

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δισδιάστατου MoS_2
με χημική εναπόθεση ατμών

Διπλωματική εργασία για το Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
“Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις”

Μαρία Καινουργιάκη

Επιβλέπων: καθ. Δημήτριος Τσουκαλάς

Αθήνα, 5 Νοεμβρίου 2020

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δισδιάστατου MoS_2
με χημική εναπόθεση ατμών

Διπλωματική εργασία για το Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
“Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις”

Μαρία Καινουργιάκη

Επιβλέπων: καθ. Δημήτριος Τσουκαλάς

Επιτροπή:

.....
Καθ. Δημήτριος Τσουκαλάς

Καθ. Ιωάννης Ράπτης

Καθ. Λεωνίδας Τσέτσερης

Αθήνα, 5 Νοεμβρίου 2020

.....
Μαρία Μ. Καιουργιάκη

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Ε.Μ.Π.

Copyright ©Μαρία Μ. Καιουργιάκη, 2018. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, η αποθήκευση και διανομή για κάποιον σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτριο Τσουκαλά για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας, καθώς και όλα τα μέλη της ομάδας του Εργαστηρίου Προηγμένων Υλικών και Μικρο-Νανοδιατάξεων της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. του Ε.Μ.Π. για τη βοήθειά τους. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον ερευνητή Μενέλαο Χαράλαμπο Τσιγκουράκο για την καθοδήγηση, την πολύτιμη βοήθεια και τη υπομονή του σε κάθε στάδιο της εργασίας, εργαστηριακό και συγγραφικό. Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά και τους φίλους μου για όλη τη στήριξή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολοένα αυξανόμενη ανάγκη για την περαιτέρω σμίκρυνση των διαστάσεων των ηλεκτρονικών διατάξεων από τη μικρο- στην νανο-κλίμακα καθώς και την ταυτόχρονη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους, οδήγησε στην ανάπτυξη καινούργιων νανοϋλικών. Τα δισδιάστατα (2D) υλικά είναι κρυσταλλικά υλικά τα οποία αποτελούνται από ένα με δύο μονοατομικά στρώματα. Τα διχαλκογενή μέταλλα μετάπτωσης δύο διαστάσεων και συγκεκριμένα το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου (MoS_2) έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες (ημιαγώγιμη ηλεκτρική συμπεριφορά, φωταύγεια κ.α.) ιδανικές για χρήση σε νέες ηλεκτρονικές διατάξεις.

Στην παρούσα εργασία γίνεται απόπειρα εύρεσης των βέλτιστων συνθηκών για τη σύνθεση μονοστρωματικού MoS_2 με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών. Μετά τη σύνθεσή τους τα δείγματα χαρακτηρίζονται δομικά και μορφολογικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, μικροσκοπία ατομικής δύναμης και φασματοσκοπία Raman. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ηλεκτρικός χαρακτηρισμός με τη μέθοδο δύο ηλεκτροδίων, ώστε να διαπιστωθεί η ημιαγώγιμη συμπεριφορά και ο τρόπος αγωγιμότητας.

Λέξεις κλειδιά: διθειούχο μολυβδαίνιο, διδιάστατα υλικά, χημική εναπόθεση ατμών, φάσμα Raman, μικροσκοπία ατομικής δύναμης, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

ABSTRACT

The growing need to further reduce the dimensions of electronic devices from micro- to nanoscale as well as the simultaneous optimization of their properties, led to the development of new nanomaterials. Two-dimensional (2D) materials are crystalline materials which consist of one to two monoatomic layers. Two-dimensional transition metal dichalcogenides, in particular molybdenum disulfide (MoS_2), have interesting properties (semiconducting behavior, luminosity, etc.) ideal for use in new electronic devices.

In the present work, an attempt is made to find the optimal conditions for the synthesis of monolayer MoS_2 with chemical vapor deposition. After synthesis, the samples are characterized structurally and morphologically by scanning electron microscopy, atomic force microscopy and Raman spectroscopy. Then a two probe electrical characterization is performed, in order to determine the semiconducting behavior and the conduction mechanisms.

Keywords: Molybdenum disulfide, two-dimensional materials, chemical vapor deposition, Raman spectra, monolayer, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, electrical characterization

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	3
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.1 TMDs	7
1.2 Διθειούχο Μολυβδαίνιο	8
1.2.1 Θείο	8
1.2.2 Μολυβδαίνιο	8
1.2.3 Ιδιότητες του 2D MoS ₂	9
1.2.4 Μέθοδοι σύνθεσης του MoS ₂	12
2 ΣΥΝΘΕΣΗ MoS₂ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ	13
2.1 Πειραματική διάταξη	13
2.1.1 Προετοιμασία αντιδρώντων	14
2.1.2 Προετοιμασία Υποστρώματος	15
2.1.3 Προετοιμασία της διάταξης	16
2.1.4 Διαδικασία θέρμανσης	17
2.1.5 Στάδια ψύξης	17
2.1.6 Διατάξεις πρόδρομων υλικών και υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης	17
2.2 Αποτελέσματα	19
2.2.1 Ποσότητες αντιδρώντων	21
Σταθερή ποσότητα MoO ₃	21
Σταθερή ποσότητα θείου	22
Διάλυμα Na ₂ MoO ₄ ·H ₂ O	22
2.2.2 Θερμοκρασία, χρόνος εναπόθεσης και ροή φέροντος αερίου	24
2.2.3 Θέσεις αντιδρώντων και υποστρωμάτων	25
2.2.4 Διάμετρος σωλήνα της διεργασίας	26
2.2.5 Χρονισμός εξάτμισης θείου	26
3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΩΝ MoS₂	29
3.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	29
3.2 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης	38
3.3 Φασματοσκοπία Raman	42
3.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός	44
3.4.1 Εισαγωγή	44

	5
Σχηματισμός ηλεκτροδίων	44
3.4.2 I-V μετρήσεις σε δομές MoS ₂	44
Υπολογισμός ειδικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης	46
3.4.3 Αποτελέσματα	48
4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	53
4.1 Συμπεράσματα	53
4.2 Προοπτικές	54
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	55

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εφεύρεση του πρώτου transistor ακολουθήθηκε από μια συνεχή προσπάθεια μείωσης των διαστάσεων των ηλεκτρονικών διατάξεων με στόχο τη μείωση του κόστους και της κατανάλωσης ισχύος καθώς και τη βελτίωση της ταχύτητας και της απόδοσής τους. Μετά από αρκετές τεχνολογικές γενιές, κάθε μια από τις οποίες χαρακτηρίζεται από το ελάχιστο μήκος καναλιού που μπορεί να κατασκευαστεί, οι τεχνολογίες κατασκευής ηλεκτρονικών στοιχείων φτάνουν στα όρια των επιτρεπτών διαστάσεων. Ο υψηλότερος βαθμός σμίκρυνσης στην κάθετη διάσταση επιτυγχάνεται με χρήση υλικών τα οποία εμφανίζουν επιθυμητές ιδιότητες όταν σχηματίζουν δομές μοριακού πάχους, δηλαδή στη δισδιάστατη (2D) μορφή τους.

Τα δισδιάστατα υλικά παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και μπορούν να αξιοποιηθούν σε πολλούς διαφορετικούς τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. Εφαρμογές διαφορετικών υλικών έχουν μελετηθεί και εξακολουθούν να εξελίσσονται στους κλάδους της ηλεκτρονικής και οπτοηλεκτρονικής [1], των αισθητήρων [2], στη τεχνολογία των φωτοβολταϊκών [3]. Επίσης ορισμένα νιτρίδια, καρβίδια και καρβονιτρίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου απαιτείται θωράκιση από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία [4], ενώ δισδιάστατα υλικά με νανοπόρους φαίνεται να είναι αποτελεσματικά για καθαρισμό (purification) νερού [5].

Οι βασικοί τύποι υλικών δύο διαστάσεων είναι:

1. Υλικά που αποτελούνται από ένα μόνο στοιχείο, όπως το γραφένιο και ο black phosphorus (BP)
2. Διχαλκογενή μέταλλα μετάβασης (Transition Metal Dichalcogenides - TMDs)
3. Hexagonal boron nitride (h-BN)
4. Τοπολογικοί μονωτές V-VI ομάδων του περιοδικού πίνακα (Topological Insulators - TI)
5. Οξειδία και υδροξείδια μετάλλων μετάβασης
6. Νιτρίδια, καρβίδια και καρβονιτρίδια μετάλλων μετάβασης (MXenes)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα διχαλκογενή μέταλλα μετάβασης. Ένα από αυτά είναι το MoS_2 το οποίο λόγω των ημιαγωγικών ιδιοτήτων του και του μεγάλου και άμεσου ενεργειακού διακένου που εμφανίζει στη μονοστρωματική του μορφή μπορεί δυνητικά να αντικαταστήσει το πυρίτιο (Si) σε διάφορες ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Δομές διχαλκογενών μετάλλων μετάβασης με πάχος στη νανοκλίμακα έχουν χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή

transistor και φωτοκαθόδων, αισθητήρων αερίων, φωτός καθώς και βιοαισθητήρων και παρουσιάζουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

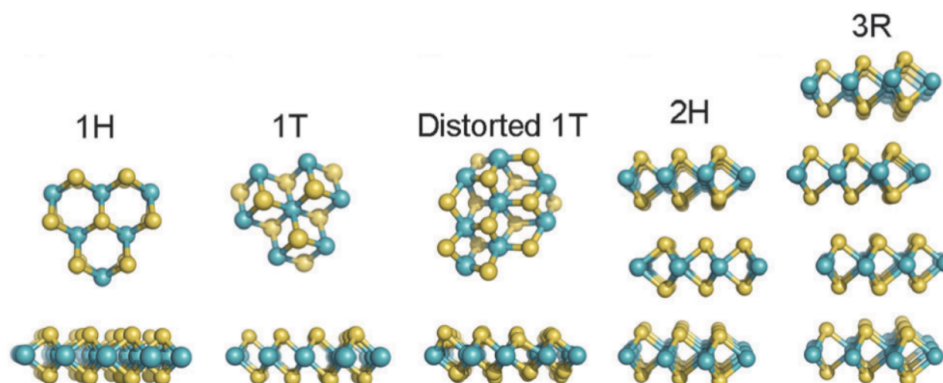
1.1 TMDs

Ο χημικός μοριακός τύπος των διχαλκογενών μετάλλων μετάβασης έχει τη μορφή MX_2 , όπου M στοιχείο το οποίο ανήκει στην IVB ή την VIB ομάδα του περιοδικού πίνακα (Π.Π.) και είναι ένα μέταλλο μετάβασης, συνήθως μολυβδαίνιο (Mo) η βολφράμιο (W), και X στοιχείο της ομάδας των χαλκογόνων (VIB ομάδα του Π.Π.), συνήθως θείο (S) η σελήνιο (Se). Οι κρύσταλλοι που σχηματίζουν τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των μορίων μιας στοιβάδας και ασθενείς van der Waals δεσμούς ανάμεσα σε διαφορετικές στοιβάδες.

Διακρίνουμε πέντε διαφορετικές μορφές των TMDs κρυστάλλων, οι οποίες σχετίζονται με τον τρόπο με τον οποίο στοιβάζονται τα μονοατομικά στρώματα και παρουσιάζονται στο σχήμα 1.1:

1. 1T
2. 2H
3. 1H
4. Distorted 1T
5. 3R

με τις 1T και 2H να είναι οι πιο συνηθισμένες.



Σχήμα 1.1: Οι διαφορετικές μορφές των TMD κρυστάλλων με γαλάζιο αναπαρίστανται τα άτομα μετάλλου και με κίτρινο τα άτομα χαλκογόνου. [6]

1.2 Διθειούχο Μολυβδαίνιο

Ο μολυβδαινίτης, MoS_2 , είναι το συνηθέστερο ορυκτό του μολυβδαινίου. Αποτελεί σταθερή ένωση τετρασθενούς Mo με S.

1.2.1 Θείο

Το θείο, ${}_{16}\text{S}$, ανήκει στην ομάδα VIA του Π.Π., ομάδα των χαλκογόνων. Είναι τυπικό ηλεκτραρνητικό αμέταλλο στοιχείο με 6 ηλεκτρόνια σθένους ($[\text{Ne}]3s^23p^4$) και τάση να προσλαμβάνει 2 επιπλέον ώστε να συμπληρώνει την εξωτερική του στιβάδα. Ενώσεις με μέταλλα οδηγούν στη δημιουργία των αντίστοιχων σουλφιδίων. Σε συνήθεις συνθήκες το θείο είναι στερεό κίτρινου χρώματος αδιάλυτο στο νερό, λίγο διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, πολύ στον διθειάνθρακα, με χαρακτηριστική ασθενή οσμή και κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το σημείο τήξης του είναι οι $115.21\text{ }^\circ\text{C}$ (338.36 K) και το σημείο ζέσεως οι $444.6\text{ }^\circ\text{C}$ (717.75 K). Προϊόν της θέρμανσής του στο σημείο τήξης είναι κίτρινο λεπτόρευστο υγρό, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, πέραν των $160\text{ }^\circ\text{C}$ (433.15 K) οδηγεί στη μετατροπή του σε παχύρευστο υγρό με βαθύ κόκκινο χρώμα.

Σε όλες τις στερεές του αλλοτροπικές μορφές το θείο έχει χημικό μοριακό τύπο S_8 . Στην αέρια μορφή εμφανίζονται μόρια S_6 , S_4 και S_2 , ενώ οι ατμοί θείου σε θερμοκρασία άνω των $750\text{ }^\circ\text{C}$ αποτελούνται αποκλειστικά από μόρια S_2 . [7, 51]

1.2.2 Μολυβδαίνιο

Το μολυβδαίνιο, ${}_{42}\text{Mo}$, είναι στοιχείο της VIB ομάδας του Π.Π. Είναι μέταλλο και έχει 6 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα ($[\text{Kr}]4d^55s^1$).

Το τριοξείδιο του μολυβδαινίου, MoO_3 , είναι σκόνη λευκού χρώματος, ελάχιστα διαλυτή στο νερό και τα οξέα, με σημείο τήξης στους $795.2\text{ }^\circ\text{C}/802\text{ }^\circ\text{C}$ (1068.35 K) και σημείο βρασμού $1155\text{ }^\circ\text{C}$ (1428 K). Σε θερμοκρασία $700\text{ }^\circ\text{C}$ και συνήθεις συνθήκες πίεσης το υλικό εξαχνώνεται.

Το Na_2MoO_4 είναι σκόνη λευκού χρώματος με διαλυτότητα στο νερό 0.84 g/mL (στους $100\text{ }^\circ\text{C}$) και σημείο τήξης $687\text{ }^\circ\text{C}$. [8]

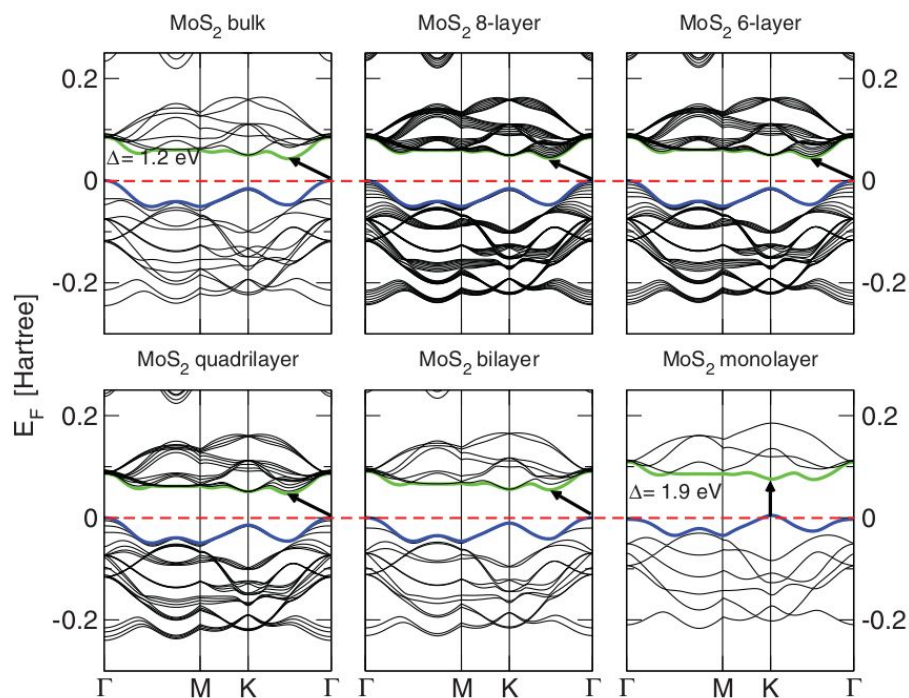
1.2.3 Ιδιότητες του 2D MoS₂

Τα TMDs χαρακτηρίζονται από μεταβολές στις ιδιότητές τους κατά τη μείωση του αριθμού των στρωμάτων από τα οποία αποτελούνται, λόγω κβαντικού περιορισμού των ηλεκτρονίων και απουσίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών layers. Αποτέλεσμα αυτού είναι, bulk κομμάτια υλικού να συμπεριφέρονται διαφορετικά από κρυστάλλους που αποτελούνται από μόνο ένα ή λίγα στρώματα.

Κάθε layer MoS₂ αποτελείται από ένα επίπεδο ατόμων Mo το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο επίπεδα S, και έχει πάχος $\sim 6.5 \text{ \AA} = 0.65 \text{ nm}$. Η πιο συνηθισμένη, και θερμοδυναμικά σταθερότερη, κρυσταλλική δομή στην οποία εμφανίζεται το MoS₂ είναι η ημιαγώγιμη 2H (Σχήμα 1.1).

Στην τρισδιάστατη μορφή του το MoS₂ έχει έμμεσο ενεργειακό διάκενο 1.2 eV, ενώ στη μονοστρωματική του μορφή το ενεργειακό διάκενο μεταπίπτει σε άμεσο $\sim 1.9 \text{ eV}$ [9].

Το άμεσο ενεργειακό διάκενο (1.9 eV) του δισδιάστατου MoS₂ το καθιστά ιδανικό για την κατασκευή transistor πολύ μικρού μεγέθους, με υψηλό λόγο $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ ($\sim 10^8$), κινητικότητα φορέων συγκρίσιμη με αυτή στα transistor πυριτίου και περιορισμό της αγωγής μέσω φαινομένου σήραγγας, το οποίο εμφανίζεται κατά τη σμίκρυνση των διαστάσεων των transistor πυριτίου [10]. Οι διατάξεις αυτές μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, πύλες NOT και NAND στοιχείο μνήμης SRAM και ring ταλαντωτής έχουν κατασκευαστεί επιτυχώς με χρήση 2D MoS₂ στο ρόλο του ημιαγωγού [1].

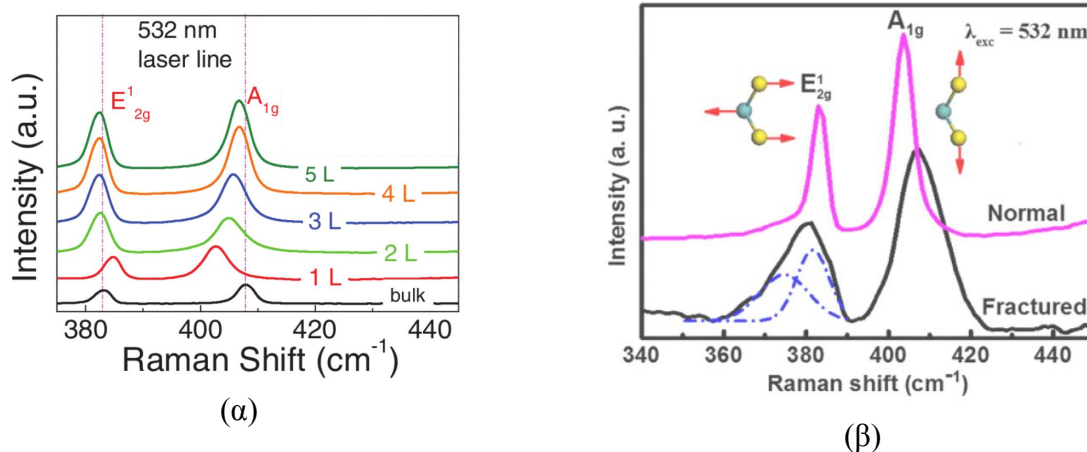


Σχήμα 1.2: Διαγράμματα ενεργειακών ζωνών του bulk MoS₂ και δομών MoS₂ 8, 6, 4, 2 και 1 στρώματος. [9]

Ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, τα λεπτά film MoS₂ είναι εύκαμπτα και ανθεκτικά με συντελεστή Young ~ 250 GPa, άρα κατάλληλα για εφαρμογές εύκαμπτων ηλεκτρονικών διατάξεων. Λεπτά film MoS₂ παρουσιάζουν, επίσης, πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες, καθώς έχει παρατηρηθεί μεταβολή της αγωγιμότητάς τους με εφαρμογή τάσης στην επιφάνειά τους. Σε αυτό το φαινόμενο στηρίζεται η κατασκευή αισθητήρων πίεσης [11]. MoS₂ δύο στρωμάτων έχει ήδη χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή αισθητήρα αφής ο οποίος παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία, ομοιομορφία και γραμμικότητα και η λειτουργία του στηρίζεται στη χρήση του υλικού ως πιεζοαντίσταση [12].

Μονοστρωματικό MoS₂ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση αερίων. Η παρουσία ορισμένων αερίων στην ατμόσφαιρα που περιβάλλει μία διάταξη ως κανάλι της οποίας χρησιμοποιείται MoS₂ ενός στρώματος προκαλεί αλλαγή των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων, οι οποίες μεταφράζονται ως μεταβολή στην αγωγιμότητα της διάταξης. Αισθητήρες αερίων που χρησιμοποιούν MoS₂ παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία, αποτελεσματική ανίχνευση, αερίων NO, NO₂ και NH₃ [13,14].

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε μια δομή, σκεδάζεται και λόγω των χαρακτηριστικών δονήσεων των μορίων της δομής με την οποία αλληλεπιδρά, η ενέργεια ενός μικρού τμήματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αλλάζει. Οι νέες, μετατοπισμένες στο φάσμα ενέργειας της ακτινοβολίας συνθέτουν το φάσμα Raman της δομής το οποίο χρησιμεύει στην αναγνώριση του είδους της. Στην περίπτωση του MoS_2 , οι δύο βασικοί τρόποι δόνησης, οι οποίοι είναι ενδεικτικοί του υλικού είναι οι E_{2g}^1 και A_{1g} . Η ακριβής συχνότητα στην οποία εμφανίζονται, και η μεταξύ τους συχνότητα απόσταση εξαρτάται από το πάχος της δομής, τον τρόπο με τον οποίο τα επιμέρους στρώματα της δομής είναι στοιβαγμένα και σχηματίζουν τον τελικό κρύσταλλο (1T, 2H κ.λπ.) και από την παρουσία ή όχι ατελειών στην επιφάνεια της δομής. MoS_2 πολλών στρωμάτων εμφανίζει τον $E_{2g}^1 \sim 381 \text{ cm}^{-1}$ και τον $A_{1g} \sim 407 \text{ cm}^{-1}$, με τη μεταξύ τους απόσταση να είναι $\sim 26 \text{ cm}^{-1}$. Μείωση του αριθμού των στρωμάτων προκαλεί μείωση της συχνότητας απόστασης μεταξύ των κορυφών με αύξηση του κυματαριθμού του E_{2g}^1 και μείωση της κυματαριθμού του A_{1g} (Σχήμα 1.3(α)). Χαρακτηριστικό του μονιστρωματικού MoS_2 είναι απόσταση $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ μεταξύ των δύο συχνοτήτων. Ατέλειες στην επιφάνεια της δομής οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε άσκηση μεγάλης τάσης στην επιφάνειά της ή σε οξείδωση και εκκινούν από σύνορα μεταξύ διαφορετικών grains ή από κενές θέσεις στον κρύσταλλο, προκαλούν μετακίνηση των κορυφών στα φάσματα Raman (Σχήμα 1.3(β)) [15,16].



Σχήμα 1.3: (α) Φάσματα Raman για δομές MoS_2 διαφορετικού πάχους [17] (β) Φάσματα Raman από MoS_2 δομή ενός στρώματος και από δομή με ρωγμές [16].

1.2.4 Μέθοδοι σύνθεσης του MoS₂

Η σύνθεση του MoS₂ μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με top-down είτε με bottom-up προσέγγιση.

Top-down:

- Μηχανικό exfoliation, με ειδική κολλητική ταινία αφαιρούνται στρώματα του υλικού από bulk κομμάτι του υλικού. Αυτή η μέθοδος δίνει υψηλής ποιότητας μερικών στοιβάδων υλικό, όμως δεν είναι κατάλληλη για εφαρμογές στη μαζική παραγωγή καθώς δεν υπάρχει έλεγχος ως προς το πλήθος των στρωμάτων του τελικού προϊόντος της διεργασίας.
- Χημικό exfoliation, bulk MoS₂ τοποθετείται σε κατάλληλο διαλύτη ιόντων λιθίου, σε ορισμένες περιπτώσεις με τη βοήθεια υπερήχων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαλύματος το οποίο περιέχει κομμάτια υλικού πάχους ενός ή/και μερικών στοιβάδων.

Bottom-up:

- Χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD): χρησιμοποιούνται πρόδρομα των δύο στοιχείων, Mo και S, σε μορφή στερεών, υγρών ή αερίων. Ανύψωση της θερμοκρασίας σε κατάλληλα επίπεδα δημιουργεί στο θάλαμο της αντίδρασης ατμόσφαιρα από αέρια αντιδρώντα, τα οποία με τη βοήθεια φέροντος αερίου μεταφέρονται στο υπόστρωμα, πάνω στο οποίο γίνεται η σύνθεση του υλικού. Επιπλέον μέθοδο αποτελεί η θερμική αποσύνθεση του (NH₄)₂MoS₄ σε MoS₂.
- Φυσική εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition, PVD): σκόνη MoS₂ εξατμίζεται μετά από κατάλληλη προεργασία και με τη βοήθεια ρέοντος αερίου μεταφέρεται στο υπόστρωμα, όπου και εναποτίθεται σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα MoS₂.
- Εναπόθεση ατομικού στρώματος (atomic layer deposition, ALD): στο θάλαμο του αντιδραστήρα ALD εισάγονται εναλλάξ τα πρόδρομα συστατικά των Mo και S και αντιδρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος σχηματίζοντας MoS₂.
- Ιοντοβολή (sputtering): μεταλλικός στόχος Mo βομβαρδίζεται με άτομα Ar σε ατμόσφαιρα με περίσσεια S. Τά άτομα Mo που αποκολλώνται από την επιφάνεια του στόχου αντιδρούν με τα άτομα S, με αποτέλεσμα το σχηματισμό MoS₂ στο υπόστρωμα.

2 ΣΥΝΘΕΣΗ MoS_2 ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ

2.1 Πειραματική διάταξη

Οι διεργασίες χημικής εναπόθεσης ατμών πραγματοποιήθηκαν εντός κυλινδρικού σωλήνα quartz εσωτερικής διαμέτρου 5 cm και μήκους 116 cm ο οποίος είναι σφραγισμένος από το ένα άκρο του με διάταξη η οποία επιτρέπει την ελεγχόμενη διοχέτευση αερίων μέσω ενός mass flow controller, ενώ το άλλο άκρο με διάταξη που οδηγεί το τυχόν εξερχόμενο αέριο μαζί με τα υποπροϊόντα της χημικής αντίδρασης στην απαγωγό εστία.

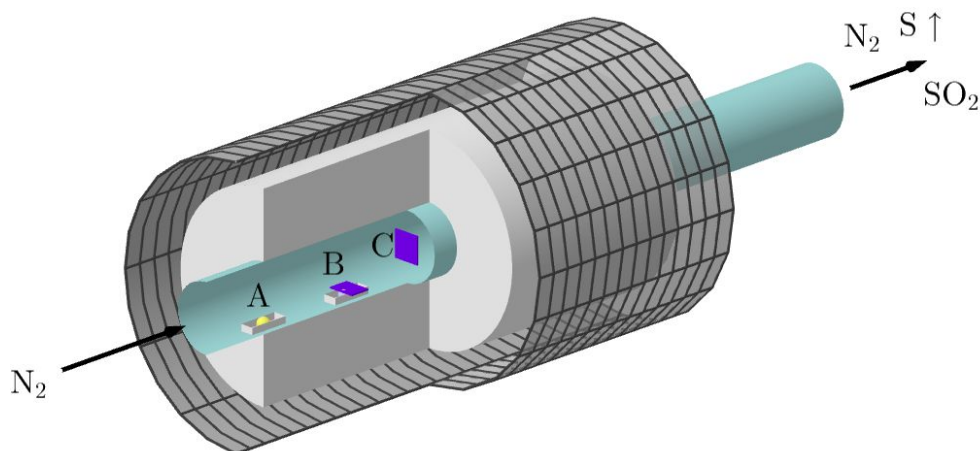
Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται μια αναπαράσταση του συστήματος CVD του εργαστηρίου. Η θέρμανση του θαλάμου CVD γίνεται με χρήση της κυλινδρικού φούρνου Carbolite εντός του οποίου τοποθετείται ο σωλήνας από quartz (γαλάζιος κύλινδρος στο Σχήμα 2.1). Η συγκεκριμένη διάταξη έχει δυνατότητα ανύψωσης της θερμοκρασίας μέχρι 1200 °C, με ακρίβεια 1 °C και διαθέτει τρεις ελεγκτές μέσω των οποίων ρυθμίζεται η θερμοκρασία τριών διαφορετικών αντιστάσεων, δύο στα άκρα του κυλίνδρου και μία στο κέντρο του. Οι αντιστάσεις βρίσκονται εντός του κεραμικού τμήματος του φούρνου, άσπρος κύλινδρος στο Σχήμα 2.1.

Ο έλεγχος της ροής αερίου γίνεται με τον ψηφιακό mass flow controller SLA5850 της εταιρίας Brooks, ο οποίος μπορεί να οδηγήσει μέχρι 1200 sccm αερίου και έχει ακρίβεια 1 sccm.

Η πειραματική διάταξη καθαρίζεται μετά από κάθε διαδικασία εναπόθεσης με ισοπροπανόλη και έπειτα με θέρμανση στους 900 °C και σταθερή ροή καθαρού (5N) αζώτου 500 sccm, ώστε να εξασφαλιστεί ο μεγαλύτερος δυνατός βαθμός ελέγχου στις συνθήκες υπό τις οποίες γίνεται η εναπόθεση.

Επιπλέον του quartz σωλήνα, για μερικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε κεραμικός σωλήνας διαμέτρου 2.5 cm. Τα αντιδρώντα και τα υποστρώματα τοποθετούνται εντός του κεραμικού σωλήνα και στη συνέχεια αυτός τοποθετείται μέσα στον quartz σωλήνα. Σε αυτή την περίπτωση το καπάκι τοποθετείται κατάλληλα ώστε το αέριο να διοχετεύεται στο μικρό σωλήνα και να ελαχιστοποιηθούν όσο το δυνατόν περισσότερο οι διαρροές από την πλευρά εισόδου του αερίου. Η σύνθεση μονοστρωματικού (ή μερικών στρωμάτων) MoS_2 είναι μια διαδικασία ευαίσθητη σε ποικιλία παραγόντων. Οι ποσότητες των αντιδρώντων και οι μεταξύ τους αποστάσεις, η πίεση, η

θερμοκρασία κάθε σημείου του θαλάμου χωριστά, η ροή αερίου, το υλικό από το οποίο αποτελούνται τα υποστρώματα, ακόμα και η διαδικασία καθαρισμού τους επηρεάζουν το προϊόν της εναπόθεσης. Το αποτέλεσμα μιας διεργασίας δεν είναι εγγυημένα επαναλήψιμο αν γίνει αναπαραγωγή της ακόμα και σε παρόμοιες CVD διατάξεις ή/και από διαφορετικούς πειραματιστές. Προς το παρόν δεν υπάρχει ένα συγκεκριμένο σύνολο παραμέτρων οι οποίες να παρέχουν ίδια αποτελέσματα σε πολλές διαφορετικές διατάξεις. Αυτό εν μέρει οφείλεται και στο ότι ο μηχανισμός σύνθεσης του MoS_2 δεν είναι πλήρως κατανοητός.



Σχήμα 2.1: Τρισδιάστατη αναπαράσταση του συστήματος CVD του εργαστηρίου. Με γαλάζιο εικονίζεται ο σωλήνας από quartz, με άσπρο το κεραμικό τμήμα εντός του οποίου βρίσκονται οι αντιστάσεις και διαγραμμισμένο είναι το μεταλλικό περίβλημα του φούρνου. A: η θέση του S κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης (κίτρινη σκόνη) B: δοχείο με σκόνη MoO_3 και ένα υπόστρωμα και C: κάθετο υπόστρωμα.

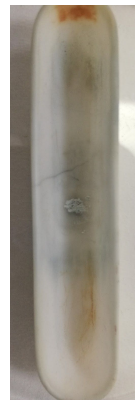
2.1.1 Προετοιμασία αντιδρώντων

Τα πρόδρομα συστατικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του MoS_2 είναι, σκόνη τριοξειδίου του μολυβδαινίου, MoO_3 , από την Sigma Aldrich, καθαρότητας 99.97%, στερεό θείο S από την Sigma Aldrich, καθαρότητας 99.998% και Na_2MoO_4 από την Sigma Aldrich, καθαρότητας $\geq 98\%$. Τα δύο πρώτα χρησιμοποιούνται ως έχουν ενώ το τρίτο διαλύεται σε υπερκάθαρο νερό ώστε το διάλυμα να χρησιμοποιηθεί για επικάλυψη του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα γίνει η σύνθεση. Ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος και με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας 0.1 mg, η επιθυμητή ποσότητα των αντιδρώντων τοποθετείται εντός κεραμικών

δοχείων (AlO_3), όπως φαίνεται στα Σχήματα 2.2(α) και (β), τα οποία είναι ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται εντός του θαλάμου CVD.



(α)



(β)

Σχήμα 2.2 : (α) 140 mg θείου και (β) 2 mg τριοξειδίου του μολυβδαινίου εντός των κεραμικών τους δοχείων.

2.1.2 Προετοιμασία Υποστρώματος

Για την εναπόθεση MoS_2 χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα πυριτίου (Si) πάνω στα οποία, έχει αναπτυχθεί 300 nm διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) μέσω θερμικής οξείδωσης. Η προετοιμασία του υποστρώματος περιλαμβάνει καθαρισμό σε διάλυμα piranha, δηλαδή μίγμα θειικού οξέος (H_2SO_4) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε αναλογία 3:1 για 30 min. Το συγκεκριμένο διάλυμα καθαρίζει τα υποστρώματα από οργανικές ενώσεις, ενώ ταυτόχρονα εκκινεί τη διαδικασία περαιτέρω οξείδωσης του Si. Μετά το πέρας των 30 min, τα υποστρώματα ξεπλένονται κάτω από τρεχούμενο υπερκάθαρο νερό και τέλος αφαιρείται η υγρασία από την επιφάνειά τους με χρήση πεπιεσμένου αέρα. Επιπλέον βήμα καθαρισμού αποτελεί η πλύση με ακετόνη ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), ισοπροπανόλη ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) και τρεχούμενο υπερκάθαρο νερό.

Μετά την ολοκλήρωση του καθαρισμού, αν ως πρόδρομο του Mo χρησιμοποιείται διάλυμα Na_2MoO_4 , το υπόστρωμα τοποθετείται εντός συσκευής spin coating και εναποτίθενται στην επιφάνειά του σωματίδια οξειδίου του μολυβδαινίου, τα οποία θα λειτουργήσουν ως κέντρα πυρηνοποίησης, με περιστροφή 2000 rpm για 2 min. Η μέθοδος δοκιμάστηκε για αρκετές

διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος. Σε αυτο το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι το βήμα του καθαρισμού με ακετόνη και ισοπροπανόλη παραλείπεται διότι καθιστά την επιφάνεια υδροφοβική και η εναπόθεση των σωματιδίων γίνεται ανομοιόμορφα.

2.1.3 Προετοιμασία της διάταξης

Μετά την ολοκλήρωση της προετοιμασίας των δειγμάτων τα δοχεία με τα στερεά αντιδρώντα και τα υποστρώματα τοποθετούνται εντός του σωλήνα του φούρνου, όπου θα πραγματοποιηθούν οι χημικές αντιδράσεις της εναπόθεσης.

Τα υποστρώματα μπορούν να τοποθετηθούν ως εξής:

- ένα δείγμα οριζόντια τοποθετημένο πάνω στο δοχείο με την σκόνη του MoO_3 , με την πλευρά στην οποία θέλουμε να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση στραμμένη προς τη σκόνη,
- ένα δείγμα οριζόντια τοποθετημένο πάνω στο δοχείο με την πλευρά που προορίζεται για την εναπόθεση στραμμένη προς την εξωτερική πλευρά,
- κάθετα με την πλευρά στην οποία πρόκειται να γίνει εναπόθεση στραμμένη προς τη ροή του αερίου, έπειτα απο τα προδρομα υλικά,
- δύο δείγματα τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο με τις πλευρές πάνω στις οποίες προορίζεται να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση να είναι σε επαφή,
- συνδυασμός των παραπάνω διατάξεων

Το δοχείο του S τοποθετείται εντός του σωλήνα, το κέντρο της σκόνης έχει απόσταση d από το κέντρο του δοχείου του MoO_3 , στο οποίο βρίσκεται, αν χρησιμοποιείται και η σκόνη MoO_3 . Αναλυτικότερα οι διαφορετικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται σε ακόλουθη υποενότητα της παρούσας, όπου υπάρχουν και σχηματικές αναπαραστάσεις τους.

Ο σωλήνας σφραγίζεται αεροστεγώς από την πλευρά εισόδου του αερίου και τα παραγόμενα από τις αντιδράσεις αέρια (υποπροϊόντα) οδηγούνται σε απαγωγό από το άλλο άκρο του σωλήνα. Ακολουθεί καθαρισμός της ατμόσφαιρας εντός της πειραματικής διάταξης και τυχόν υγρασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος, με θέρμανση στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ και διοχέτευση αερίου N_2 με ροή 1000 sccm για 1 hr . Στόχος του καθαρισμού αυτού είναι η απομάκρυνση O_2 και υγρασίας και η δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας N_2 στο θάλαμο της διεργασίας.

2.1.4 Διαδικασία θέρμανσης

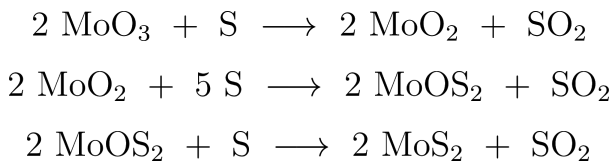
Η θερμοκρασία του φούρνου τίθεται στην επιθυμητή, για την εναπόθεση του υλικού, τιμή με ρυθμό ανόδου 15 °C/min. Η ροή του αερίου, το οποίο πλέον χρησιμεύει στη μεταφορά των αντιδρώντων αερίων προς το υπόστρωμα, μειώνεται στα 50 sccm. Η θέση του σωλήνα είναι κατάλληλη ώστε να μην ξεκινήσει η εξάτμιση του S πολύ νωρίς ή πολύ αργά στη διάρκεια της διαδικασίας. Σε προσδιορισμένη θερμοκρασία (730 °C βέλτιστη για τη διάταξή μας) ο quartz σωλήνας μετακινείται προς το εσωτερικό του φούρνου έτσι ώστε να αρχίσει η εξάτμιση του S. Μέχρι εκείνη τη θερμοκρασία το S έχει μεταβεί στην υγρή του φάση, δεν έχει όμως πάρει καστανή απόχρωση, κάτι που είναι ενδεικτικό γρήγορου ρυθμού εξάτμισης. Όταν ο φούρνος φτάσει στους 900 °C οι συνθήκες διατηρούνται σταθερές για 5 min.

2.1.5 Στάδια ψύξης

Μετά το πέρας των 5 min στη θερμοκρασία εναπόθεσης η διάταξη παραμένει ίδια και η θερμοκρασία του φούρνου τίθεται σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να ξεκινήσει η ψύξη. Το δείγμα ψύχεται εντός του φούρνου για 10 min με ροή αερίου 50 sccm. Στη συνέχεια ο σωλήνας μετακινείται ώστε τα δείγματα, και τυχόν ποσότητες αντιδρώντων που έχουν περισσέψει, να βρίσκονται εκτός του φούρνου, η ροή του αερίου τίθεται στα 1000 sccm ώστε να επιταχυνθεί περαιτέρω η ψύξη και οι αντιστάσεις απενεργοποιούνται. Μετά από περίπου 30 min η διάταξη έχει αποκτήσει αρκετά χαμηλή θερμοκρασία ώστε να ανοιχτεί η είσοδος του σωλήνα και να συλλεχθούν τα δείγματα.

2.1.6 Διατάξεις πρόδρομων υλικών και υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης

Η προτεινόμενη σειρά διαδοχικών αντιδράσεων σουλφούρωσης MoO₃, οι οποίες καταλήγουν στη σύνθεση MoS₂ είναι η ακόλουθη [18]:



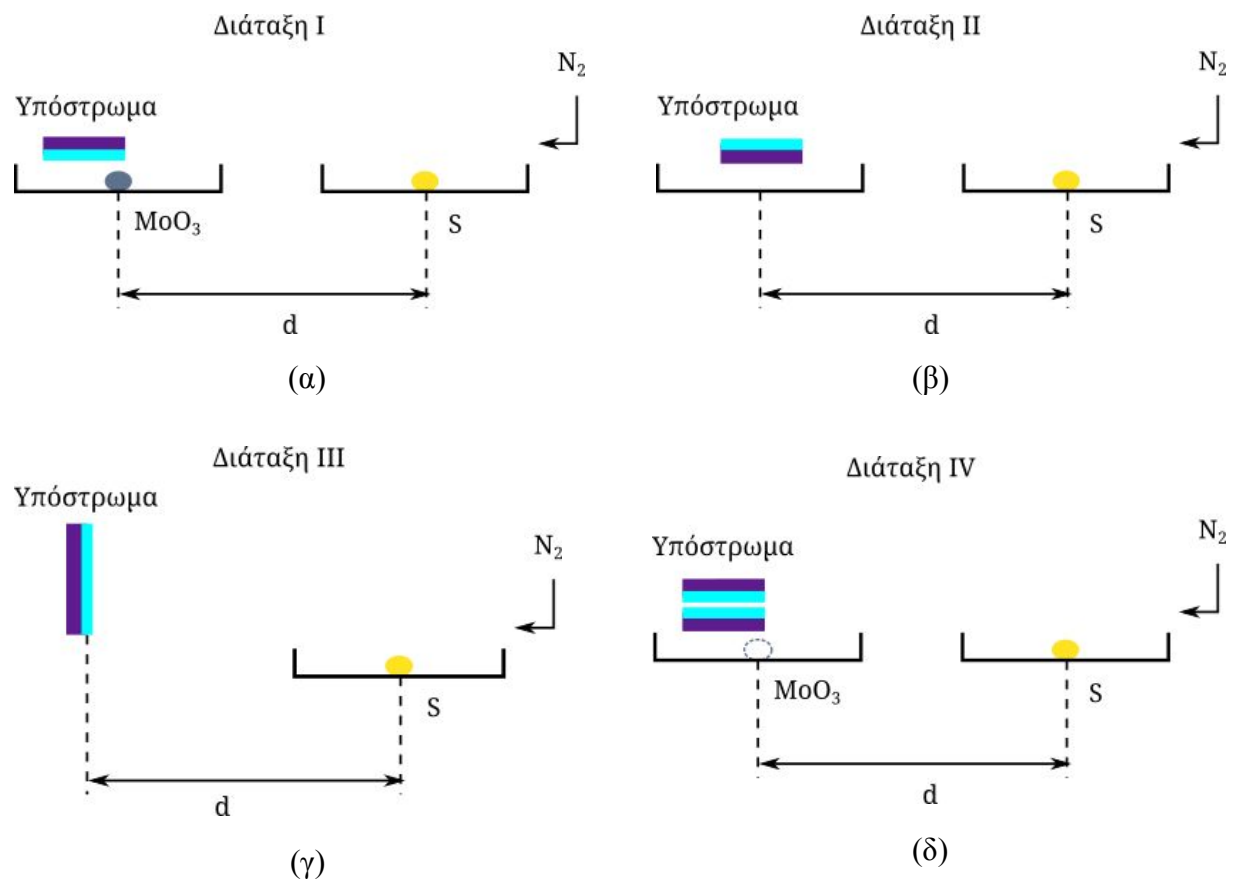
ισχυρή ένδειξη ότι πραγματοποιούνται οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελεί η ανίχνευση των ενδιάμεσων ενώσεων (MoO_2 , MoOS_2) σε υποστρώματα πάνω στα οποία έχει γίνει χημική εναπόθεση MoS_2 [19].

Η πρώτη διάταξη (I), η οποία είναι και η πιο συνήθης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3(α). Το υπόστρωμα βρίσκεται ακριβώς πάνω από τη σκόνη του MoO_3 , με την πλευρά που προορίζεται για την εναπόθεση (ανοιχτό μπλε στα σχήματα των διατάξεων) στραμμένη προς το MoO_3 . Αέριο S εισέρχεται στο δοχείο με τη βοήθεια του φέροντος N_2 και αντιδρά με τους ατμούς MoO_3 , οι οποίοι έχουν προκύψει από την εξάχνωση της σκόνης MoO_3 , με αποτέλεσμα σχηματισμό MoS_2 και άλλων ενδιάμεσων ενώσεων.

Παραλλαγή της παραπάνω διάταξης, διάταξη II (Σχήμα 2.3(β)), χρησιμοποιείται στη περίπτωση που έχει προηγηθεί εναπόθεση σωματιδίων οξειδίου του μολυβδαινίου μέσω spin coating του διαλύματος Na_2MoO_4 στο δείγμα. Σε αυτή τη διάταξη, η πλευρά πάνω στην οποία θα γίνει η εναπόθεση (ανοιχτό μπλε στο Σχήμα 2.3(β)), είναι στραμμένη προς το αέριο, δηλαδή προς τα έξω από το δοχείο. Το N_2 μεταφέρει αέριο S στην περιοχή του υποστρώματος, όπου και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις σύνθεσης.

Στην τρίτη διάταξη (III, Σχήμα 2.3(γ)) χρησιμοποιείται και πάλι υπόστρωμα στο οποίο έχει ήδη γίνει εναπόθεση σωματιδίων οξειδίου του μολυβδαινίου μέσω spin coating με διάλυμα $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Το δείγμα τοποθετείται κάθετα στη ροή αερίου με την πλευρά στην οποία θα γίνει η εναπόθεση του MoS_2 στραμμένη προς τα υπόλοιπα πρόδρομα υλικά. Οι εναποθέσεις σε αυτή τη διάταξη μπορούν να γίνουν είτε παρουσία MoO_3 στο αντίστοιχο δοχείο είτε απουσία του.

Μια ακόμα παραλλαγή της δεύτερης διάταξης [20], η διάταξη IV (Σχήμα 2.3(δ)), περιλαμβάνει τη χρήση δύο υποστρωμάτων τα οποία τοποθετούνται ώστε οι πλευρές στις οποίες γίνεται η εναπόθεση να είναι σε επαφή, στο Σχήμα 2.3(δ) οι δύο επιφάνειες με ανοιχτό μπλε χρώμα ακουμπούν μεταξύ τους. Στη συνέχεια το “διπλό υπόστρωμα” τοποθετείται πάνω στο δοχείο του MoO_3 . Καθώς οι ατμοί S μεταφέρονται στην ευρύτερη περιοχή των υποστρωμάτων, μέσω του ρέοντος N_2 , ένα κλάσμα τους εισχωρεί στο μεταξύ τους χώρο, αντιδρά με τα πρόδρομα συστατικά του Mo και σχηματίζεται MoS_2 .



Σχήμα 2.3 : Σχηματικά διαγράμματα των διατάξεων (α) I, (β) II, (γ) III, (δ) IV, ο κύκλος με το διακεκομμένο περίγραμμα επισημαίνει ότι η διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με την παρουσία σκόνης MoO₃ είτε με απουσία της.

2.2 Αποτελέσματα

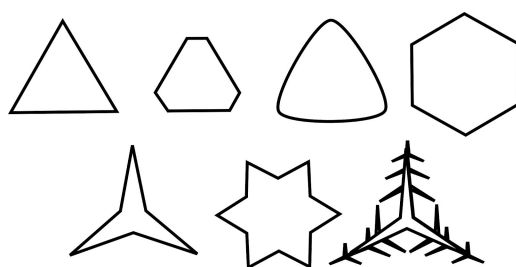
Το παραπάνω πειραματικό σύστημα παρέχει τη δυνατότητα μεταβολής των ακόλουθων παραμέτρων της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών:

- ποσότητες αντιδρώντων
- αποστάσεις πρόδρομων συστατικών και υποστρωμάτων
- θερμοκρασία εναπόθεσης
- ροή φέροντος αερίου κατά την εναπόθεση
- χρονισμός εκκίνησης εξάτμισης του S κατά τη διάρκεια της διαδικασίας
- διάμετρος σωλήνα εντός του οποίου γίνεται η εναπόθεση

ώστε τελικά να οριστεί ένα σύνολο συνθηκών, επανάληψη των οποίων οδηγεί τυπικά στη σύνθεση δομών MoS_2 ενός στρώματος (ή λίγων στρωμάτων).

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα πειράματα διεξήχθησαν υπό ατμοσφαιρική πίεση και η απόσταση μεταξύ των αντιδρώντων ήταν $d=15$ cm, εκτός αν κατά περίπτωση οριστεί διαφορετικά.

Αρχική εκτίμηση των αποτελεσμάτων μιας διεργασίας πραγματοποιείται με μελέτη της επιφάνειας του υποστρώματος με οπτικό μικροσκόπιο. Απαραίτητη, συνεπώς, είναι η εύκολη διάκριση μορφών που πιθανόν να παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Στην περίπτωση του MoS_2 , τα πιο χαρακτηριστικά και εύκολα διακρίσιμα σχήματα των δομών είναι τριγωνικά, τριγωνικά με πεπλατυσμένες κορυφές ή κοίλες πλευρές, εξάγωνα, αστέρια τριών και έξι κορυφών και δενδρίτες [21,22], σχηματική αναπαράσταση όλων των μορφών που αναφέρθηκαν βρίσκεται στο Σχήμα 2.4. Πέραν της μορφολογίας οι δομές MoS_2 αναγνωρίζονται και από την απόχρωσή τους, στο οπτικό μικροσκόπιο οι μονοστρωματικές ή πολύ λεπτές δομές εμφανίζονται με μπλε χρώμα το οποίο αποκτά φωτεινότερη απόχρωση με την αύξηση του πάχους της δομής, ενώ οι δομές μεγάλου πάχους έχουν κίτρινο χρώμα. Η αντιστοίχιση του χρώματος της δομής στο οπτικό μικροσκόπιο, με το πάχος της επιβεβαιώνεται και με τα ευρήματα μετά το χαρακτηρισμό δομών διαφορετικής απόχρωσης με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (atomic force microscopy, AFM), στο Κεφάλαιο 3. Η διάκριση βάσει χρώματος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην περίπτωση λιγότερο χαρακτηριστικών σχημάτων, όπως κυκλικές δομές, nanoribbons ή δομές μικρού μεγέθους των οποίων το σχήμα δεν είναι εύκολα αναγνωρίσιμο.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων δομών MoS_2 . Αριστερά προς τα δεξιά και από πάνω προς τα κάτω: τρίγωνο, τρίγωνο με πεπλατυσμένες κορυφές και κοίλες πλευρές, εξάγωνο, αστέρια τριών και έξι κορυφών και δενδρίτης.

2.2.1 Ποσότητες αντιδρώντων

Οι βέλτιστες ποσότητες αντιδρώντων παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ διαφορετικών δημοσιεύσεων, έχει πραγματοποιηθεί επιτυχής σύνθεση MoS_2 ατομικού πάχους με 400 mg MoO_3 και 800 mg S [23] αλλά και με 30 mg MoO_3 και 10 mg S [24].

Διατηρώντας τη θερμοκρασία εναπόθεσης στους 900 °C, τη ροή του αερίου στα 50 sccm και το χρόνο της εναπόθεσης στα 5 min, πραγματοποιήθηκαν σειρές διαδοχικών πειραμάτων με αλλαγή στις αρχικές μάζες των αντιδρώντων, με στόχο τη βέλτιστη απόδοση της διεργασίας σύνθεσης.

Σταθερή ποσότητα MoO_3

Δοκιμές με σταθερή ποσότητα MoO_3 , 14 mg, σε συνδυασμό με 120 mg, 140 mg και 160 mg S, δεν απέδωσαν θετικά αποτελέσματα, καθώς επιτυχώς σχηματίστηκε MoS_2 , δομές πολύ μικρού μεγέθους <1 μm και κίτρινου χρώματος, μόνο στο δείγμα το οποίο αντιστοιχεί στο πείραμα με 140 mg S. Αξίζει να σημειωθεί δεν ήταν δυνατή η αναπαραγωγή του επιτυχούς αποτελέσματος, κατά την επανάληψη της διαδικασίας δεν εντοπίστηκαν MoS_2 δομές στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Ακολούθησαν πειράματα με 10 mg MoO_3 και 100 mg και 120 mg. Σύνθεση MoS_2 πραγματοποιήθηκε στην επιφάνεια και των δύο των δειγμάτων, και δομές με μπλε (ενδεικτικό μικρού πάχους) και κίτρινο (ενδεικτικό μεγάλου πάχους) χρώμα εντοπίζονται. Παρά τη επιτυχή σύνθεση του επιθυμητού υλικού, το μέγεθος (<5 μm και <10 μm αντίστοιχα για 100 mg και 120 mg S) και το σχήμα των δομών δεν ήταν το επιθυμητό και η παρουσία δομών μεγάλου πάχους (κίτρινες) πάνω από αυτές με μικρότερο πάχος εμποδίζει την αξιοποίησή τους. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας S στα 140 mg βελτίωσε το μέγεθος και το σχήμα των τριγωνικών δομών. Τα αποτελέσματα της ομάδας πειραμάτων με 10 mg MoO_3 παρουσιάζονται στην τέταρτη στήλη του Πίνακα 2.1.

Τέλος, δοκιμές με 2 mg MoO_3 και 35 mg, 70 mg, 140 mg και 200 mg S είχαν ως αποτέλεσμα σχηματισμό MoS_2 στα υποστρώματα που αντιστοιχούν μόνο στις δοκιμές με 140 mg και 200 mg S. Οι κύριες δομές είναι νησίδες MoS_2 διαμέτρου ~50 μm (όπως φαίνονται σε εικόνες SEM στο κεφάλαιο 3) οι οποίες αποτελούνται από τριγωνικές μονάδες πλευράς ~10 μm. Η δεύτερη στήλη του Πίνακα 2.1 συνοψίζει τα αποτελέσματα που περιγράφονται παραπάνω.

Σταθερή ποσότητα θείου

Διαδικασίες σύνθεσης με 140mg S και μάζα MoO_3 10 mg, 5 mg, 2 mg και 1 mg, οδήγησαν όλες σε επιτυχή σύνθεση MoS_2 . Οι μικρότερες ποσότητες MoO_3 φαίνεται πως ευνοούν το σχηματισμό τριγωνικών δομών με ευθύτερες πλευρές σε σχέση με τις δομές που σχηματίζονται με χρήση μεγάλων ποσοτήτων MoO_3 . Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στη δεύτερη γραμμή του Πίνακα 2.1.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 οδηγούν στο εύλογο συμπέρασμα ότι μπορεί να επιτευχθεί μείωση του πάχους με ταυτόχρονη βελτίωση του τριγωνικού σχήματος των MoS_2 δομών με μείωση της ποσότητας του MoO_3 και ταυτόχρονη αύξηση της ποσότητας του S.

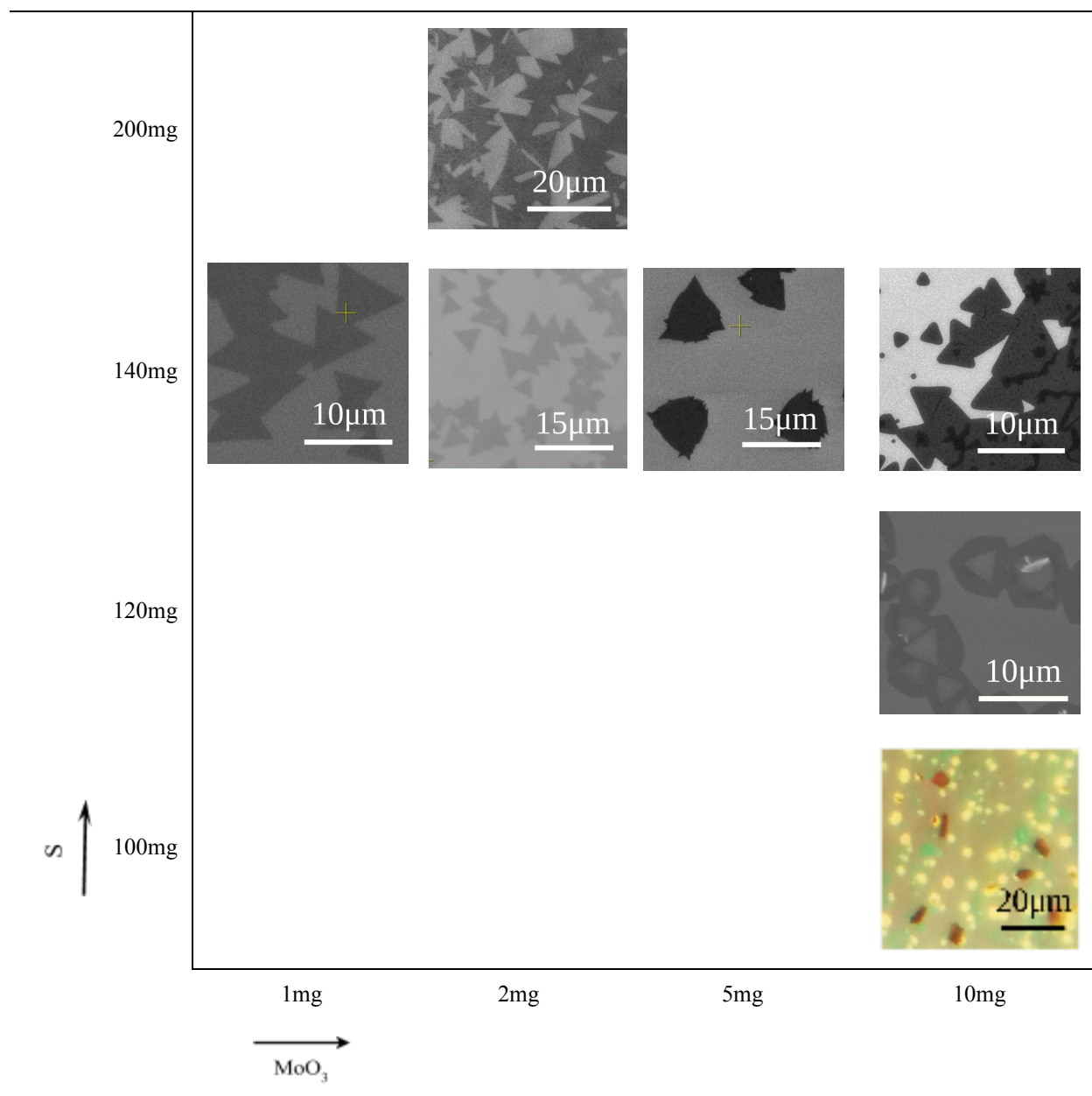
Διάλυμα $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

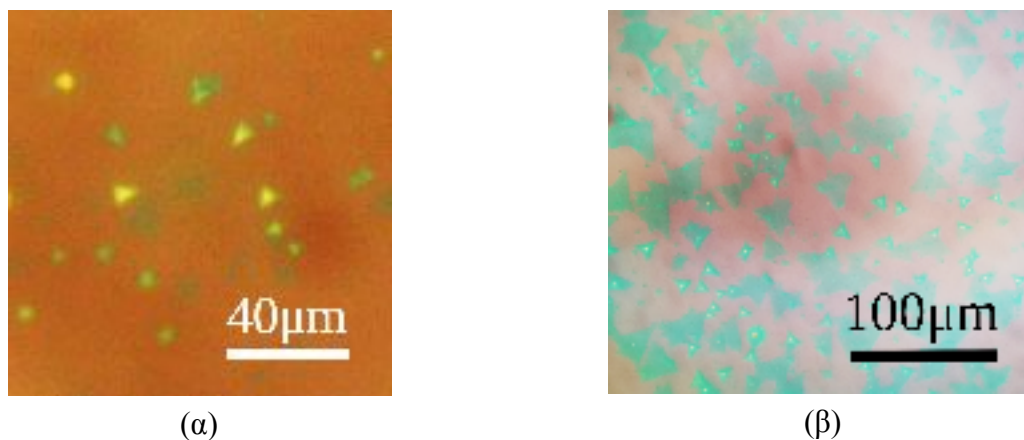
Με χρήση σταθερής ποσότητας S (100 mg), πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες εναπόθεσης με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος 1 mg/mL και 2 mg/mL και τη διάταξη II (Σχήμα 2.3(β)) με $d=15$ cm. Η όψη των επιφανειών των δύο αυτών δειγμάτων είναι παρόμοια, με τριγωνικές δομές μπλε και κίτρινου χρώματος και μήκους πλευράς μέχρι περίπου 12 μm , να εντοπίζονται στο άκρο του δείγματος που βρίσκεται πιο μακριά από τα αντιδρώντα, αριστερό άκρο στο Σχήμα 2.3(β).

Το αποτέλεσμα της εναπόθεσης βελτιώνεται αλλάζοντας τη διάταξη και αυξάνοντας την ποσότητα του S. Στη διάταξη III (Σχήμα 2.3(γ)) $d=22$ cm. Αυτή η διάταξη δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης σχεδόν κλειστού film, σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος, είτε χρησιμοποιείται διάλυμα συγκέντρωσης 1 mg/mL, είτε 2 mg/mL και για διαφορετικές ποσότητες S (70-600 mg). Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εναπόθεσης με χρήση των δύο διαφορετικών διατάξεων, II και III.

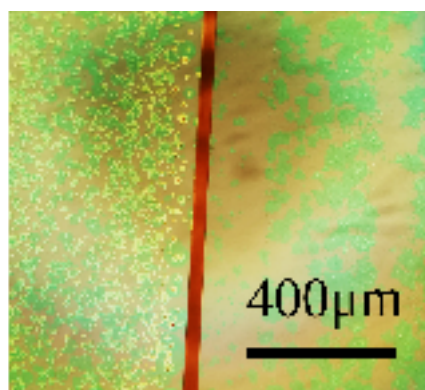
Οι δομές οι οποίες σχηματίστηκαν με τη διάταξη III και χρήση μικρότερης συγκέντρωσης $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1 mg/mL έχουν, ως επί το πλείστον, πάχος ενός στρώματος, όπως προκύπτει και από το χαρακτηρισμό τους με φασματοσκοπία Raman (παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο). Μεγαλύτερη συγκέντρωση, οδηγεί σε δομές μεγαλύτερου πάχους όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6, στην επιφάνεια του αριστερού υποστρώματος (διεργασία με 2 mg/mL $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) υπάρχουν πολλές δομές κίτρινης απόχρωσης, χαρακτηριστικό το οποίο όπως έχουμε αναφέρει παραπάνω είναι ενδεικτικό μεγάλου πάχους. Με χρήση αραιότερου διαλύματος, συγκέντρωσης 0.1 mg/mL, η εναπόθεση ήταν αποτυχής καθώς το υπόστρωμα ήταν κενό μετά τη διεργασία.

Πίνακας 2.1: Αποτελέσματα πειραμάτων στη διάταξη I, συναρτήσει των ποσοτήτων των αντιδρώντων.





Σχήμα 2.5: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου από δομές MoS_2 (α) στο άκρο του δείγματος της διάταξης II με 100 mg S και διάλυμα $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 mg/mL, (β) σε τυχαίο σημείο του δείγματος της διάταξης III 600 mg S και διάλυμα $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 mg/mL.



Σχήμα 2.6: Δομές MoS_2 που προέκυψαν μετά από διεργασίες με 140mg S και διάλυμα Na_2MoO_4 συγκέντρωσης 2mg/mL (αριστερά) και με 300mg S και διάλυμα Na_2MoO_4 συγκέντρωσης 1mg/mL (δεξιά).

2.2.2 Θερμοκρασία, χρόνος εναπόθεσης και ροή φέροντος αερίου

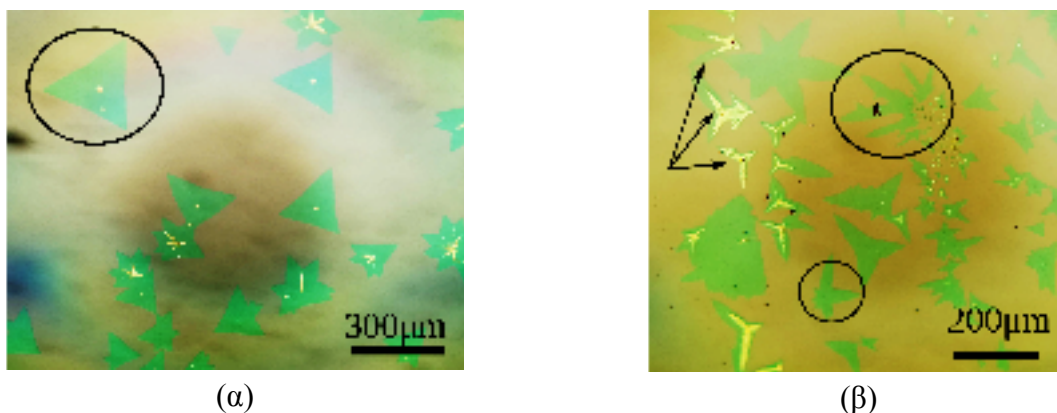
Οι 900 °C φαίνεται να είναι ιδανική θερμοκρασία εναπόθεσης για τις πειραματικές διατάξεις που περιγράφονται παραπάνω, καθώς δοκιμές με θερμοκρασίες εναπόθεσης οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 750 °C και 850 °C δεν οδήγησαν στη σύνθεση MoS_2 . Όμοια και για χρόνους εναπόθεσης μεγαλύτερους των 5 min. Η ιδανική ροή αερίου για την παρούσα πειραματική διάταξη είναι 50 sccm, καθώς δοκιμές με ροές, 20 sccm, 30 sccm και 150 sccm απέτυχαν.

2.2.3 Θέσεις αντιδρώντων και υποστρωμάτων

Στην προηγούμενη ενότητα έγινε περιγραφή των τριών κύριων διατάξεων που μελετήθηκαν για τη σύνθεση του MoS_2 . Η διαταξη I (Σχήμα 2.3(α)), στην οποία η πλευρά του υποστρώματος πάνω στην οποία πρέπει να γίνει η εναπόθεση του MoS_2 , βρίσκεται ακριβώς πάνω από τη σκόνη του MoO_3 , έχει το βασικό μειονέκτημα ότι η ανάπτυξη του υλικού περιορίζεται κοντά στα σημεία επαφής του υποστρώματος με το δοχείο του MoO_3 , ενώ ταυτόχρονα σε μεγάλο ποσοστό της επιφάνειας του δείγματος εντοπίζονται μη- MoS_2 δομές.

Στην τρίτη διάταξη και σε συνδυασμούς διατάξεων που περιλαμβάνουν κάθετο στη ροή του αερίου δείγμα, στο υπόστρωμα σχηματίζονται πυκνές δομές MoS_2 , οι οποίες τείνουν να σχηματίσουν κλειστό film αλλά με μικρές βασικές δομές-τρίγωνα. Αποτελέσματα τα οποία αναλύθηκαν παραπάνω, Σχήμα 2.5.

Στα υποστρώματα της διάταξης IV, είτε το MoO_3 είναι παρόν είτε όχι, σχηματίζονται μεγάλες (50-300 μm) δομές MoS_2 διαφορών σχημάτων, ενώ φαίνεται να απουσιάζουν οξειδία και οξυθιοφίδια του μολυβδαινίου. Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζονται διαφορετικές δομές οι οποίες σχηματίζονται σε κάθε διαδικασία εναπόθεσης και στα δύο υποστρώματα που χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 2.7: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου από την επιφάνεια δειγμάτων για των οποίων την εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε η διάταξη IV (α) Τριγωνικές δομές μεγάλου μεγέθους, αυτή που επισημαίνεται έχει πλάτος 260 μm (β) Δενδρίτες (επισημαίνονται με βέλη) και ribbons (επισημαίνονται με κύκλους).

2.2.4 Διάμετρος σωλήνα της διεργασίας

Στοχεύοντας στη μελέτη του φαινομένου αύξησης της συγκέντρωσης των πρόδρομων συστατικών στην ατμόσφαιρα γύρω από το υπόστρωμα έγινε αλλαγή στην πειραματική διάταξη, κατά την οποία η διάμετρος του σωλήνα, εντός του οποίου πραγματοποιείται η εναπόθεση, αντικαταστάθηκε με έναν μικρότερης διαμέτρου, 2.5 cm.

Ανατρέχοντας στην αντίστοιχη βιβλιογραφία και βάσει ίδιων παρατηρήσεων προέκυψε το συμπέρασμα ότι η παρουσία ατμών S στην ατμόσφαιρα που περιβάλλει το MoO_3 οδηγεί στη μεταξύ τους αντίδραση και στο σχηματισμό λιγότερο πτητικού MoS_2 στην επιφάνεια της σκόνης MoO_3 με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η εξάχνωσή του και κατά συνέπεια να μην υπάρχει πρόδρομο συστατικό για το Mo στην ατμόσφαιρα του υποστρώματος. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται και ως poisoning στη βιβλιογραφία [52, 53].

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι η πορώδης φύση του νέου σωλήνα, κεραμικός αντί του αρχικού quartz, δημιούργησε ζητήματα επιμόλυνσης (poisoning) του MoO_3 με MoS_2 . Ακόμα και μετά από καθαρισμό με θέρμανση φαίνεται ότι ποσότητες θείου διατηρούνταν. Η εξάτμιση των υπολειμμάτων S πριν την εκκίνηση της εξάχνωσης του MoO_3 σε συνδυασμό με την αυξημένη συγκέντρωση ατμών S ατμόσφαιρα που περιβάλλει το MoO_3 προκαλούν την αδρανοποίησή του και κατ' επέκταση αποτυχία της διεργασίας εναπόθεσης.

2.2.5 Χρονισμός εξάτμισης θείου

Υψηλές ποσότητες MoO_3 έχουν ως αποτέλεσμα την εναπόθεση ενώσεων Mo πέραν του MoS_2 , όπως MoO_x και MoO_yS_x (οξειδία και οξυσουλφίδια του μολυβδαινίου), περιορισμός των οποίων μπορεί να επιτευχθεί με μείωση της ποσότητας του MoO_3 . Οι παρατηρήσεις, όμως, των πειραμάτων με τον κεραμικό σωλήνα, εφιστούν την προσοχή στην διατήρηση της καθαρότητας του MoO_3 από S κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης για την αποφυγή του λεγόμενου poisoning, ειδικά στην περίπτωση των μικρών ποσοτήτων. Βάσει των ανωτέρω πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με στόχο τον προσδιορισμό της βέλτιστης θερμοκρασίας για την εκκίνηση της εξάτμισης του S.

Αρχικά επιλέχθηκε ένα σταθερό σημείο ως θέση της σκόνης S για κάθε μια από τις δοκιμές και έγινε βαθμονόμηση της θερμοκρασίας του με την βοήθεια ενός φορητού θερμοζεύγους ανάλογα με την ένδειξη του κεντρικού ελεγκτή θερμοκρασίας. Η απόσταση του S από το κέντρο του φούρνου διατηρήθηκε σταθερή για όλες τις διεργασίες εναπόθεσης. Στην 2η στήλη του Πίνακα

2.2 παρουσιάζονται οι τιμές της θερμοκρασίας του σημείου αυτού, όπως μετρήθηκαν με το θερμοζεύγος (T_{TC}), σε αντιστοιχία με τη θερμοκρασία στο μέσο του φούρνου (T_F) η οποία αναγράφεται στην 1η στήλη.

Πίνακας 2.2: Αντιστοίχιση θερμοκρασιών στη θέση του S και ενδείξεων του κεντρικού ελεγκτή του φούρνου.

T_F (°C)	T_{TC} (°C)
382	105
530	137
718	163
810	193

Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η εξάχνωση του MoO_3 πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 700°C (αρκετά χαμηλότερη από τα σημεία τήξεως και ζέσεως) έγιναν τα ακόλουθα. Η πρώτη δοκιμή έγινε με τοποθέτηση του S στην τελική του θέση όταν η κεντρική θερμοκρασία της καμίνου ήταν 850°C . Μετά το πέρας του πειράματος στο υπόστρωμα δεν είχε πραγματοποιηθεί κάποια εναπόθεση, και το δοχείο στο οποίο αρχικά βρισκόταν η σκόνη MoO_3 ήταν κενό. Το συμπέρασμα της δοκιμής αυτής ήταν ότι το MoO_3 είχε εξαχνωθεί πλήρως πριν την διοχέτευση ατμών θείου. Κατά το επόμενο πείραμα το S τοποθετήθηκε στη θέση αυτή όταν η ένδειξη της θερμοκρασίας ήταν 650°C . Το αποτέλεσμα ήταν και πάλι καθαρό υπόστρωμα, όμως το δοχείο του MoO_3 περιείχε μαύρη σκόνη, άρα οι ατμοί θείου εισήχθησαν στην ατμόσφαιρα γύρω από το MoO_3 πολύ νωρίς και το επιμόλυναν (poisoning) με αποτέλεσμα να μην επιτραπεί η μετέπειτα εξάχνωσή του.

Τέλος, παρακολούθηση της θερμοκρασίας του MoO_3 με χρήση θερμοζεύγους έδειξε το σημείο που βρίσκεται το δοχείο αποκτά θερμοκρασία 700°C (θερμοκρασία εκκίνησης της εξάχνωσης), όταν ο κεντρικός ελεγκτής έχει ένδειξη 730°C . Οπότε έγινε επιλογή της συγκεκριμένης θερμοκρασίας για την εξάτμιση του θείου. Πράγματι σε αυτή τη θερμοκρασία επιτεύχθηκε

σύνθεση τριγωνικών δομών μετρίου μεγέθους, μέχρι 10 μm ακόμη και με χρήση μόλις 1 mg MoO_3 .

3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΩΝ MoS₂

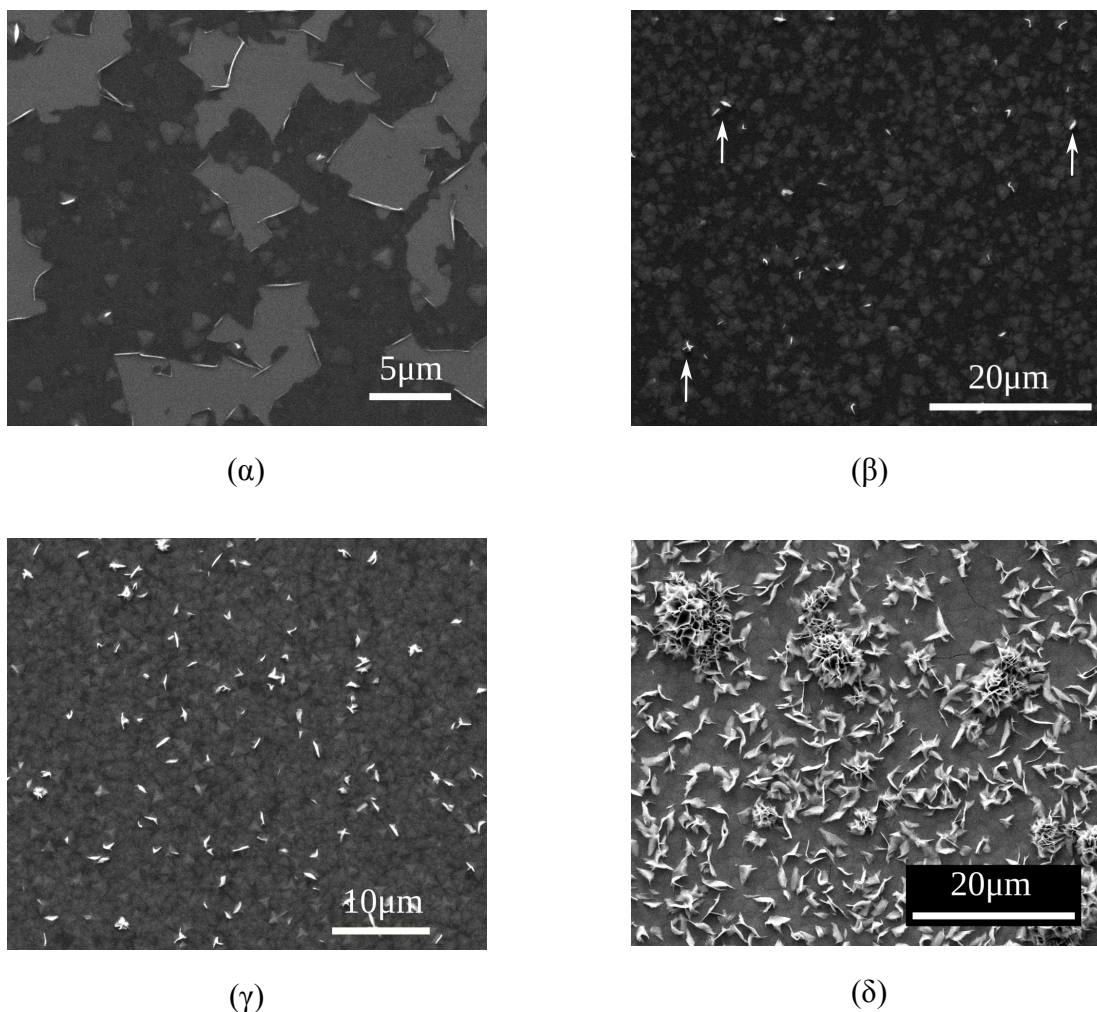
Διάφορες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της μορφολογίας και των οπτικών, χημικών, ηλεκτρικών ιδιοτήτων του MoS₂. Μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (atomic force microscopy, AFM) μπορούν να μελετηθούν η επιφανειακή μορφολογία και το πάχος κάθε δομής. Επιπλέον, με μελέτη των φασμάτων που προκύπτουν από φασματοσκοπία Raman μπορούμε να επιβεβαιώσουμε αν η στοιχειομετρία μιας δομής αναλογεί σε MoS₂. Τέλος, ηλεκτρικές μετρήσεις με τη χρήση δύο ή τεσσάρων ακίδων παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού.

3.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η επισκόπηση και κατανόηση της τοπολογίας του δείγματος και της μορφολογίας του υλικού που έχει εναποτεθεί πάνω στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται κυρίως με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

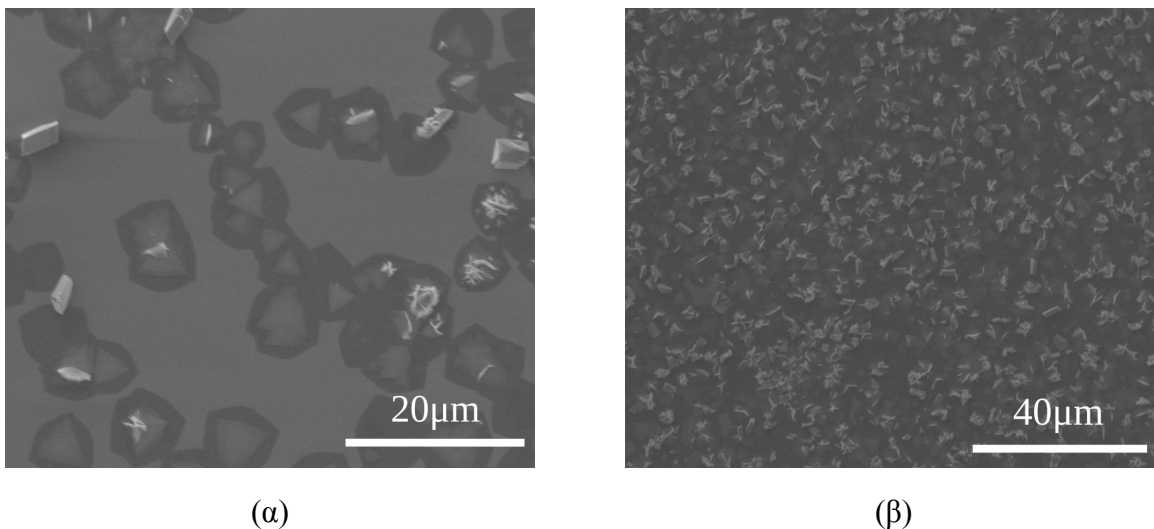
Ορίζονται οι ποσότητες W_S η μάζα του θείου που χρησιμοποιείται, W_{MoO_3} η μάζα του MoO₃, $C_{Na_2MoO_4}$ η συγκέντρωση διαλύματος Na₂MoO₄·H₂O και T η θερμοκρασία εναπόθεσης. Στις διεργασίες που ακολουθούν η θερμοκρασία στην οποία το θείο τοποθετείται στην τελική του θέση είναι οι 150°C, μέχρι να προσδιοριστεί διαφορετικά.

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται εικόνες SEM από διάφορα σημεία του δείγματος στο οποίο η εναπόθεση έγινε σύμφωνα με τη διάταξη I και χρησιμοποιήθηκαν 140 mg S, 10 mg MoO₃. Οι δομές στην επιφάνεια του δείγματος είναι πυκνές και σχηματίζουν κλειστό film, πάνω στο οποίο έχουν σχηματιστεί τριγωνικές MoS₂ δομές πολύ μικρού μεγέθους (<2 μm). Ξεκινώντας από το Σχήμα 3.1(α) και προχωρώντας προς το 3.1(δ), τα σωματίδια (λευκά σωματίδια σαν nanoribbons, τα οποία επισημαίνονται με βέλη) πάνω από το MoS₂ αυξάνονται ως προς το πλήθος και το μέγεθος. Αυτό συμβαίνει γιατί πλησιάζουμε την περιοχή του δείγματος που βρίσκεται ακριβώς πάνω από τη σκόνη του MoO₃ κατά την εναπόθεση. Τα σωματίδια αυτά πιθανόν να είναι ενδιάμεσες ενώσεις μολυβδαινίου, οξυγόνου ίσως και θείου.



Σχήμα 3.1: Εικόνες SEM από την επιφάνεια του δείγματος για την εναπόθεση του οποίου $W_S=140$ mg, $W_{\text{MoO}_3}=10$ mg και $T=900$ °C (διάταξη I) (α) σημείο απομακρυσμένο από τη σκόνη MoO_3 κατά την εναπόθεση, (β) και (γ) ενδιάμεσα σημεία των περιοχών στα (α) και (δ), (δ) κεντρικό σημείο του δείγματος πολύ κοντά στη σκόνη MoO_3 κατά την εναπόθεση.

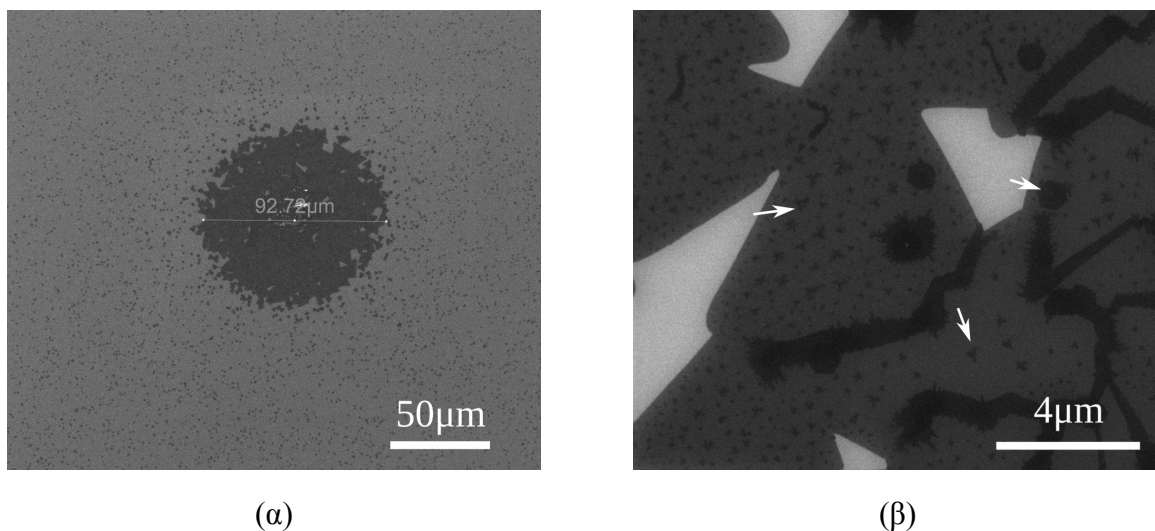
Μείωση στην ποσότητα του θείου, 120mg S, με σταθερή ποσότητα MoO_3 , 10 mg και με τοποθέτηση των αντιδρώντων και του δείγματος σύμφωνα με τη διάταξη I, οδήγησε στο σχηματισμό πιο αραιών δομών MoS_2 μεγέθους μέχρι ~ 10 μm και σχήματος τριγώνου με κοίλες πλευρές, Σχήμα 3.2(α), οι οποίες καθώς μετακινούμαστε προς το κέντρο του δείγματος αυξάνονται ως προς το πλήθος και σχηματίζουν κλειστή μεμβράνη, Σχήμα 3.2(β). Στην επιφάνεια του δείγματος είναι και πάλι εμφανής η παρουσία μη MoS_2 ενώσεων με παρόμοια σωματίδια όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.2(α) και (β).



Σχήμα 3.2: Εικόνες SEM από την επιφάνεια του δείγματος για την εναπόθεση του οποίου $W_S=120$ mg, $W_{MoO_3}=10$ mg και $T=900$ °C (διάταξη I) (α) από την άκρη κοντά στο σημείο όπου το υπόστρωμα είναι σε επαφή με τα τοιχώματα του MoO_3 (β) από σημείο του υποστρώματος το οποίο είναι πιο κοντά στη σκόνη MoO_3 κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

Με επανάληψη της διεργασίας με 140 mg S και 10 mg MoO_3 και τη διάταξη I, το αποτέλεσμα προέκυψε διαφορετικό από την πρώτη φορά. Τα σωματίδια ήταν και πάλι παρόντα, όμως αυτή τη φορά γύρω τους σχηματίστηκαν “νησίδες” MoS_2 μεγέθους 30-90 μm (Σχήμα 3.3(α)), οι οποίες αποτελούνται από επιμέρους δομές μικρότερου μεγέθους (~1-10 μm), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3(β). Στο Σχήμα 3.3(β) φαίνεται, επίσης ότι στην επιφάνεια των ήδη σχηματισμένων MoS_2 δομών έχει ξεκινήσει ο σχηματισμός πυρήνων για τη σύνθεση επιπλέον στρώματος πάνω από το ήδη υπάρχον, μερικά από αυτά τα σημεία επισημαίνονται με λευκά βέλη.

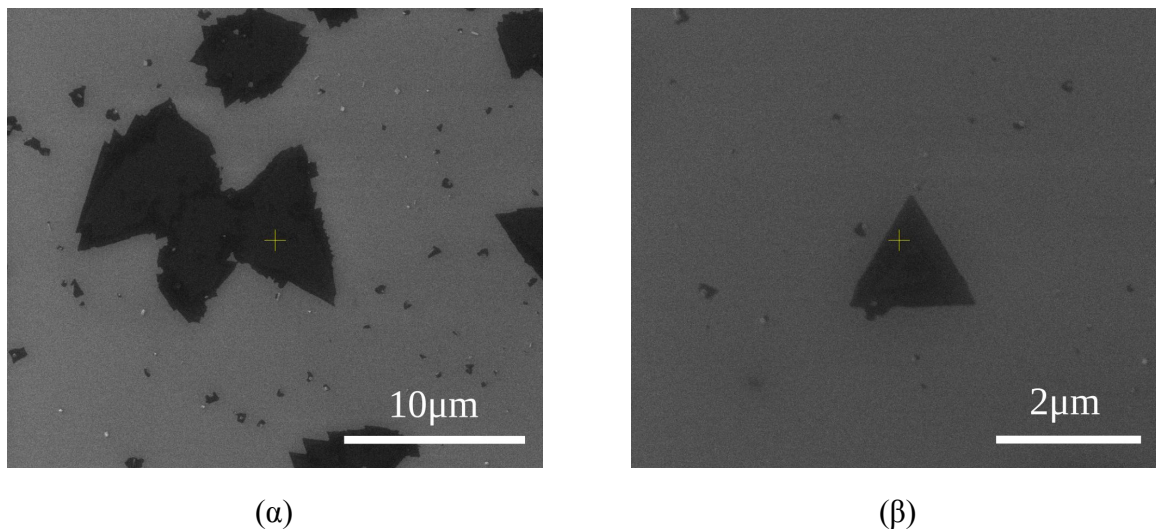
Οι διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο πειραμάτων επισημαίνει τη δυσκολία προσδιορισμού συνθηκών οι οποίες μπορούν με τη διάταξη I να παράγουν επαναλήψιμα αποτελέσματα.



Σχήμα 3.3: Εικόνες SEM από νησίδα MoS_2 την επιφάνεια του δείγματος για την εναπόθεση του οποίου οι συνθήκες είναι $W_s=140$ mg, $W_{\text{MoO}_3}=10$ mg και $T=900$ °C. (α) Ολόκληρη η νησίδα, (β) επιμέρους MoS_2 δομές που σχηματίζουν τη νησίδα και σημεία εκκίνησης σχηματισμού επιπλέον στρώματος. Τα βέλη υποδεικνύουν σημεία στα οποία έχει ξεκινήσει η σύνθεση νέου στρώματος.

Εκτός από τις νησίδες, στην επιφάνεια του δείγματος εντοπίστηκαν και περιοχές με διασκορπισμένες δομές MoS_2 των οποίων το βασικό σχήμα είναι τριγωνικό. Το μέγεθος των μεμονωμένων δομών είναι αρκετά μικρό, μέχρι ~ 1 μm .

Δοκιμή με ελάττωση της ποσότητας του MoO_3 , $W_s=140$ mg, $W_{\text{MoO}_3}=5$ mg και $T=900$ °C, είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση μεγαλύτερου μεγέθους MoS_2 δομών, πολλές με μήκος πλευράς περίπου 10 μm . Όμως, όπως και σε διεργασίες με μεγαλύτερες ποσότητες τριοξειδίου του μολυβδαινίου, παρόλο που το βασικό σχήμα των δομών είναι το τριγωνικό, είναι εμφανές ότι υπάρχουν μορφολογικές ανωμαλίες που οδηγούν στις παραμορφωμένες, τελικά, δομές που φαίνονται στο Σχήμα 3.4(α). Τριγωνικές δομές με ευθύτερες πλευρές, σχήμα 3.4(β) υπάρχουν στην επιφάνεια του δείγματος έχουν όμως αρκετά μικρότερο μέγεθος (< 2 μm).

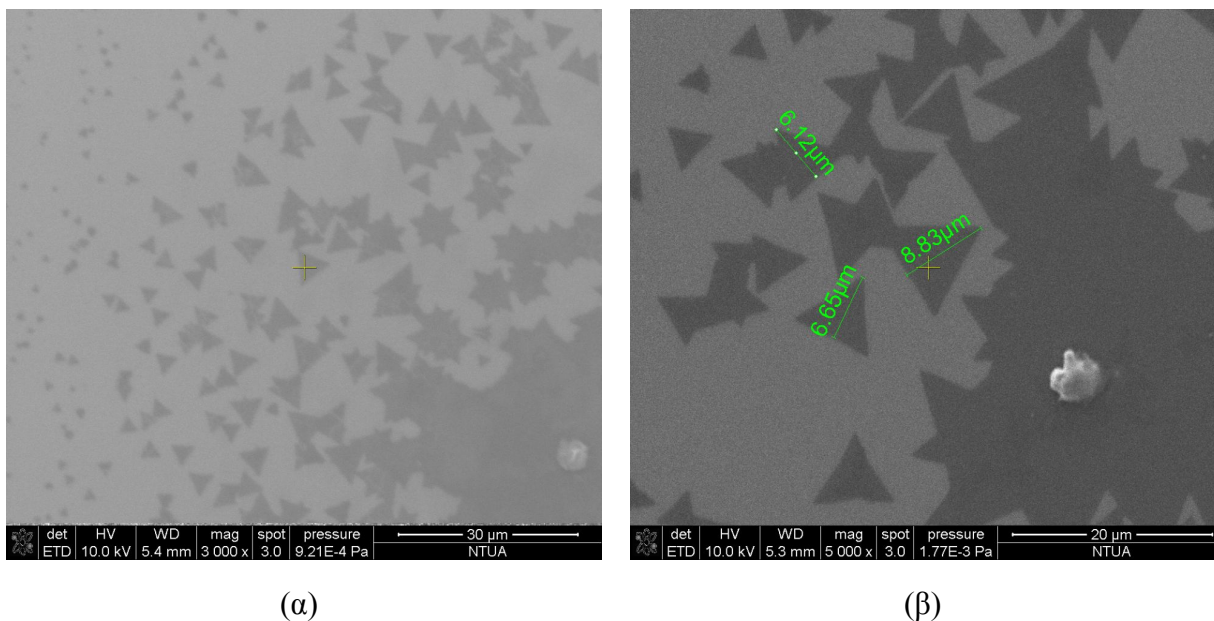


Σχήμα 3.4: Εικόνες SEM από περιοχή με

MoS_2 δομές την επιφάνεια του δείγματος για την εναπόθεση του οποίου οι συνθήκες είναι $W_S=140\text{mg}$,
 $W_{\text{MoO}_3}=5\text{mg}$ και $T=900^\circ\text{C}$.

Στις διεργασίες που παρουσιάζονται στο εξής η θερμοκρασία στην οποία ξεκινάει η εξάχνωση του θείου είναι οι 730°C , όπως αυτή μετρήθηκε με την βοήθεια ενός θερμοζεύγους. Η ανάγκη για αλλαγή αυτής της παραμέτρου εμφανίστηκε γιατί οι πολύ μικρές ποσότητες MoO_3 επιμολύνονται γρήγορα (poisoning) και παρεμποδίζονται οι αντιδράσεις εναπόθεσης στο υπόστρωμα.

Στα Σχήματα 3.5(α) και (β) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εναποθέσεων με 140 mg S , 2 mg και 1 mg MoO_3 αντίστοιχα. Οι δύο διεργασίες είχαν παρόμοια αποτελέσματα, δίνοντας νησίδες MoS_2 περίπου $50\text{ }\mu\text{m}$. Οι νησίδες αυτές αν και παρόμοιου μεγέθους με αυτές που προκύπτουν από εναποθέσεις με μεγαλύτερες ποσότητες MoO_3 , αποτελούνται από λίγο μεγαλύτερες τριγωνικές δομές, περίπου $5\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$ και με πολύ καλύτερης ποιότητας τριγωνικό σχήμα. Εκτός των νησίδων έχει γίνει σύνθεση μεμονωμένων τριγωνικών δομών μικρότερου μεγέθους, $<5\text{ }\mu\text{m}$.

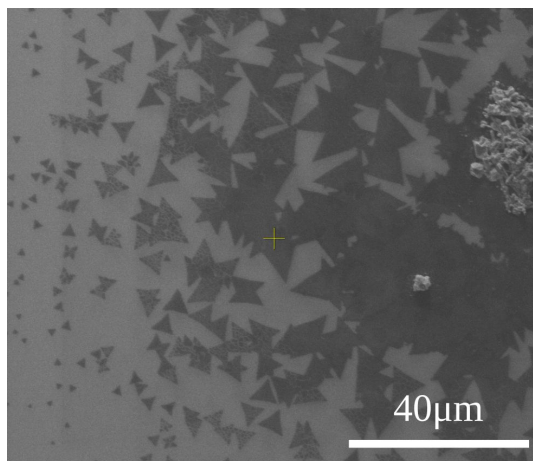


Σχήμα 3.5: Εικόνες SEM από περιοχή με

MoS_2 δομές την επιφάνεια δειγμάτων για την εναπόθεση του οποίου οι συνθήκες είναι $W_S=140\text{mg}$, $T=900^\circ\text{C}$ και (α) $W_{\text{MoO}_3}=2\text{mg}$ και (β) $W_{\text{MoO}_3}=1\text{mg}$.

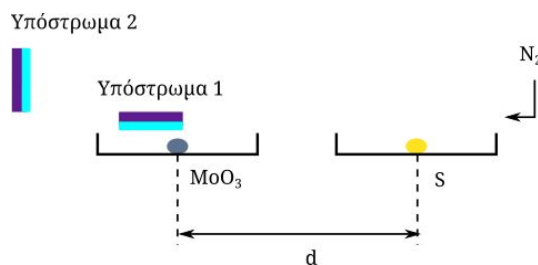
Η ποσότητα 1mg MoO_3 είναι μόλις δεκαπλάσια από την ακρίβεια του ζυγού που χρησιμοποιείται συνεπώς κρίνεται ότι περαιτέρω μείωση του υπόκειται σε σφάλματα. Ρύθμιση των ποσοτήτων των αντιδρώντων μεταφράζεται ως ρύθμιση του λόγου τους, συνεπώς αντί της μείωσης του MoO_3 , η διερεύνηση συνεχίστηκε με αύξηση στην ποσότητα του S.

Ποσότητα $W_S=200\text{mg}$, και MoO_3 $W_{\text{MoO}_3}=2\text{mg}$, οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των επιμέρους τριγωνικών δομών που συνθέτουν τις MoS_2 νησίδες, $\sim 10\ \mu\text{m}$ μήκος πλευράς, Σχήμα 3.6. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένες από τις δομές έχουν στην επιφάνειά τους ρωγμές.

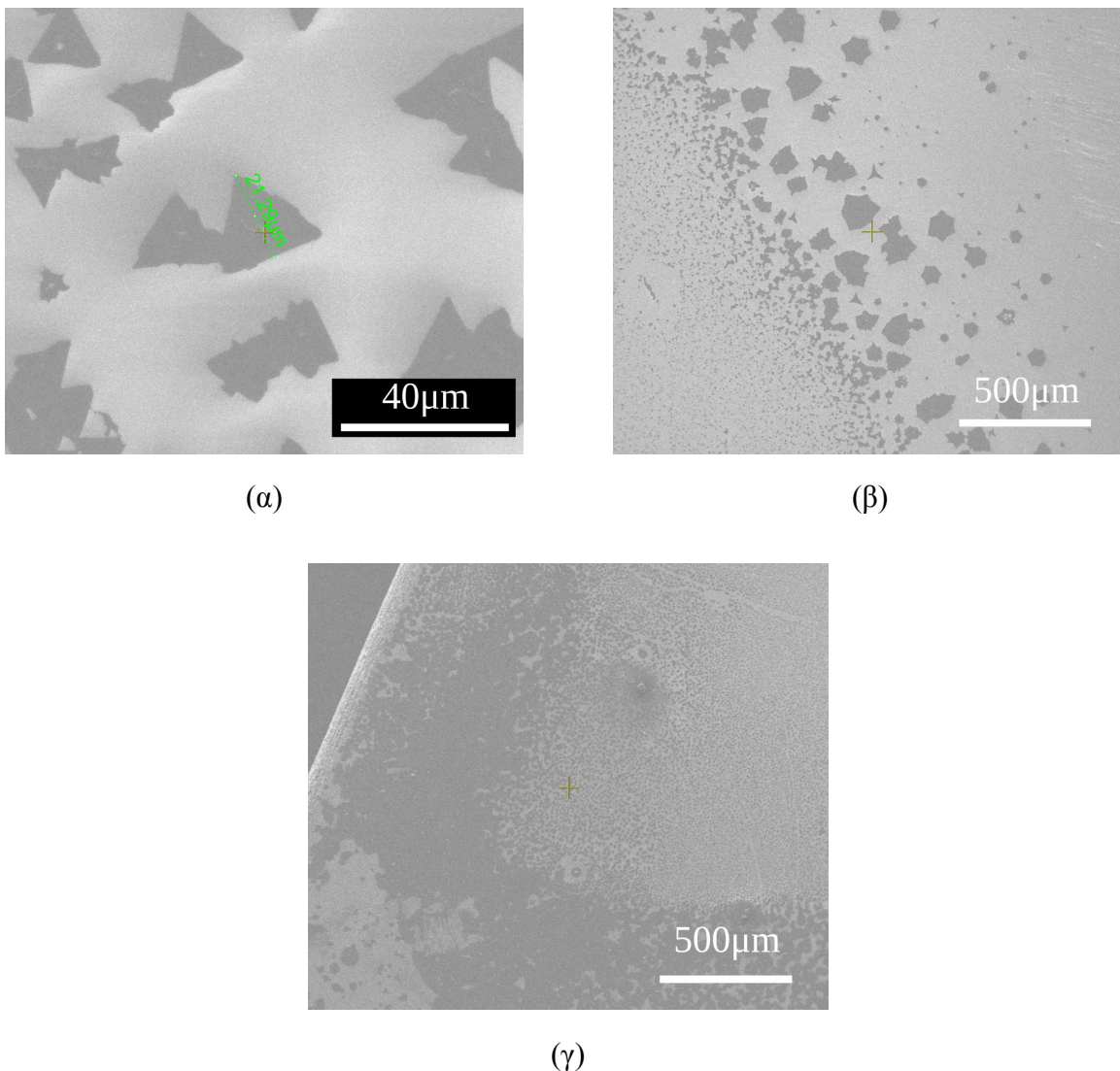


Σχήμα 3.6: Εικόνα SEM από περιοχή με MoS_2 δομές την επιφάνεια του δείγματος για την εναπόθεση του οποίου οι συνθήκες είναι $W_S=200\text{mg}$, $W_{\text{MoO}_3}=2\text{mg}$ και $T=900^\circ\text{C}$.

Συνδυασμός των διατάξεων I και III (Σχήμα 3.7), με 70 mg S, 2 mg MoO_3 και 0.5 mL διαλύματος $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ συγκέντρωσης 2 mg/mL οδήγησε στην αύξηση του πλήθους και του μεγέθους των μεμονωμένων δομών διαφόρων σχημάτων, τρίγωνα $\sim 4\text{-}20\ \mu\text{m}$, αστέρια τριών και έξι κορυφών και εξάγωνα, Σχήματα 3.8(α) και (β). Επίσης στο Σχήμα 3.8(γ) φαίνονται περιοχές στις οποίες οι τριγωνικές δομές ενώνονται, σχηματίζοντας μεγαλύτερες, μη κανονικού σχήματος. Αυτό παρατηρείται σε όλες τις περιοχές στις οποίες μετά το spin coating με το διάλυμα Na_2MoO_4 τα εναποτεθειμένα σωματίδια είχαν μεγαλύτερο μέγεθος.



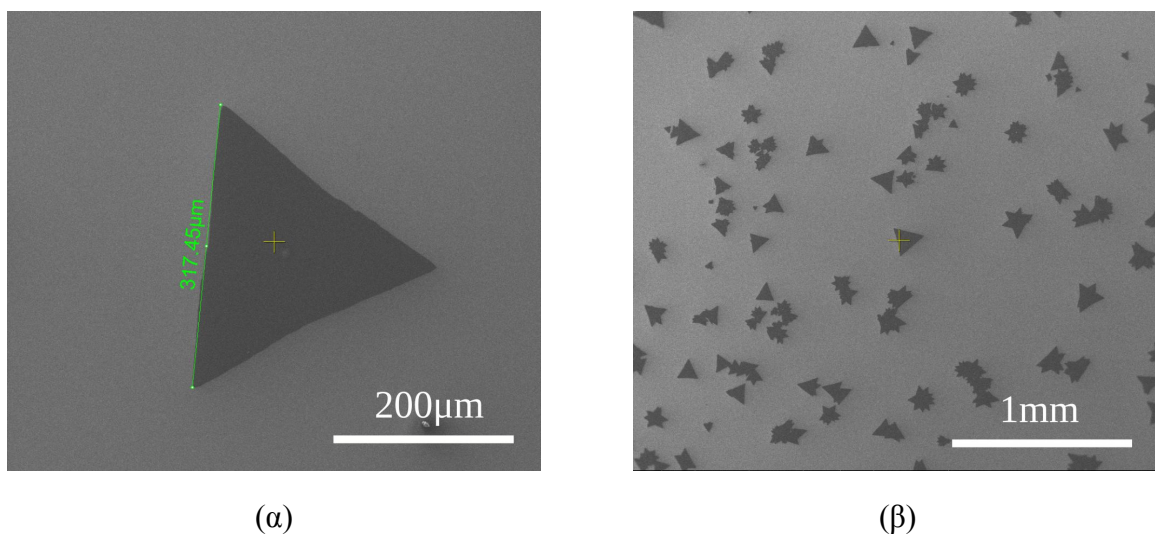
Σχήμα 3.7: Συνδυασμός των διατάξεων I και III.



Σχήμα 3.8: Εικόνες SEM από περιοχή με MoS_2 δομές την επιφάνεια του δείγματος για την εναπόθεση του οποίου οι συνθήκες είναι $W_s=70\text{mg}$, $W_{\text{MoO}_3}=2\text{mg}$, $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}=2\text{mg/mL}$ και $T=900^\circ\text{C}$.

Η αφαίρεση του πρόδρομου υλικού MoO_3 (και άρα της διάταξης I), με ταυτόχρονη αύξηση του θείου (>300 mg) και υλοποίηση μιας νέας διάταξης η οποία αποτελεί συνδυασμό των III και IV καταφέραμε να συνθέσουμε μεγάλες τριγωνικές δομές και σχεδόν πλήρη επικάλυψη της επιφάνειας του δείγματος. Ένα εκ των δύο υποστρωμάτων της διάταξης IV (υπόστρωμα 1) καθώς και το υπόστρωμα της διάταξης III (υπόστρωμα 2), Σχήματα 2.3(γ) και (δ) του κεφαλαίου 2, είχαν επικαλυφθεί με διάλυμα $\text{Na}_2\text{MoO}_4:\text{H}_2\text{O}$ πριν την έναρξη της εναπόθεσης.

Στο Σχήμα 3.9 φαίνεται η επιφάνεια του υποστρώματος I. Μεγάλα τρίγωνα (200-300 μm), Σχήμα 3.9(α), με ευθύγραμμες πλευρές σχηματίστηκαν, σε συνδυασμό με δομές εξίσου μεγάλες αλλά μη κανονικού σχήματος, Σχήμα 3.9(β), σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος.

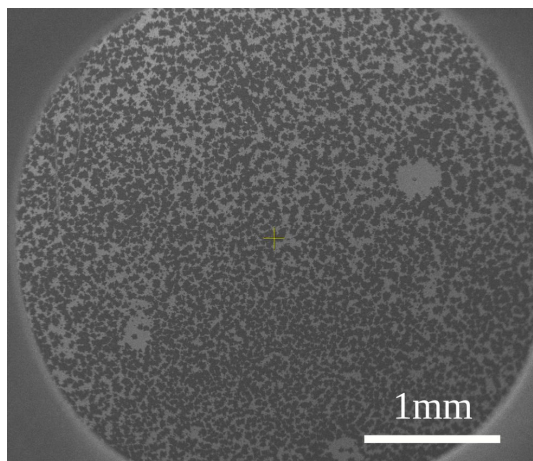


Σχήμα 3.9: Εικόνες SEM από περιοχές με

MoS_2 δομές την επιφάνεια του υποστρώματος 1, για την εναπόθεση του οποίου οι συνθήκες είναι $W_S=300\text{mg}$, $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}=1\text{mg/mL}$ και $T=900^\circ\text{C}$. (α) Τριγωνική δομή μεγέθους 317 μm και (β) MoS_2 δομές διαφόρων σχημάτων.

Το υπόστρωμα 2, μετά τη διεργασία σύνθεσης του MoS_2 , είχε καλυφθεί σχεδόν εξ ολοκλήρου από δομές του υλικού, Σχήμα 3.10.

Αξίζει να σημειωθεί η απουσία σωματιδίων και ενώσεων οι οποίες δεν έχουν μετατραπεί πλήρως σε MoS_2 , από τις επιφάνειες και των δύο δειγμάτων. Επίσης ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι, πλέον, οι διατάξεις III και IV έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνθεση μονοστρωματικού MoS_2 σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα τη διευκόλυνση περαιτέρω διεργασιών, π.χ. λιθογραφία και εναπόθεση ηλεκτροδίων, στα δείγματα ως έχουν και χωρίς να είναι απαραίτητη η μεταφορά του υλικού σε νέο υπόστρωμα.



Σχήμα 3.10: Εικόνες SEM από περιοχή με MoS_2 δομές την επιφάνεια του υποστρώματος 2, για την εναπόθεση του οποίου οι συνθήκες είναι $W_S=300\text{mg}$, $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}=1\text{mg/mL}$ και $T=900^\circ\text{C}$.

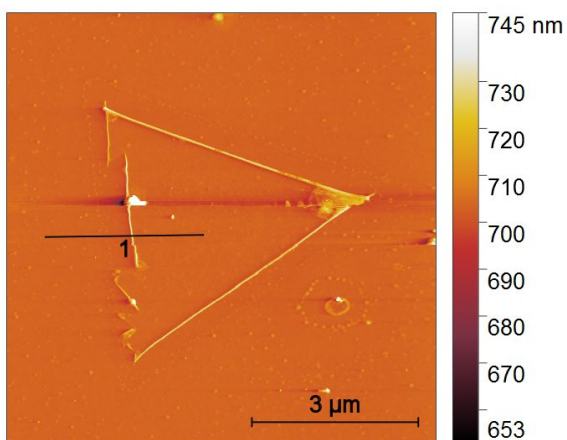
3.2 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης

Χαρακτηρισμός τριγωνικών δομών με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) χρησιμεύει στον προσδιορισμό του πάχους και άρα τον αριθμό των στρωμάτων υλικού δομών, δεδομένου ότι το πάχος του κάθε μονοατομικού στρώματος είναι ~ 0.65 nm. Αρχικά έγινε σύγκριση δύο τριγωνικών δομών οι οποίες παρουσίαζαν διαφορετική απόχρωση στο οπτικό μικροσκόπιο. Η τριγωνική δομή του Σχήματος 3.11(α) παρουσίαζε απόχρωση γαλάζιου χρώματος στο οπτικό μικροσκόπιο. Σύμφωνα με το διάγραμμα ύψους (Σχήμα 3.11(β)), το πάχος της δομής είναι 0.7 nm, οπότε συμπεραίνουμε ότι αποτελείται από μόνο ένα στρώμα MoS_2 . Οι πλευρές της δομής φαίνεται ότι έχουν αναδιπλωθεί, σε αυτό αποδίδεται και η κορυφή στο διάγραμμα ύψους στο σύνορο μεταξύ υποστρώματος και δομής.

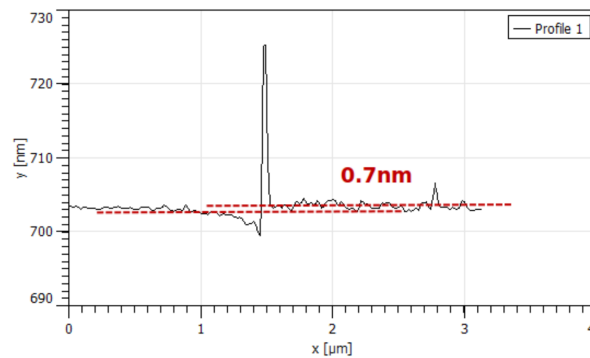
Στο Σχήμα 3.11(γ), η δομή στο κέντρο είχε κίτρινο χρώμα στο οπτικό μικροσκόπιο και η δομή στο κάτω αριστερά άκρο γαλάζιο (φαίνεται ένα μόνο τμήμα της δομής το οποίο όμως αρκεί για να μετρηθεί το ύψος της - οι εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου δεν φαίνονται εδώ). Το διάγραμμα ύψους, Σχήμα 3.11(δ) (Profile 1) του γαλάζιου τριγώνου επιβεβαιώνει ότι αποτελείται από ένα στρώμα (πάχος 0.7 nm). Οι πολλαπλές κορυφές μικρού ύψους, καθώς και η μεγάλη στο πέρας του διαγράμματος αποδίδονται στις εμφανείς, στο Σχήμα 3.10(γ), ρωγμές και

αναδιπλώσεις στην επιφάνεια της δομής. Οι ατέλειες αυτές στην επιφάνεια της δομής αποδίδονται σε τάση η οποία πιθανόν αναπτύχθηκε κατά την ψύξη του δείγματος λόγω διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής μεταξύ του υποστρώματος και του MoS_2 . Το διάγραμμα ύψους της διατομής του κίτρινου τριγώνου, Σχήμα 3.11(δ) (Profile 2), υποδεικνύει ότι αποτελείται από πολλαπλά στρώματα MoS_2 .

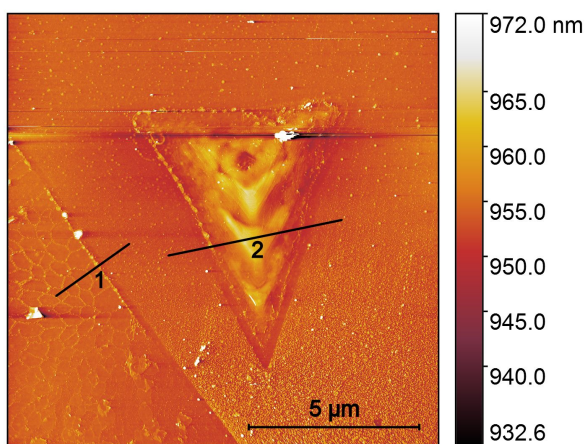
Στα Σχήματα 3.12(α) και (γ) φαίνονται οι πλευρές τριγωνικών δομών. Η εναπόθεση είχε γίνει με τη διάταξη IV με $W_s=400$ mg και $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4}=1$ mg/mL. Στα δύο αυτά σχήματα φαίνεται, να υπάρχει μια περιοχή, σε όλο το μήκος και των δύο πλευρών, με λίγο μεγαλύτερο πάχος από την υπόλοιπη δομή, η περιοχή επισημαίνεται από τις λευκές διακεκομμένες γραμμές. Αυτό επιβεβαιώνεται στα διαγράμματα ύψους, Σχήματα 3.12(β) και (δ), κεντρικότερα σημεία της δομής έχουν διαφορά ύψους σε σχέση με το υπόστρωμα 0.76 nm και 0.67 nm αντίστοιχα, κάτι το οποίο υποδηλώνει μονοστρωματική δομή και στις δύο περιπτώσεις. Η περιοχή μεγαλύτερου ύψους έχει διαφορά 0.84 nm (Σχήμα 3.12(β)) και 0.6 nm (Σχήμα 3.12(δ)), άρα αποτελείται και αυτή από ένα μονό επιπλέον στρώμα υλικού. Αυτό σε συνδυασμό με την παρατήρηση ότι το ύψος της περιοχής μειώνεται σταδιακά προς το εσωτερικό της δομής οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δομή έχει υποστεί αναδίπλωση και έχουν σχηματίσει περιοχές δύο στρωμάτων στις πλευρές της.



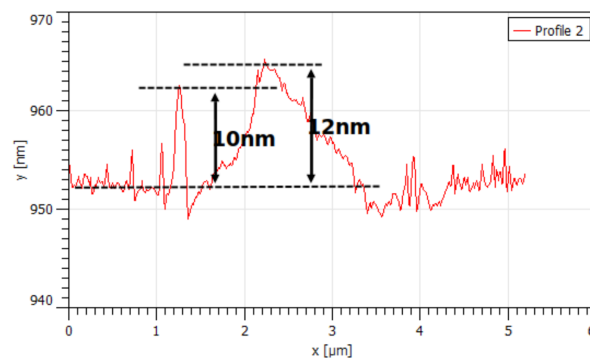
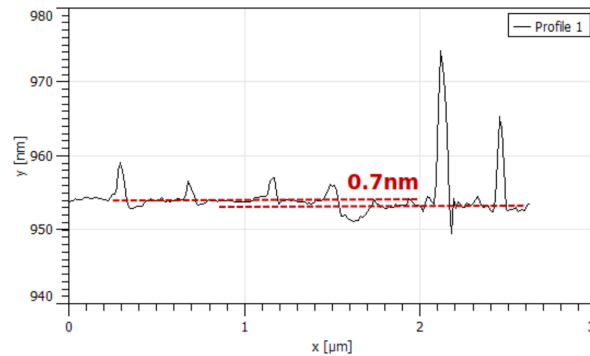
(α)



(β)

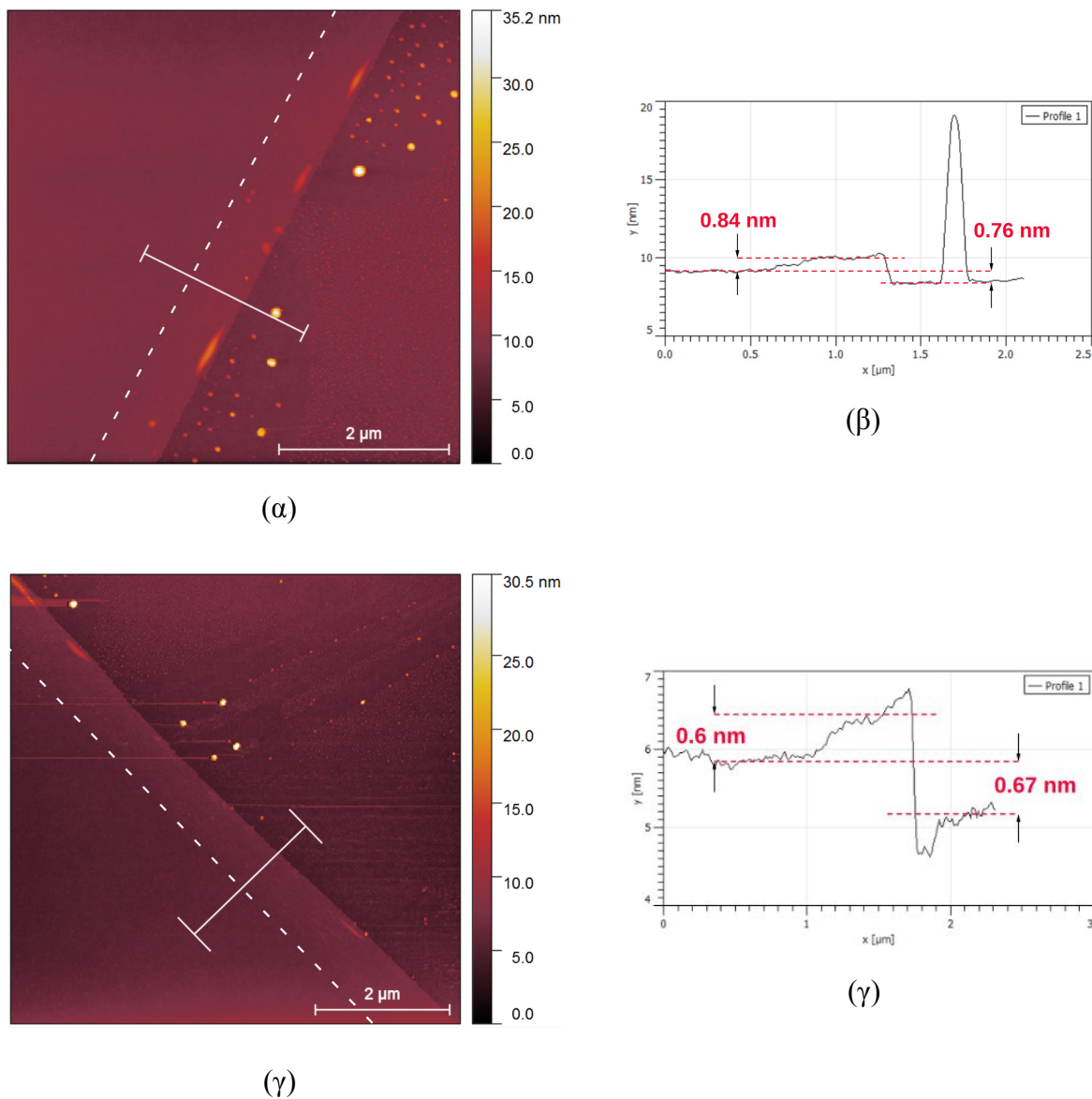


(γ)



(δ)

Σχήμα 3.11: AFM (α) AFM σε τρίγωνική δομή, (β) διάγραμμα ύψους κατά μήκος της διατομής του (α), (γ) AFM σε τριγωνικές δομές διαφορετικού πάχους (κάτω αριστερά), (δ) διάγραμμα ύψους κατά μήκος της διατομής 1 στο (γ) και (ε) διάγραμμα ύψους κατά μήκος της διατομής 2 στο (γ).



Σχήμα 3.12: (α) AFM σε τριγωνική δομή (πάνω αριστερά), (β) διάγραμμα ύψους κατά μήκος της διατομής του (α), (γ) AFM σε τριγωνική δομή (κάτω αριστερά), (δ) διάγραμμα ύψους κατά μήκος της διατομής (γ). Στα (α) και (γ) οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν το σημείο μέχρι το οποίο φτάνουν οι αναδιπλώσεις.

3.3 Φασματοσκοπία Raman

Τα δείγματα μελετήθηκαν επιπλέον με φασματοσκοπία Raman (πράσινη δέσμη laser μήκους κύματος 532 nm, σε θερμοκρασία δωματίου). Χαρακτηριστικές κορυφές για το MoS₂ σε ένα φάσμα Raman είναι οι E_{2g}^1 (~383 cm⁻¹) και A_{1g} (~406 cm⁻¹) όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι ακριβείς τιμές κυματάριθμων (wavenumber) καθώς και η μεταξύ τους απόσταση είναι ενδεικτικές της μορφολογίας και του πάχους της υπό μελέτη MoS₂ δομής [15-17]. Στον Πίνακα 3.1 γίνεται αντιστοίχιση της διαφοράς συχνότητων με το πλήθος των στρωμάτων από τα οποία αποτελείται μια δομή. Αύξηση στο πάχος οδηγεί σε μείωση της E_{2g}^1 συχνότητας (redshift) και αύξηση της A_{1g} (blueshift) με συνεπαγόμενη αύξηση της μεταξύ τους απόστασης.

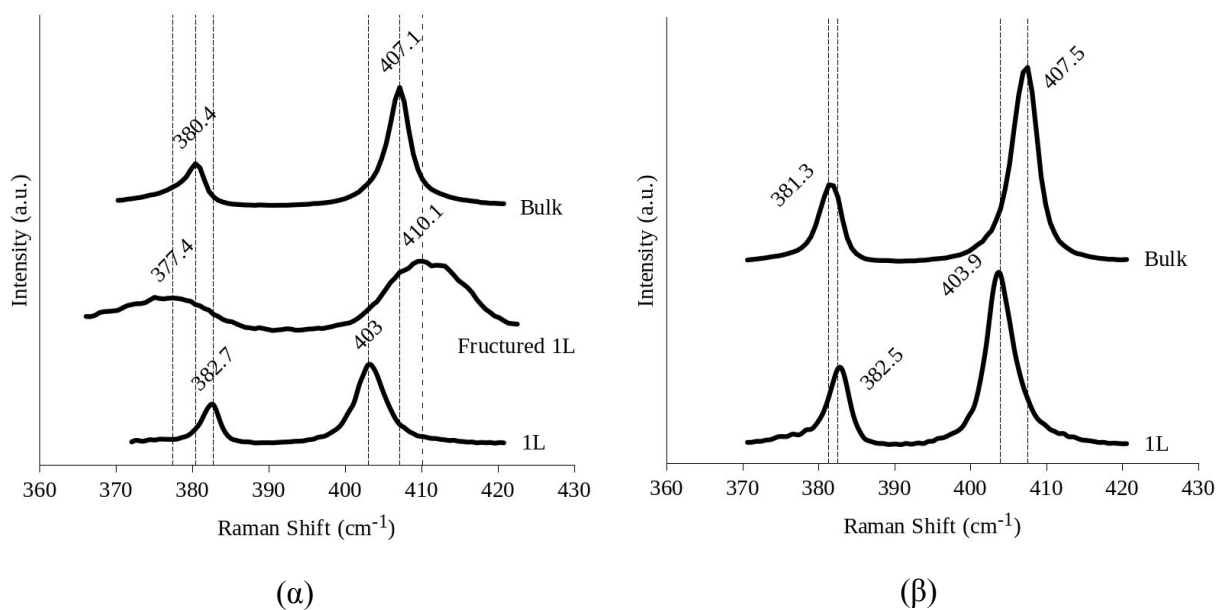
Πίνακας 3.1: Συχνότητες E_{2g}^1 και A_{1g} κορυφών και η μεταξύ τους απόσταση συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων της MoS₂ δομής. [17]

Αριθμός Στρωμάτων MoS ₂	E_{2g}^1	A_{1g}	Απόσταση Κορυφών
1	384.7	402.7	18
2	382.5	404.9	22.4
3	382.4	405.7	23.3
4	382.4	406.7	24.3
bulk	383	407.8	24.8

Στο Σχήμα 3.13(α) παρουσιάζονται διαγράμματα Raman από διαφορετικές τριγωνικές δομές οι οποίες έχουν χαρακτηριστεί και με AFM. Η απόσταση μεταξύ των κορυφών στη δομή του Σχήματος 3.12 (1L) είναι 20.8 cm⁻¹ τιμή πολύ κοντά σε αυτή που αντιστοιχεί σε δομή ενός στρώματος στον Πίνακα 3.1. Για το τρίγωνο πολλών στρωμάτων του Σχήματος 3.11(γ) η απόσταση 26.7 cm⁻¹ ανάμεσα στις συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται κορυφές υποδηλώνουν μεγάλο πάχος της δομής, η οποία πλέον δεν είναι 2D αλλά bulk. Η μονοστρωματική δομή του

Σχήματος 3.11(γ) παρουσιάζει απόσταση κορυφών 32.7 cm^{-1} , τιμή πολύ υψηλότερη και από αυτή που αποδίδεται σε bulk μορφή του MoS_2 , παρόλο που είναι επιβεβαιωμένα ενός στρώματος. Αυτό συμβαίνει γιατί εκτός από την αύξηση του πάχους, απομάκρυνση των κορυφών μπορεί να προκληθεί ρωγμές στην επιφάνεια της δομής οι οποίες έχουν δημιουργηθεί λόγω τάσης η οποία ασκείται από το υπόστρωμα στο MoS_2 [15]. Η ύπαρξη ρωγμών έχει επιβεβαιωθεί με την απεικόνιση μέσω AFM (Σχήμα 3.11(γ)).

Χαρακτηρισμός επιπλέον δομών επιβεβαιώνει τα ανωτέρω αποτελέσματα καθώς και την αποτελεσματικότητα της διάταξης IV. Οι κορυφές των τριγωνικών δομών που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία έχουν, τυπικά, μεταξύ τους απόσταση $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. Συνεπώς οι δομές που σχηματίζονται είναι μονοστρωματικές. Επίσης, σε διαφορετικά σημεία των κλειστών film (Σχήμα 3.10) που σχηματίζονται λαμβάνονται μετρήσεις οι οποίες ως επί το πλείστον υποδεικνύουν μονοστρωματική δομή με λίγα σημεία να έχουν μεγαλύτερο πάχος, Σχήμα 3.13(β).



Σχήμα 3.13: Διαγράμματα Raman (α) διαφορετικής μορφολογίας τριγωνικών δομών (β) από διαφορετικά σημεία κλειστού film

3.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

3.4.1 Εισαγωγή

Ο χαρακτηρισμός των ηλεκτρικών ιδιοτήτων δομών MoS₂ πραγματοποιήθηκε σε με τη μέθοδο δύο ακίδων σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \in [80 \text{ K}, 300 \text{ K}]$). Όλες οι μετρήσεις έγιναν υπό συνθήκες κενού εντός απομονωμένου θαλάμου. Η πτώση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με παροχή υγρού αζώτου στο θάλαμο κενού, εντός του οποίου βρίσκεται το δείγμα, εντός του θαλάμου υπάρχουν επίσης θερμαντικά στοιχεία και αισθητήρες θερμοκρασίας, τα οποία επικοινωνούν με ελεγκτή, ώστε να επιτυγχάνεται ο καλύτερος δυνατός έλεγχος της τιμής της θερμοκρασίας χαρακτηρισμού.

Σε υπόστρωμα Si/SiO₂ πάνω στο οποίο έχει γίνει σύνθεση MoS₂, τοποθετήθηκαν ηλεκτρόδια Ti (5 nm)/Au (40 nm) μέσω της μεθόδου εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων. Οι ακίδες βολφραμίου (W) του συστήματος ηλεκτρικών μετρήσεων έρχονται σε επαφή με τα ηλεκτρόδια, με χρήση ειδικών βερνιέρων που ελέγχουν την κίνησή τους στις τρεις διαστάσεις, εφαρμόζουν ανάμεσά τους συνεχή διαφορά δυναμικού και κατευθύνουν το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη μέσα από αμπερόμετρο. Ο έλεγχος των εφαρμοζόμενων διαφορών δυναμικού και η καταγραφή των μετρήσεων του ρεύματος γίνονται μέσω ειδικού λογισμικού σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Σχηματισμός ηλεκτροδίων

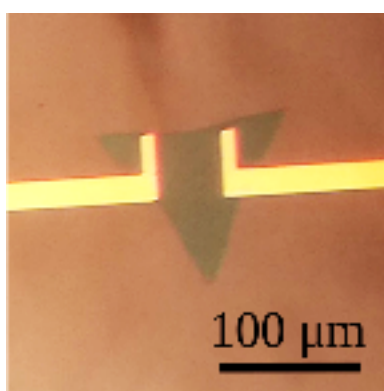
Για τον σχηματισμό των ηλεκτροδίων, χρησιμοποιήθηκε αρχικά η τεχνική αρνητικής λιθογραφίας και έπειτα από την επιμετάλλωση μέσω της τεχνικής εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων, εφαρμόστηκε η μέθοδος lift-off, για τον σχηματισμό ηλεκτροδίων Ti/Au στις δομές MoS₂. Η διάταξη της μάσκας λιθογραφίας περιλαμβάνει ηλεκτρόδια με αποστάσεις 80 μm, 50 μm, 20 μm, 10 μm, 5 μm και 2 μm.

3.4.2 I-V μετρήσεις σε δομές MoS₂

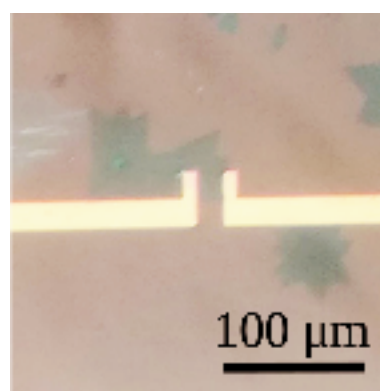
Με τη μέθοδο που περιγράφηκε παραπάνω χαρακτηρίστηκαν τρεις δομές MoS₂. Στα Σχήματα 3.14(α)-(γ) παρουσιάζονται οι δομές αυτές μετά την εναπόθεση των ηλεκτροδίων, δομή 1, 2 και 3 αντίστοιχα. Οι δομές των Σχημάτων 3.14(α) και (β) ανήκουν στο ίδιο δείγμα, στο οποίο η

διεργασία ανάπτυξης MoS_2 έχει πραγματοποιηθεί σε διαφορετικό εργαστήριο¹ και υπό διαφορετικές συνθήκες για τις οποίες δεν υπάρχουν λεπτομέρειες. Το υλικό από το οποίο αποτελούνται οι συγκεκριμένες δομές, καθώς και το μονοστρωματικό πάχος τους επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία Raman, κατά την οποία εμφανίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές με απόσταση $\sim 21\text{cm}^{-1}$ μεταξύ τους, και με AFM.

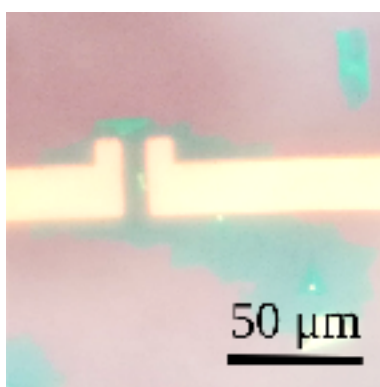
Σε κάθε μια από τις διατάξεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρον έγινε σάρωση τάσεων $[-2\text{ V}, 2\text{ V}]$ με βήμα 0.1 V , για θερμοκρασίες $[80\text{K}, 300\text{K}]$ με βήμα θερμοκρασιών 20K . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από υψηλότερες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, υπό συνθήκες κενού.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 3.14: (α) Δομή 1 με ηλεκτρόδια απόστασης $50\ \mu\text{m}$ (β) Δομή 2 με ηλεκτρόδια απόστασης $20\ \mu\text{m}$
(γ) Δομή 3 με ηλεκτρόδια απόστασης $10\ \mu\text{m}$.

¹ Παραχωρήθηκε από τον Δρ. Ι. Παρθένιο, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ.

Υπολογισμός ειδικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης

Η πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος, j , που διαρρέει μια διάταξη υπακούει στο νόμο του Ohm

$$j = -\frac{1}{\rho} \frac{dV}{dx} \quad (1)$$

όπου dV/dx η κλίση του δυναμικού, και ρ η ειδική αντίσταση. Στην περιοχή όπου η ειδική αντίσταση εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του υλικού η ένταση του ρεύματος, I , είναι ανάλογη της διαφοράς δυναμικού, V , οπότε

$$I = -\frac{ah}{\rho s} V \quad (2)$$

όπου h είναι το πάχος της προς μελέτη δομής, a το φάρδος των ηλεκτροδίων και s οι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, τα μεγέθη αυτά ορίζονται στο Σχήμα 3.15(β).

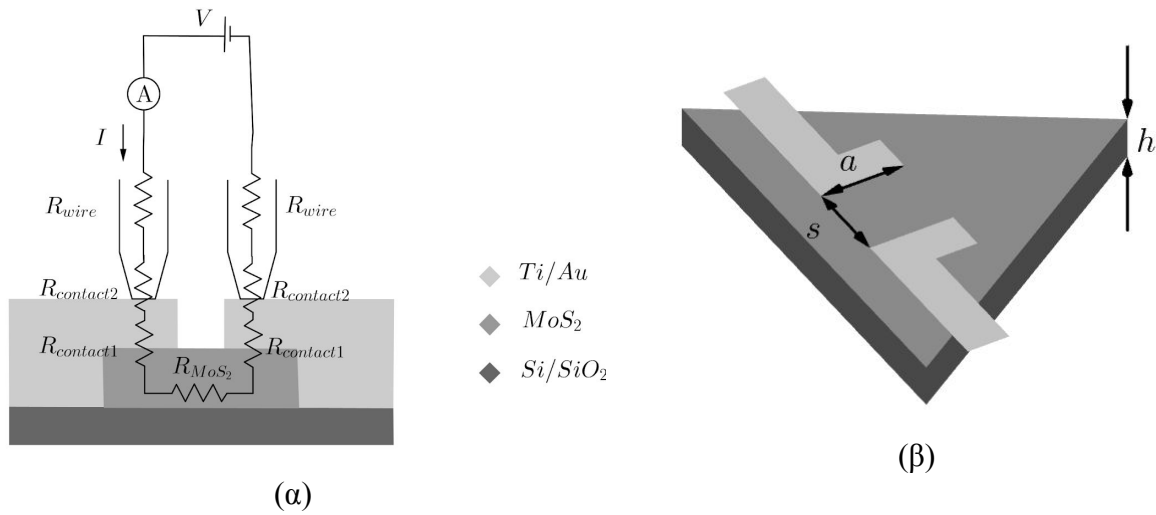
Η συνολική της διάταξης αποτελείται από την αντίσταση του υλικού που μεσολαβεί μεταξύ των ηλεκτροδίων R_{MoS_2} , τις αντιστάσεις επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων και του MoS_2 $R_{contact1}$, τις αντιστάσεις επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων και των ακίδων $R_{contact2}$ και τις αντιστάσεις των αγωγών R_{wire} .

Το Σχήμα 3.14(α) παρέχει εικονική αναπαράσταση (όχι υπό κλίμακα) του κλειστού κυκλώματος μετρήσεων. Οι αντιστάσεις των αγωγών και των επαφών μεταξύ ακίδων και είναι αμελητέες. Επίσης θεωρούμε πολύ καλή επαφή μεταξύ ημιαγωγού και ηλεκτροδίων οπότε προσεγγιστικά αμελούνται και οι $R_{contact1}$.

Προσεγγιστικά η ειδική αγωγιμότητα, σ , μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο

$$\sigma = (\rho)^{-1} = \left(R_{MoS_2} \frac{ah}{s} \right)^{-1} \quad (3)$$

όπου h είναι το πάχος της προς μελέτη δομής, a το φάρδος των ηλεκτροδίων και s οι η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, τα μεγέθη αυτά ορίζονται στο Σχήμα 3.15(β).



Σχήμα 3.15: (α) Αναπαράσταση του κλειστού κυκλώματος μετρήσεων. (β) Σχηματική αναπαράσταση ενός ζεύγους ηλεκτροδίων πάνω σε MoS₂ δομή.

Σε υψηλές θερμοκρασίες ($T \approx 300$ K), το MoS₂ ενός στρώματος, συμπεριφέρεται κυρίως ως μεταλλικός αγωγός, και η αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός. Η ημιαγωγίμη περιοχή θερμοκρασιών μπορεί να υποδιαιρεθεί σε δύο υποπεριοχές, κάθε μια με διαφορετικό μηχανισμό αγωγιμότητας [55, 56]. Στην πρώτη υποπεριοχή, που αφορά τις υψηλότερες σχετικά θερμοκρασίες, η αγωγιμότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4)$$

όπου E_a ενέργεια ενεργοποίησης και k_B η σταθερά Boltzmann. Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της $\ln(\sigma) = f(T^{-1})$ (διάγραμμα Arrhenius).

Στη δεύτερη υποπεριοχή η αγωγιμότητα υπακούει στη σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}\right] \quad (5)$$

σύμφωνα με το μοντέλο Mott Variable Range Hopping (VRH) [25, 26, 54-56], όπου d η διάσταση του συστήματος και T_0 η χαρακτηριστική θερμοκρασία του μοντέλου. Για σύστημα 2 διαστάσεων ο εκθέτης της σχέσης (5) είναι ίσος με $\frac{1}{3}$. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό ένας φορέας φορτίου μεταπηδά (hops) σε άλλο σημείο του ημιαγωγού, διαφορετικής ενεργειακής στάθμης. Το μέσο μήκος κάθε βήματος (range) εξαρτάται από τη χαρακτηριστική θερμοκρασία T_0 καθώς και από τη θερμοκρασία του συστήματος T , εξού και η ονομασία Variable Range Hopping [54].

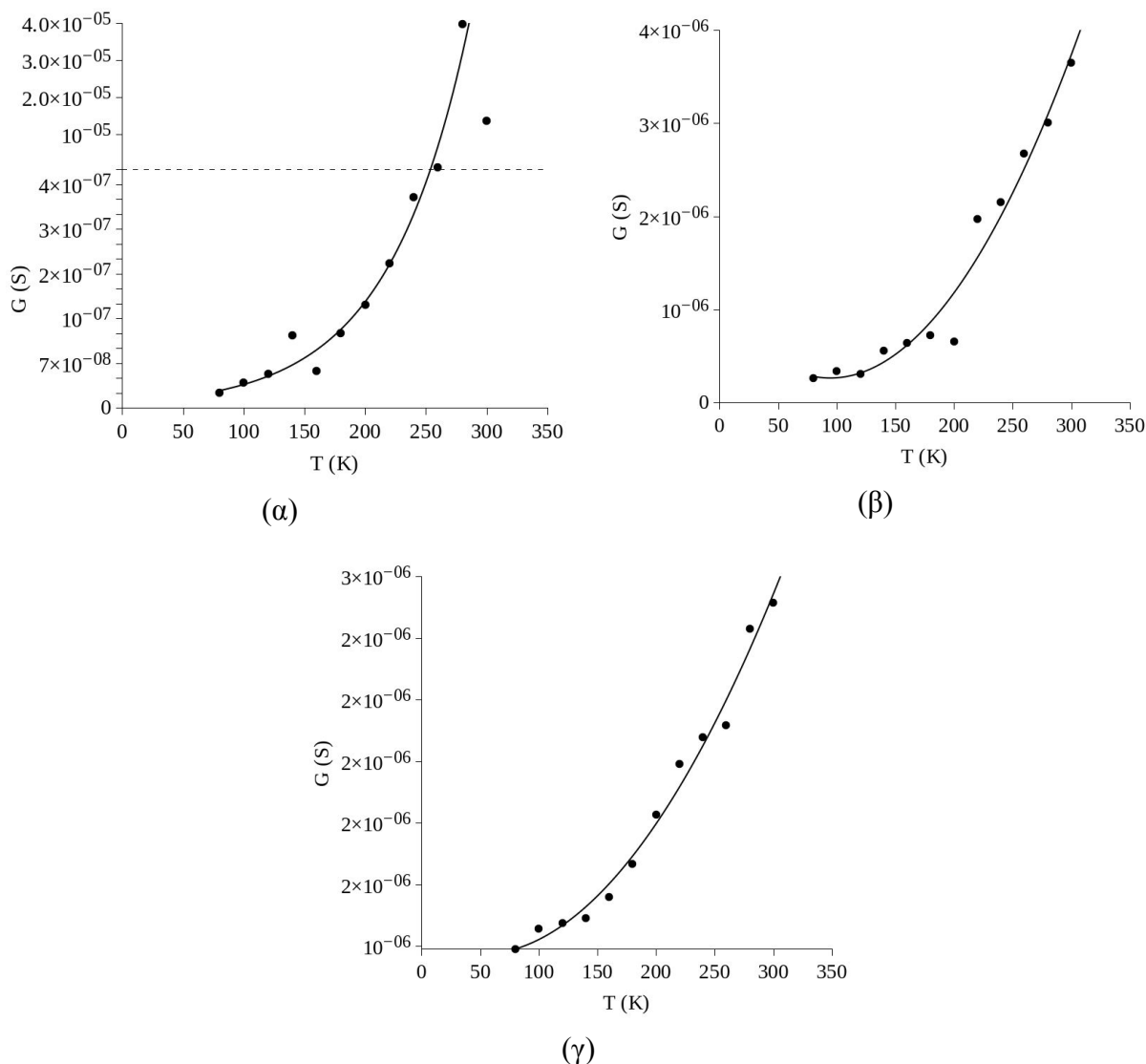
3.4.3 Αποτελέσματα

Η μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσεται της θερμοκρασίας για κάθε μια από τις τρεις δομές που μελετήθηκαν παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16. Στο διάγραμμα του Σχήματος 3.16(α), δομή 1, και για θερμοκρασία μεγαλύτερη των 280 K η αγωγιμότητα ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, άρα το υλικό φαίνεται να συμπεριφέρεται σαν μεταλλικός αγωγός. Σε κάθε άλλη περίπτωση διαπιστώνεται αύξουσα σχέση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία επομένως οι δομές συμπεριφέρονται σαν ημιαγωγοί.

Τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης σε κάθε μια από τις δομές, όπως αυτά ορίζονται στο Σχήμα 3.15(β), παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

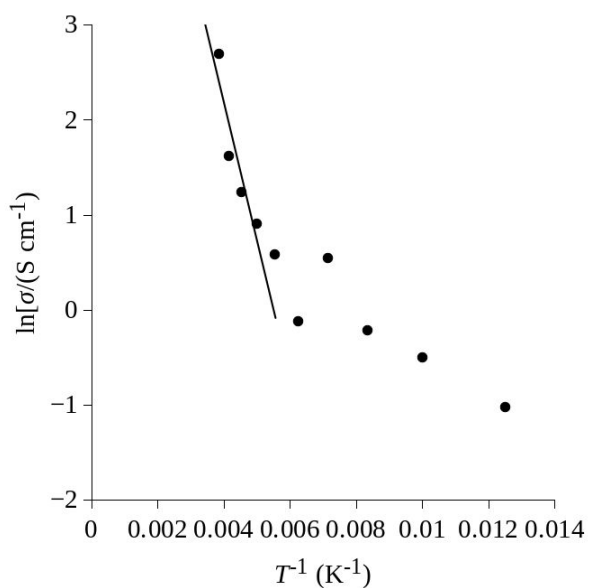
Πίνακας 3.3: Τιμές μεγεθών για τον υπολογισμό της ειδικής αγωγιμότητας των διαφόρων δομών MoS₂.

	Δομή 1	Δομή 2	Δομή 3
$a(\mu\text{m})$	50	50	40
$s(\mu\text{m})$	50	20	10
$h(\text{nm})$	0.7	0.7	0.7

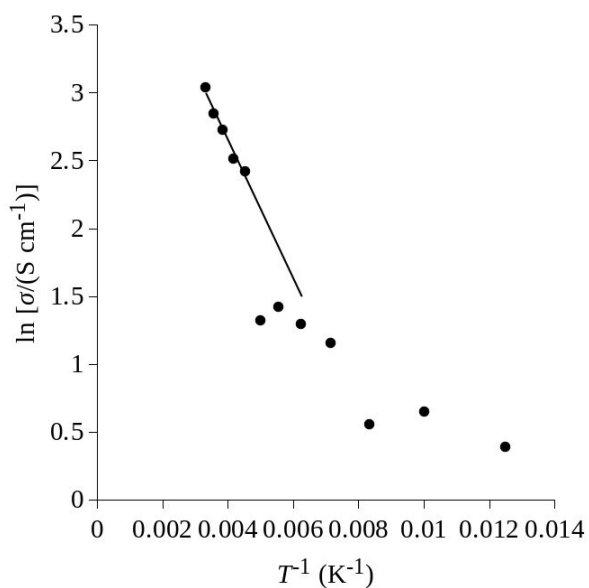


Σχήμα 3.16: Διαγράμματα $G=f(T)$ για (α) τη δομή 1, (β) τη δομή 2 και (γ) τη δομή 3. Οι γραμμές μεταξύ των σημείων υπάρχουν μόνο ως οπτικός οδηγός.

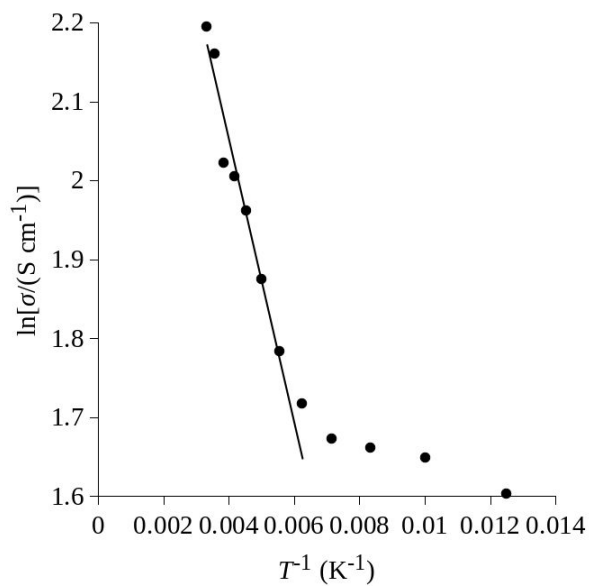
Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 K, 220 K και 180 K, για τις δομές 1, 2 και 3 αντίστοιχα, ισχύει σχέση (4). Το αποτέλεσμα της γραμμικής παλινδρόμησης στα πειραματικά δεδομένα για τα συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιών καταδεικνύει τη γραμμική σχέση μεταξύ $\ln \sigma$ και T^{-1} , Σχήμα 3.17. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα δεδομένα αποκλίνουν από τη συμπεριφορά που προβλέπει το μοντέλο της θερμικής ενεργοποίησης, οπότε και εμφανίζεται η αλλαγή στο μηχανισμό αγωγιμότητας.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 3.17: Διαγράμματα $\ln(\sigma)=f(T^{-1})$ και ευθείες που προκύπτουν με τη μέθοδο γραμμικής παλινδρόμησης για (α) τη δομή 1, (β) τη δομή 2 και (γ) τη δομή 3.

Για θερμοκρασίες μικρότερες των 200 K, 220 K και 180 K, για τις δομές 1, 2 και 3 αντίστοιχα, η εξάρτηση του $\ln(\sigma)$ από το $T^{-1/3}$ επιβεβαιώνεται με εφαρμογή της μεθόδου γραμμικής παλινδρόμησης στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, Σχήμα 3.18.

Σε κάθε περίπτωση έγινε προσπάθεια διατήρησης του του συντελεστή συμμεταβολής της γραμμικής παλινδρόμησης, β (μετονομάστηκε από R^2 για να μη συγχέεται με μεγέθη αντίστασης), σε όσο το δυνατόν υψηλότερη τιμή, ≥ 0.8 .

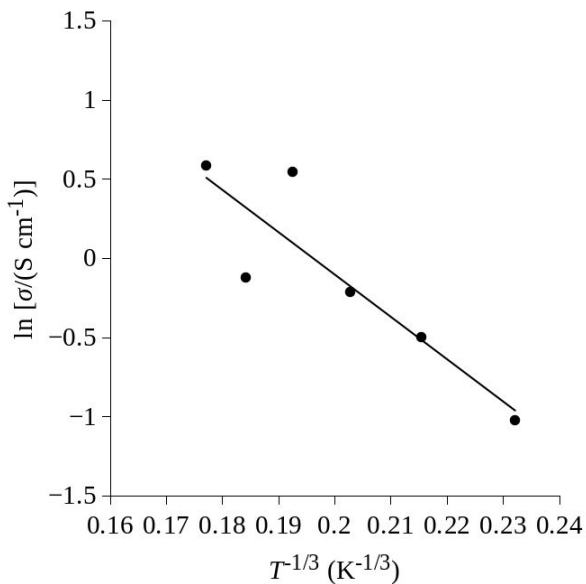
Στον Πίνακα 3.4 συνοψίζονται οι μηχανισμοί αγωγιμότητας κάθε δομής, οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης και χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 3.4: Τα εύρη θερμοκρασιών κάθε μηχανισμού αγωγιμότητας T_{TA} , thermal activation με τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης και T_{VRH} , VRH με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

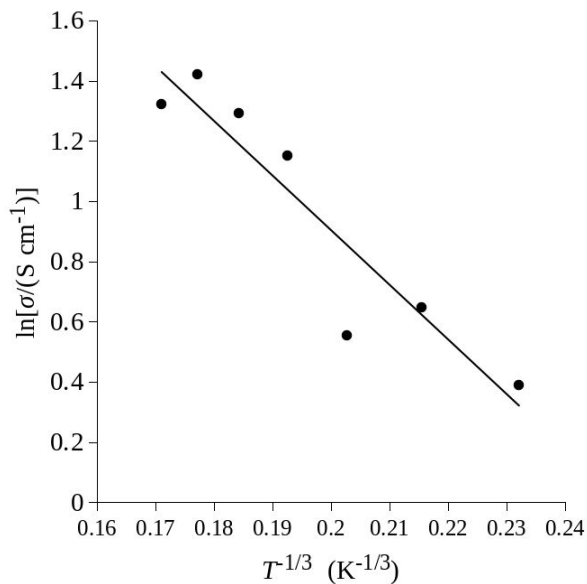
	Δομή 1	Δομή 2	Δομή 3
T_{TA} (K)	200-260	220-300	180-300
E_d (meV)	125	44	15.5
T_{VRH} (K)	80-180	80-200	80-160
T_0 (K)	19.1×10^3	5.97×10^3	9.3

Μια πιθανή εξήγηση των παραπάνω παρατηρήσεων στηρίζεται στην παραδοχή του γεγονότος ότι η αγωγιμότητα οφείλεται σε διακριτά βήματα των φορέων του ρεύματος. Τα βήματα αυτά, στο δισδιάστατο χώρο, συνιστούν ένα δίκτυο. Το πλήθος των μελών αυτού του δικτύου είναι ανάλογο του $\exp(-E_d/k_B T)$. Σε υψηλές θερμοκρασίες το δίκτυο είναι πυκνό, με αποτέλεσμα οποιοσδήποτε νέος σύνδεσμος (μέλος το δικτύου) που δημιουργείται, να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Για τον λόγο αυτό και $\sigma \sim \exp(-E_d/k_B T)$. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, όμως, το δίκτυο είναι αραιό και δεν συνεισφέρουν όλοι οι σύνδεσμοι στην αγωγιμότητα αλλά ένας σκελετός (percolation backbone). Για να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα κάποιος επιπλέον

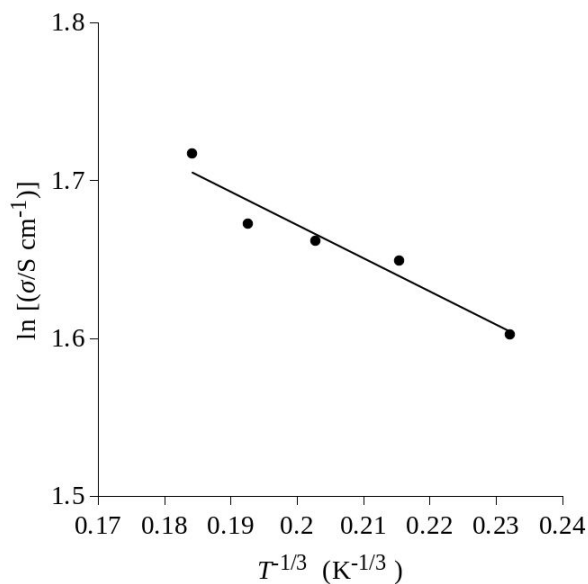
σύνδεσμος πρέπει να ανήκει στο backbone percolation. Για αυτό η αγωγιμότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία ως $\sigma \sim \exp(-(T_0/T)^{-1/3})$.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 3.18: Διαγράμματα $\ln(\sigma)=f(T^{-1/3})$ και ευθείες που προκύπτουν με τη μέθοδο γραμμικής παλινδρόμησης για (α) τη δομή 1, (β) τη δομή 2 και (γ) τη δομή 3.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

4.1 Συμπεράσματα

Η επιτυχής, ως προς τη δομή και την επαναληψιμότητα, σύνθεση δισδιάστατου MoS_2 με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών, είναι διαδικασία ευαίσθητη στις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται (πίεση, θερμοκρασία, ποσότητες αντιδρώντων κ.λπ.). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί των παραπάνω συνθηκών με στόχο την αναπτυξη του δισδιάστατου αυτού υλικού με την μέγιστη δυνατή επιφάνεια καθώς και τη βέλτιστη ποιότητα.

Η σύνθεση με χρήση MoO_3 ως πρόδρομο συστατικό για το Mo απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή ως προς το χρονικό πλαίσιο εισαγωγής ατμών S στην ατμόσφαιρα του συστήματος καθώς μπορεί να προκληθεί επιμόλυνση (poisoning) του MoO_3 και η διεργασία να αποτύχει. Επίσης μεγάλες ποσότητες MoO_3 οδηγούν στην εναπόθεση ενώσεων που προκύπτουν από τη μερική αναγωγή του, οξείδια και οξυσουλφίδια, στην επιφάνεια του υποστρώματος. Τα ζητήματα αυτά επιλύθηκαν με χρήση μικρών ποσοτήτων MoO_3 , 1-2 mg, και με το χρονισμό της εξάτμισης του S μετά την εκκίνηση της εξάχνωσης του MoO_3 . Με αυτή τη μέθοδο επιτεύχθηκε η σύνθεση νησίδων MoS_2 ο οποίος αποτελείται από επιμέρους τριγωνικές δομές.

Με την επικάλυψη του υποστρώματος με διάλυμα $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ πριν τη σύνθεση του υλικού και την υλοποίηση δύο νέων διατάξεων, στη διαδικασία CVD, επιτεύχθηκε η απουσία των ενδιάμεσων ενώσεων Mo από την επιφάνεια των υποστρωμάτων, καθώς και ο σχηματισμός δομών MoS_2 σε όλη την επιφάνειά τους. Συγκεκριμένα:

- τοποθέτηση του δείγματος κάθετα στη ροή του αερίου όπου επιτυγχάνεται ο σχηματισμός σχεδόν κλειστού film πάχους ενός μόνο στρώματος και
- χρήση δύο υποστρωμάτων με τις πλευρές που προορίζονται για την εναπόθεση σε επαφή το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλου μεγέθους τριγωνικών δομών (τουλάχιστον 100 μm), πάχους ενός στρώματος σε όλη την επιφάνεια και των δύο υποστρωμάτων.

Επιπλέον επιβεβαιώθηκε ότι τα φάσματα Raman μιας MoS_2 δομής μπορούν, μέσω της απόστασης των δύο χαρακτηριστικών κορυφών E_{2g}^1 και A_{1g} , να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το πάχος της (αριθμό στρωμάτων) αλλά και για την επιφανειακή της μορφολογία. Σε μονοστρωματική δομή, η απόσταση των δύο κορυφών είναι περίπου 20cm^{-1} και αυξάνεται είτε

λόγω μεγαλύτερου πάχους της δομής είτε λόγω ρωγμών στην επιφάνειά της. Τα ανωτέρω συμφωνούν και με τις πληροφορίες που παρέχει το AFM.

Μετρήσεις DC αγωγιμότητας υπό συνθήκες κενού και σε διάστημα θερμοκρασιών [80K, 300K] επιβεβαιώνουν ότι οι διατάξεις που εξετάστηκαν έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά και εμφανίζονται δύο κυρίαρχοι μηχανισμοί αγωγιμότητας, thermal activation στις υψηλές σχετικά θερμοκρασίες και Mott variable range hopping στις χαμηλότερες.

4.2 Προοπτικές

Η επιτυχής σύνθεση ενός ή μερικών στρωμάτων MoS_2 δομων μεγάλης επιφάνειας πρέπει να συνοδευτεί από συστηματική και σε βάθος μελέτη των ιδιοτήτων, ηλεκτρικών και οπτικών, που το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές σε ηλεκτρονικές διατάξεις και διατάξεις αισθητήρων. καθώς και του τρόπου με τον οποίο οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τις συνθήκες σύνθεσης. Η δισδιάστατη και ημιαγώγιμη φύση του το καθιστά κατάλληλο για χρήση σε πολύ μικρού, μεγέθους, φορητές και εύκαμπτες διατάξεις. Οι δομές MoS_2 μπορούν, επίσης, να αξιοποιηθούν στην ενεργό επιφάνεια αισθητήρων για τον εντοπισμό μεταβολών στο περιβάλλον του: άσκηση πίεσης, αλλαγή θερμοκρασίας, παρουσία ακτινοβολίας, αερίων και διαφόρων πτητικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, θα ακολουθήσει αναλυτική έρευνα της απόκρισης του υλικού στην παρουσία βιολογικών μορίων στο περιβάλλον του θα βοηθήσει στο σχεδιασμό και την υλοποίηση διατάξεων βιοαισθητήρων για ανίχνευση αλυσίδων DNA, καρκινικών δεικτών κ.α.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Wang, H., Yu, L., Lee, Y.-H., Shi, Y., Hsu, A., Chin, M. L., Li, L.-J., Dubey, M., Kong, J., & Palacios, T. (2012). Integrated Circuits Based on Bilayer MoS₂ Transistors. *Nano Letters*, 12(9), 4674-4680. 10.1021/nl302015v
- [2] Cho, B., Kim, A. R., Park, Y., Yoon, J., Lee, Y.-J., Lee, S., Yoo, T. J., Chang, C. G., Lee, B. H., Ko, H. C., Kim, D.-H., & Hahm, M. G. (2015). Bifunctional Sensing Characteristics of Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomic-Layered MoS₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(4), 2952-2959. 10.1021/am508535x
- [3] Das, S., Padney, D., Thomas, J., & Roy, T. (2019). 2D materials, graphene, organic photovoltaics, perovskites, silicon, transition-metal dichalcogenides. *Advanced Materials*, 31(1), 1802722. 10.1002/adma.201802722
- [4] Cao, M.-S., Cai, Y.-Z., He, P., Shu, J.-C., Cao, W.-Q., & Yuan, J. (2019). 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*, 359, 1265 - 1302. 10.1016/j.cej.2018.11.051
- [5] Dervin, S., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2016). 2D nanostructures for water purification: graphene and beyond. *Nanoscale*, 8(33), 15115-15131. 10.1039/C6NR04508A
- [6] Voiry, D., Mohite, A., & Chhowalla, M. (2015). Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chem. Soc. Rev.*, 44(9), 2702-2712. 10.1039/C5CS00151J
- [7] Κατάκης, Δ., Μεθενίτης, Κ., Μητσοπούλου, Χ., & Πνευματικάκης, Γ. (2002). *Ανόργανη Χημεία Β' : Τα στοιχεία*. Εκδόσεις Παπαζήση.

- [8] Τσαγκάρης, Ι. Μ. (1985). *Ανόργανος Χημεία των Στοιχείων Μεταπτώσεως* (Vol. 2ος). Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- [9] Kuc, A., Zibouche, N., & Heine, T. (2011). Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS2. *Phys. Rev. B*, 83(24), 245213. 10.1103/PhysRevB.83.245213
- [10] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., & Kis, A. (2011). Single-layer MoS2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3), 147-150. 10.1038/nnano.2010.279
- [11] Qi, J., Lan, Y.-W., Stieg, A. Z., Chen, J.-H., Zhong, Y.-L., Li, L.-J., Chen, C.-D., Zhang, Y., & Wang, K. L. (2015). Piezoelectric effect in chemical vapour deposition-grown atomic-monolayer triangular molybdenum disulfide piezotronics. *Nature Communications*, 6(1), 7430. 10.1038/ncomms8430
- [12] Park, M., Park, Y. J., Chen, X., Park, Y.-K., Park, M.-S., & Ahn, J.-H. (2016). MoS2-Based Tactile Sensor for Electronic Skin Applications. *Advanced Materials*, 28(13), 2556-2562. 10.1002/adma.201505124
- [13] Cho, B., Kim, A. R., Park, Y., Yoon, J., Lee, Y.-J., Lee, S., Yoo, T. J., Kang, C. G., Lee, B. H., Ko, H. C., Kim, D.-H., & Hahm, M. G. (2015). Bifunctional Sensing Characteristics of Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomic-Layered MoS2. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(4), 2952-2959. 10.1021/am508535x
- [14] Liu, B., Chen, L., Liu, G., Abbas, A. N., Fathi, M., & Zhou, C. (2014). High-Performance Chemical Sensing Using Schottky-Contacted Chemical Vapor Deposition Grown Monolayer MoS2 Transistors. *ACS Nano*, 8(5), 5304-5314. 10.1021/nn5015215
- [15] Wu, D., Huang, H., Zhu, X., He, Y., Xie, Q., Chen, X., Zheng, X., Duan, H., & Gao, Y. (2016). E'' Raman Mode in Thermal Strain-Fractured CVD-MoS2. *Crystals*, 6(11). 10.3390/cryst6110151

- [16] Hao, S., Yang, B., & Gao, Y. (2016). Quenching induced fracture behaviors of CVD-grown polycrystalline molybdenum disulfide films. *RSC Adv.*, 6(64), 59816-59822. 10.1039/C6RA08543A
- [17] Li, H., Zhang, Q., Yap, C. C. R., Tay, B. K., Edwin, T. H. T., Olivier, A., & Baillargeat, D. (2012). From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7), 1385-1390. 10.1002/adfm.201102111
- [18] Pondick, J. V., Xing, J., Zhou, Y., & Cha, J. J. (2018). Stepwise Sulfurization from MoO₃ to MoS₂ via Chemical Vapor Deposition. *ACS Applied Nano Materials*, 1(10), 5655-5661. 10.1021/acsnm.8b01266
- [19] Park, T., Bae, C., Lee, H., Leem, M., Kim, H., Ahn, W., Kim, J., Lee, E., Shin, H., & Kim, H. (2019). Non-equilibrium fractal growth of MoS₂ for electrocatalytic hydrogen evolution. *CrystEngComm*, 21(3), 478-486. 10.1039/C8CE01952E
- [20] Zhang, X., Nan, H., Xiao, S., Wan, X., Ni, Z., Gu, X., & Ostrikov, K. (2017). Shape-Uniform, High-Quality Monolayered MoS₂ Crystals for Gate-Tunable Photoluminescence. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(48), 42121-42130. 10.1021/acsmi.7b14189
- [21] Zhang, J., Wang, F., Shenoy, V. B., Tang, M., & Lou, J. (2020). Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD). *Materials Today*. 10.1016/j.mattod.2020.06.012
- [22] Liu, Z., Amani, M., Najmaei, S., Xu, Q., Zou, X., Zhou, W., Yu, T., Qiu, C., Birdwell, G. A., Crowne, F. J., Vajtai, R., Yakobson, B. I., Xia, Z., Dubey, M., Ajayan, P. M., & Lou, J. (2014). Strain and structure heterogeneity in MoS₂ atomic layers grown by chemical vapour deposition. *Nature Communications*, 5(1). 10.1038/ncomms6246

- [23] Lee, Y.-H., Zhang, X.-Q., Zhang, W., Chang, M.-T., Lin, C.-T., Chang, K.-D., Yu, Y.-C., Wang, J. T.-W., Chang, C.-S., Li, L.-J., & Lin, T.-W. (2012). Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, 24(17), 2320-2325. 10.1002/adma.201104798
- [24] Lee, Y.-H., Yu, L., Wang, H., Fang, W., Ling, X., Shi, Y., Lin, C.-T., Huang, J.-K., Chang, M.-T., Chang, C.-S., Dresselhaus, M., Palacios, T., Li, L.-J., & Kong, J. (2013). Synthesis and Transfer of Single-Layer Transition Metal Disulfides on Diverse. *Nano Letters*, 13(4). 10.1021/nl400687n
- [25] Hippalgaonkar, K., Wang, Y., Ye, Y., Qiu, D. Y., Zhu, H., Wang, Y., Moore, J., Louie, S. G., & Zhang, X. (2017). High thermoelectric power factor in two-dimensional crystals of MoS₂. *Phys. Rev. B*, 95(11), 115407. 10.1103/PhysRevB.95.115407
- [26] Ghatak, S., Pal, A. N., & Ghosh, A. (2011). Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors. *ACS Nano*, 5(10), 7707-7712. 10.1021/nn202852j
- [27] Michail, A., Parthenios, J., Anestopoulos, D., Galiotis, C., Christian, M., Ortolani, L., Morandi, V., & Papagelis, K. (2018). Controllable, eco-friendly, synthesis of highly crystalline 2D-MoS₂ and clarification of the role of growth-induced strain. *2D Materials*, 5(3), 035035. 10.1088/2053-1583/aac610
- [28] Singh, A., Moun, M., & Singh, R. (2019). Effect of different precursors on CVD growth of molybdenum disulfide. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 772 - 779. 10.1016/j.jallcom.2018.12.230
- [29] Li, S., Lin, Y.-C., Liu, X.-Y., Hu, Z., Wu, J., Nakajima, H., Liu, S., Okazaki, T., Chen, W., Minari, T., Sakuma, Y., Tsukagoshi, K., Suenaga, K., Taniguchi, T., & Osada, M. (2019). Wafer-scale and deterministic patterned growth of monolayer MoS₂ via vapor-liquid-solid method. *Nanoscale*, 11(34), 16122-16129. 10.1039/C9NR04612G

- [30] Lin, Y.-C., Zhang, W., Huang, J.-K., Liu, K.-K., Lee, Y.-H., Liang, C.-T., Chu, C.-W., & Li, L.-J. (2012). Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization. *Nanoscale*, 4(20), 6637-6641. 10.1039/C2NR31833D
- [31] Najmaei, S., Liu, Z., Zhou, W., Zou, X., Shi, G., Lei, S., Yakobson, B. I., Idrobo, J.-C., Ajayan, P. M., & Lou, J. (2013). Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nature Materials*, 12(8), 745-759. 10.1038/nmat3673
- [32] Wang, S., Rong, Y., Fan, Y., Pacios, M., Bhaskaran, H., He, K., & Warner, J. H. (2014). Shape Evolution of Monolayer MoS₂ Crystals Grown by Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*, 26(22), 6371-6379. 10.1021/cm5025662
- [33] Lin, Z., Zhao, Y., Zhou, C., Zhong, R., Wang, X., Tsang, Y. H., & Chai, Y. (2015). Controllable Growth of Large-Size Crystalline MoS₂ and Resist-Free Transfer Assisted with a Cu Thin Film. *Scientific Reports*, 5(1). 10.1038/srep18596
- [34] Ling, X., Lee, Y.-H., Lin, Y., Fang, W., Yu, L., Dresselhaus, M. S., & Kong, J. (2014). Role of the Seeding Promoter in MoS₂ Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 14(2), 464-472. 10.1021/nl4033704
- [35] Zhan, Y., Liu, Z., Najmaei, S., Ajayan, P. M., & Lou, J. (2012). Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate. *Small*, 8(7), 966-971. 10.1002/sml.201102654
- [36] Baek, S. H., Choi, Y., & Choi, W. (2015). Large-Area Growth of Uniform Single-Layer MoS₂ Thin Films by Chemical Vapor Deposition. *Nanoscale Research Letters*, 10(1). 10.1186/s11671-015-1094-x
- [37] Pawbake, A. S., Pawar, M. S., Jadkar, S. R., & Late, D. J. (2016). Large area chemical vapor deposition of monolayer transition metal dichalcogenides and their temperature

- dependent Raman spectroscopy studies. *Nanoscale*, 8(5), 3008-3018. 10.1039/C5NR07401K
- [38] Senthilkumar, V., Tam, L. C., Kim, Y. S., Sim, Y., Seong, M.-J., & Jang, J. I. (2014). Direct vapor phase growth process and robust photoluminescence properties of large area MoS₂ layers. *Nano Research*, 7(12), 1759-1768. 10.1007/s12274-014-0535-7
- [39] Bergeron, H., Sangwan, V. K., McMorrow, J. J., Campbell, G. P., Balla, I., Liu, X., Bedzyk, M. J., Marks, T. J., & Hersam, M. C. (2017). Chemical vapor deposition of monolayer MoS₂ directly on ultrathin Al₂O₃ for low-power electronics. *Applied Physics Letters*, 110(5), 053101. 10.1063/1.4975064
- [40] Balendhran, S., Ou, J. Z., Bhaskaran, M., Sriram, S., Ippolito, S., Vasic, Z., Kats, E., Bhargava, S., Zhuiykov, S., & Kalantar-zadeh, K. (2012). Atomically thin layers of MoS₂ via a two step thermal evaporation–exfoliation method. *Nanoscale*, 4(2), 461-466. 10.1039/C1NR10803D
- [41] Wang, S., Wang, X., & Warner, J. H. (2015). All Chemical Vapor Deposition Growth of MoS₂:h-BN Vertical van der Waals Heterostructures. *ACS Nano*, 9(5), 5246-5254. 10.1021/acsnano.5b00655
- [42] Singh, A., Moun, M., & Singh, R. (2019). Effect of different precursors on CVD growth of molybdenum disulfide. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 772 - 779. 10.1016/j.jallcom.2018.12.230
- [43] Withanage, S. S., Lopez, M., Sameen, W., Charles, V., & Khondaker, S. I. (2019). Elucidation of the growth mechanism of MoS₂ during the CVD process. *MRS Advances*, 4, 581–586. 10.1557/adv.2018.660
- [44] Li, B., Gong, Y., Hu, Z., Brunetto, G., Yang, Y., Ye, G., Zhang, Z., Lei, S., Jin, Z., Bianco, E., Zhang, X., Wang, W., Lou, J., Galvão, D. S., Tang, M., Yakobson, B. I., Vajtai, R., &

- Ajayan, P. M. (2016). Solid–Vapor Reaction Growth of Transition–Metal Dichalcogenide Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(36), 10656-10661. 10.1002/anie.201604445
- [45] Weber, T., Muijsers, J. C., van Wolput, J. H. M. C., Verhagen, C. P. J., & Niemantsverdriet, J. W. (1996). Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO₃ to MoS₂, As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33), 14144-14150. 10.1021/jp961204y
- [46] Venkata Subbaiah, Y. P., Saji, K. J., & Tiwari, A. (2016). Atomically Thin MoS₂: A Versatile Nongraphene 2D Material. *Advanced Functional Materials*, 26(13), 2046-2069. 10.1002/adfm.201504202
- [47] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., & Heinz, T. F. (2010). Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105(13), 136805. 10.1103/PhysRevLett.105.136805
- [48] Avouris, P., Heinz, T. F., & Low, T. (Eds.). (2017). *2D materials : properties and devices*. Cambridge University Press. ISBN: 9781107163713
- [49] Banks, C. E., & Brownson, D. A. C. (Eds.). (2018). *2D MATERIALS Characterization, Production and Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN: 9781498747394
- [50] He, G., Ghosh, K., Singiseti, U., Ramamoorthy, H., Somphonsane, R., Bohra, G., Matsunaga, M., Higuchi, A., Aoki, N., Najmaei, S., Ajayan, P. M., & Bird, J. P. (2015). Conduction Mechanisms in CVD-Grown Monolayer MoS₂ Transistors: From Variable-Range Hopping to Velocity Saturation. *Nano Letters*, 15(8), 5052-5058. 10.1021/acs.nanolett.5b01159

- [51] Τσαγκάρης, Ι. Μ. (1983). *Ανόργανη Χημεία των Αντιπροσωπευτικών Στοιχείων*. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- [52] Liu, H., Zhu, Y., Meng, Q., Lu, X., Kong, S., Huang, Z., Jiang, P., & Bao, X. (2017). Role of the carrier gas flow rate in monolayer MoS₂ growth by modified chemical vapor deposition. *Nano Research*, 10(2), 643-651. 10.1007/s12274-016-1323-3
- [53] Wang, Z.-G., & Pang, F. (2017). Poisoning of MoO₃ Precursor on Monolayer MoS₂ Nanosheets Growth by Tellurium-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Chinese Physics Letters*, 34(8). 10.1088/0256-307X/34/8/088101
- [54] Gantmakher, V. F. (2005). *Electrons and Disorder in Solids*. CLARENDON PRESS - OXFORD.
- [55] Xue, J., Huang, S., Wang, J.-Y., & Xu, H. Q. (2019). Mott variable-range hopping transport in a MoS₂ nanoflake. *RSC Adv.*, 9(31), 17885-17890. 10.1039/C9RA03150B
- [56] Lo, S.-T., Klochan, O., Liu, C.-H., Wang, W.-H., Hamilton, A. R., & Liang, C.-T. (2014). Transport in disordered monolayer MoS₂ nanoflakes evidence for inhomogeneous charge transport. *Nanotechnology*, 25(37). 10.1088/0957-4484/25/37/375201