ خواص ترموالکتریکی نیز با توجه به روند مثبت تغییرات ضریب سیبک مؤید نوع رسانش p در آنها بود.

مرجع‌ها

[1] S. Balakumar, R. Ajay Rakkesh, A.K. Prasad, S. Dash, A.K. Tyagi, Nanoplatelet structures of MoO_3 for H_2 gas sensors, *IEEE* ***978*** (2011) 514-517.

[2] M. Bernardi, M. Palummo, J.C. Grossman, Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials, *Nano Letters* ***13*** (2013) 3664-3670.

[3] H.M. Martinez, J. Torres, L.D. López-Carreño, M.E. Rodríguez-Garcia, The Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of MoO_3 Nano-crystals Prepared Using Spray Pyrolysis, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* ***26*** (2013) 2485-2488.

[4] M.B. Rahmani, S.H. Keshmiri, J. Yu, A.Z. Sadek, L. Al-Mashat, A. Moafi, K. Latham, Y.X. Li ,W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Gas sensing properties of thermally evaporated

lamellar MoO_3, *Sensors and Actuators B* ***145*** (2010) 13–19.

[5] S.B. Patil, S.R. Mane, V.R. Patil, R.R. Kharade, P.N. Bhosale, Chemo synthesis and characterization of electrochromic vanadium doped molybdenum oxide thin films, *Applied Science Research* ***3*** *3* (2011) 481-491.

[6] K.L. Choy, Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science* ***48*** (2003) 57–170.

[7] P. Roy, S.K. Srivastava, Chemical bath deposition of MoS_2 thin film using ammonium tetra thimolybdate as a single source for molybdenum and Sulphur, *Thin Solid Films* ***496*** (2006) 293 –298.

[8] A.R. Lansdown, *Molybdenum disulphide lubrication*, Elsevier Science, (1999).

[9] T. Hao, controllable growth of monolayer molybdenum disulphide, 2d hybrid nano materials, National University of Singapore, (2014).

[10] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semi-conductors*, Plenum, London, (1974).

[11] F.M. Smits, Measurement of Sheet Resistivity with the Four-Point Probe, *Bell System Technical Journal* **37** (1958) 711-718.

[12] L.J. Van der Pauw, A method of measuring specific 9qu resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Research Reports* ***13*** (1958) 1-9.

[13] S.C. Ray, Structure and optical properties of molybdenum disulphide (MoS_2) thin film deposited by the dip technique, *Journal of Materials Science Letters* **19** (2000) 803– 804.

[14] E.A. Ponomarev, M. Neumann-Spallart, G. Hodes, C. Lévy-Clément, Electro-chemical deposition of MoS_2 thin films by reduction of tetrathiomolybdate, *Thin Solid Films* **280** (1996) 86-89.

[15] A. Abinaya, B.G. Jeyaprakash, characterization of spray deposited nano structured MoS_2 thin films, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* **5** 4 (2014) 464-469.

[16] R.S. Patil, Electro synthesis of the Molybdenum disulphide Thin Films and Characterization, *Thin Solid Films* ***340*** (1999) 11-12.

[17] S.D. Sartale, C.D. Lokhande, Studies on large area (~50 cm^2) MoS_2 thin films deposited using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Materials Chemistry and Physics* ***71*** (2001) 94–97.

[18] M.M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooh-Saremi, Fe-doped SnO_2 transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties, *Solid State Science* ***11*** (2009) 233-239.

Synthesis of MoS_2/MoO_3 compound thin films using spray pyrolysis technique and investigation on annealing treatment effect on their physical properties

Mehdi Adelifard*, Mostafa Jahandoost

Faculty of physics, University of Damghan, Damghan, Iran

Received: 22.11.2016 Final revised: 14.06.2017 Accepted: 21.06.2017

Abstract

In this research the effect of substrate temperature and also annealing treatment at sulfur atmosphere on structural, surface morphological, optical, electrical and thermoelectrical properties of molybdenum trioxide/molybdenum disulfide (MoS_2/MoO_3) compound thin films were studied. The XRD patterns analysis indicated the formation of crystallite structure with two MoO_3 orthorhombic and MoS_2 hexagonal phases. After sulfurization process, the peaks of oxide phase disappeared and MoS_2 single phase structure formed. FESEM images indicated surfaces that was coated uniformly with spherical shaped particles. All samples had an absorption coefficient about 10^4 cm^{-1} and their band gap energy after sulfurization significantly reduces in average from 2.5 to 1.65 eV. Hall effect data showed that MoS_2 thin films had a hole conduction type (in agreement to trend of variation of Seebeck coefficient) and also hole density in order of 10^{15} cm^{-3}.

Keywords: Molybdenum trioxide; Molybdenum disulfide; Spray pyrolysis; Thin film; Structural properties, Optical properties; Electrical properties;

*Corresponding Author: adelifard@du.ac.ir