

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH CỦA ĐƠN LỚP MoS_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG PHA HƠI HÓA HỌC SỬ DỤNG TIỀN CHẤT HỮU CƠ (MOCVD)

Đỗ Lệ Quyên và Nguyễn Anh Đức*

Khoa Cơ sở Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Tóm tắt. Gần đây, những hiện tượng vật lý mới lạ xuất hiện trên cơ sở hiệu ứng giam giữ lượng tử phù hợp cho vật liệu hai chiều (2D) dạng kim loại chuyển tiếp dichalcogens (TMDC), chẳng hạn như MoS_2 , hay WSe_2 thu hút được sự chú ý to lớn từ các nhà khoa học. Tuy nhiên, việc chế tạo các màng mỏng 2D-TMDC còn nhiều hạn chế, trong đó chủ yếu sử dụng tiền chất dạng vô cơ có nhiệt độ bay hơi lớn, từ đó cho ra màng có phạm vi hẹp, hơn nữa chỉ tập trung thực hiện trên một loại đế là Si/SiO₂. Trong công trình này, màng mỏng 2D-MoS₂ với độ dày chỉ đơn lớp nguyên tử được nghiên cứu tổng hợp thành công bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học sử dụng tiền chất hữu cơ (MOCVD), thực hiện trên một số loại vật liệu đế khác nhau, gồm có silic (Si), silic đioxit (Si/SiO₂), than chì, và thiếc oxit pha tạp flo (FTO). Hình thái học và cấu trúc nguyên tử của bề mặt vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), và kính hiển vi điện tử truyền qua quét (STEM). Tính chất dao động mạng tinh thể và tính chất quang học lần lượt được khảo sát bằng phổ tán xạ Raman và phổ huỳnh quang (PL). Các kết quả cho thấy, với cùng điều kiện chế tạo trong buồng CVD, các màng 2D đều kết tinh tốt với cấu trúc lục giác dạng 2H, tuy nhiên hình thái bề mặt và số lớp (độ dày) lại khác nhau, tùy thuộc vào chất liệu của đế.

Từ khóa: vật liệu hai chiều, đơn lớp MoS_2 , lắng đọng pha hơi hóa học sử dụng tiền chất hữu cơ.

1. Mở đầu

Graphene, vật liệu với độ dày chỉ cỡ kích thước của nguyên tử, khi được phát hiện và đưa vào ứng dụng, đã mở ra một thời đại công nghệ mới, thời đại công nghệ hai chiều (2D) [1-3]. Tuy nhiên, bởi sở hữu vùng cấm năng lượng bằng không ($E_g = 0$ eV) [4], nên graphene biểu hiện giống như kim loại, không phù hợp cho chế tạo các linh kiện điện tử. Để khắc phục nhược điểm đó, người ta đi tìm các dạng vật liệu 2D khác, chẳng hạn như h-BN hay TMDCs [2, 5]. Trong đó, vật liệu bán dẫn 2D dạng kim loại chuyển tiếp dichalcogen (TMDC) được chứng minh là có tiềm năng rất lớn ứng dụng trong lĩnh vực điện tử, quang điện tử [6-8]. Điển hình trong nhóm vật liệu dạng này là đơn lớp MoS_2 (1L-MoS₂), một bán dẫn vùng cấm thẳng ($E_g \approx 1,9$ eV) [9], có lẽ được nghiên cứu phổ biến nhất chỉ sau graphene, không chỉ có tiềm năng ứng dụng trong các lĩnh vực điện tử [10], quang điện tử [8], mà còn cho thấy hiệu quả tốt trong các cảm biến [11, 12], xúc tác điện hóa cho mục đích lưu trữ năng lượng [13-15]. Chẳng hạn cho ứng dụng lưu trữ năng lượng, vật liệu trên nền 2D-MoS₂ được chế tạo gần đây có thể làm tối đa hiệu suất xúc tác cho phản ứng tách nước sinh khí hydro, từ đó có tiềm năng thay thế cho các vật liệu xúc tác dựa trên nền kim loại quý bạch kim (Pt) [15, 16].

Ngày nhận bài: 28/1/2021. Ngày sửa bài: 22/3/2021. Ngày nhận đăng: 29/3/2021.

Tác giả liên hệ: Nguyễn Anh Đức. Địa chỉ e-mail: ducna@vamaru.edu.vn

Về tổng hợp vật liệu 2D-MoS₂, ban đầu người ta đã dựa trên phương pháp từ trên xuống tương tự đối với graphene [4, 9]. Trong phương pháp này, 2D-MoS₂ được chiết tách cơ học từ tiền chất là các hạt kích thước lớn hơn, màng siêu mỏng thu được có chất lượng gần như hoàn hảo, độ tinh khiết gần như tuyệt đối. Tuy nhiên, nhược điểm căn bản ở phương pháp này là không kiểm soát được số lớp, các mảnh vật liệu đơn tinh thể với độ dày khác nhau phân bố ngẫu nhiên trên đế trong khi cấu trúc điện tử của vật liệu thay đổi rất nhạy đối với số lớp. Do đó phương pháp này chỉ phù hợp trong nghiên cứu cơ bản trong các phòng thí nghiệm. Để đưa ra ứng dụng thực tế, đã và đang có một số phương pháp tiếp cận theo chiều hướng ngược lại chẳng hạn như phương pháp lắng đọng pha hơi vật lí (PVD) [17], lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) [18], hay epitaxy chùm tia phân tử (MBE) [19]. Những phương pháp này gọi là phương pháp từ dưới lên, chúng có đặc điểm chung là xuất phát từ các cấu trúc nhỏ hơn như nguyên tử, chùm ion, hay phân tử dạng hơi, hoặc phân tán đều trong một dung dịch dạng lỏng, sau đó liên kết với nhau tạo thành màng. Phương pháp từ dưới lên thường cho ra sản phẩm là các màng siêu mỏng có độ dày đồng đều, phủ trên diện tích rộng, cỡ hàng chục centimet, dễ kiểm soát độ dày, độ ổn định cao. Tuy nhiên chất lượng tinh thể thường rất kém so với phương pháp từ trên xuống, gây ra khoảng cách lớn giữa tính toán lí thuyết và thực nghiệm. Do đó, việc nghiên cứu tổng hợp màng mỏng 2D-MoS₂ bằng phương pháp từ dưới lên với chất lượng cao đang nhận được rất nhiều kỳ vọng. Không những thế, lĩnh vực nghiên cứu vật liệu thấp chiều nói chung, bán dẫn hai chiều nói riêng vẫn đang rất mới ở Việt Nam.

Ngoài việc sở hữu những ưu điểm chung thuộc phương pháp từ dưới lên vừa kể trên, chúng tôi nhận thấy phương pháp CVD còn mang lại những thuận lợi như hệ thiết bị đơn giản, chân không hoạt động ở mức thấp, áp suất lắng đọng gần với áp suất khí quyển, do đó các thành phần căn bản như bơm chân không, buồng phản ứng có chi phí thấp, phù hợp với điều kiện nghiên cứu ở Việt Nam. So sánh với phương pháp CVD sử dụng tiền chất vô cơ truyền thống, trong đó sử dụng tiền chất dạng vô cơ (chủ yếu là bột oxit MoO₃ và bột lưu huỳnh nguyên chất) có nhiệt độ bay hơi lớn, từ đó cho ra màng có phạm vi hẹp, thì phương pháp MOCVD sở hữu những lợi thế như nhiệt độ phản ứng thấp, dễ kiểm soát tốc độ phản ứng, do đó có thể tạo ra các màng đơn lớp đồng đều với diện tích rộng, cũng như dễ dàng mở rộng thực hiện trên nhiều loại đế khác nhau, thay vì chỉ dựa trên Si/SiO₂ theo thường lệ [20, 21]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp màng mỏng hai chiều 1L-MoS₂ bằng phương pháp MOCVD. Hình thái học bề mặt của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua quét (STEM), trong khi các đặc tính về mạng tinh thể, đặc tính quang được phân tích lần lượt bằng phổ tán xạ Raman, phổ huỳnh quang PL. Ngoài ra, bởi sự khác nhau đáng kể về độ giãn nở nhiệt giữa vật liệu đích và vật liệu đế, cũng như phản ứng lắng đọng pha hơi có liên quan mật thiết đến các cơ chế xúc tác bề mặt phức tạp, cho nên tính chất của các màng sản phẩm 2D chế tạo bằng phương pháp CVD thường có sự khác nhau đáng kể khi được chế tạo trên các loại đế khác nhau. Do đó, ngoài sử dụng đế Si/SiO₂ truyền thống, chúng tôi cũng khảo sát sự hình thành màng trên các đế khác như, Si, FTO và than chì.

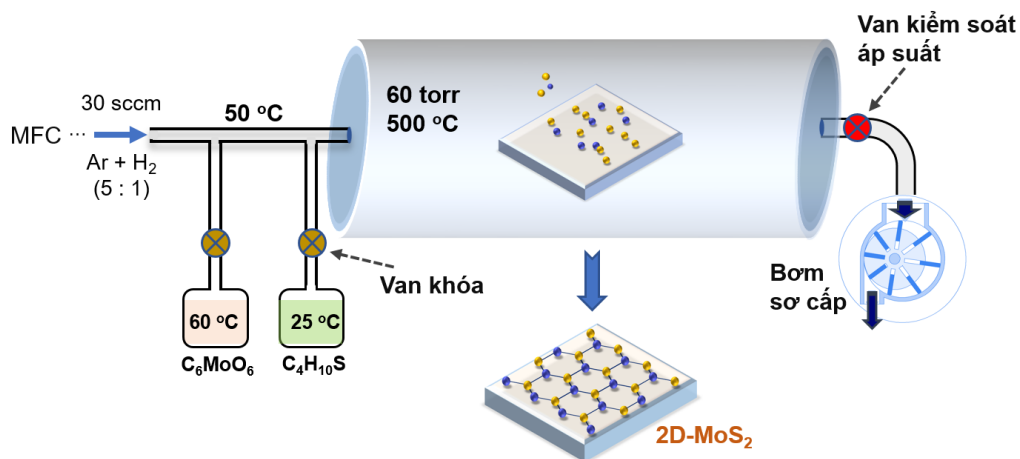
2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thí nghiệm

2.1.1. Quy trình tổng hợp vật liệu 2D-MoS₂

Các màng mỏng 2D-MoS₂ với độ dày cỡ lớp nguyên tử được chế tạo bằng phương pháp MOCVD, dựa trên gợi ý từ Kang. K và cộng sự [20], như minh họa trên Hình 1. Quá trình lắng đọng diễn ra trong một ống thạch anh với đường kính 1 inch, dài 50 inch. Việc chuẩn bị các đế như silic (Si), màng silic dioxit vô định hình độ dày 300 nm (Si/SiO₂), FTO, hay than chì (graphite foil, GF) bao gồm, rửa sạch bằng nước cất, cồn, sấy khô, sau đó đặt vào chính giữa

của ống thạch anh. Các tiền chất hữu cơ của kim loại Molipđen (Mo) và lưu huỳnh (S) lần lượt là molybdenum hexacarbonyl (công thức hóa học $\text{Mo}(\text{CO})_6$), và diethyl sulfide (công thức hóa học $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$). Điểm đáng lưu ý đó là những tiền chất này đều có áp suất hơi cân bằng cao, chúng dễ bay hơi ngay tại nhiệt độ phòng.



Hình 1. Quy trình lắng đọng màng 2D-MoS₂ sử dụng phương pháp MOCVD

Công đoạn lắng đọng màng diễn ra như sau. Bơm sơ cấp được hoạt động đầu tiên, sau đó vận hành trong khoảng 1 giờ để đưa áp suất trong buồng phản ứng thấp xuống cỡ 10^{-3} Torr. Tiếp theo, nhiệt độ của buồng phản ứng được nâng đến 500 °C trong khoảng 30 phút. Áp suất hoạt động được tạo ra và duy trì bằng việc liên tục đưa hỗn hợp khí bao gồm argon và hydro với lưu lượng 30 $\text{cm}^3/\text{phút}$ và tỉ lệ xấp xỉ 5:1 trong suốt quá trình phản ứng. Hỗn hợp khí này cũng đóng vai trò là khí mang, giúp pha loãng và dẫn truyền một cách đều đặn các hơi tiền chất hữu cơ từ bình chứa bên ngoài vào buồng phản ứng. Sau khi điều chỉnh áp suất hoạt động ổn định ở 60 Torr từ van kiểm soát áp suất tự động, giai đoạn lắng đọng màng bắt đầu bằng việc nâng nhẹ nhiệt độ của bình chứa tiền chất $\text{Mo}(\text{CO})_6$ lên 60 °C và giữ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ở nhiệt độ phòng (25 °C), rồi mở từ từ các van khóa như hình vẽ. Quá trình phản ứng lắng đọng diễn ra từ 8 đến 10 giờ.

Để so sánh cơ chế hình thành màng trên các vật liệu đế khác nhau, việc lắng đọng màng trên các đế cần diễn ra trong chính xác cùng một điều kiện. Do đó, để tránh sự xê dịch môi trường phản ứng giữa các lần thí nghiệm, tất cả loại đế như đã nêu được cùng lúc đặt gần kề nhau tại trung tâm buồng phản ứng. Lưu ý rằng, thao tác này rất khó thực hiện ở các phương pháp CVD sử dụng tiền chất vô cơ truyền thống, trong đó chỉ có một loại đế với diện tích nhỏ được đặt ở một vị trí tối ưu trong buồng phản ứng.

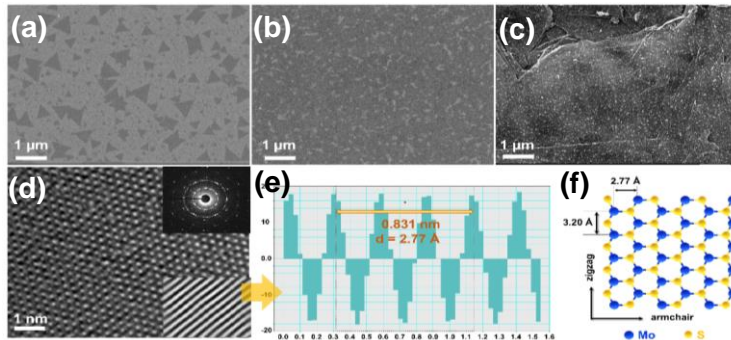
2.1.2. Các thông số của các thiết bị phân tích đặc tính

Hình thái học bề mặt của các mẫu 2D-MoS₂ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM), mã thiết bị là JEOL JSM-6500F. Cấu trúc bề mặt của sản phẩm được phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua quét (scanning transmission electron microscopy - STEM), mã thiết bị JEOL ARM 200F, bộ điều chỉnh quang sai và đầu dò hoạt động tại 80 kV. Tính chất dao động của vật liệu được khảo sát bằng phổ tán xạ Raman, và tính chất quang của vật liệu được nghiên cứu bằng phổ phát xạ huỳnh quang (photoluminescence, PL), nhãn hiệu thiết bị: Dongwoo Optron, Ramboss-Star, Microscope Raman Measurement. Nguồn sáng kích thích để xây dựng phổ tán xạ Raman và phổ PL có bước sóng 473 nm, các phổ được đo ở nhiệt độ phòng.

2.2. Kết quả và thảo luận

2.2.1. Hình thái học và cấu trúc bề mặt của vật liệu

Để đánh giá cơ chế hình thành màng mỏng trên các đế khác nhau, trước hết chúng tôi phân tích hình thái học bề mặt của các mẫu, trong đó kết quả ảnh chụp SEM của các màng đơn lớp MoS₂ mọc trên đế Si/SiO₂ được trình bày trên Hình 2a và b. Dễ thấy rằng, mẫu chế tạo trong 8h có các mảnh có dạng hình tam giác với kích thước khoảng từ 100 đến 500 nm, nằm tách rời nhau. Các mảnh này sẽ được chứng minh là đơn lớp ở phần sau. Khi thời gian lắng đọng tăng lên 9h, các mảnh nở rộng ra theo chiều ngang, sau đó kết nối với nhau tạo nên màng liên tục. Còn đối với mẫu lắng đọng trên đế than chì (ảnh SEM trên Hình 2c) thì hình thái khác biệt rõ rệt, trong đó xuất hiện các hạt nano với kích thước khoảng 50 nm nằm tách rời nhau. Chú ý rằng, mặc dù kích thước theo chiều ngang là nhỏ hơn đáng kể so với các mảnh mọc trên đế SiO₂ nói trên, nhưng như sẽ chứng minh ở phần tiếp theo, các hạt này lại sở hữu cấu trúc đa lớp. Như vậy, cấu trúc nano MoS₂ mọc trên đế than chì có xu hướng lớn lên theo chiều thẳng đứng, thay vì theo chiều ngang khi phát triển trên đế SiO₂.



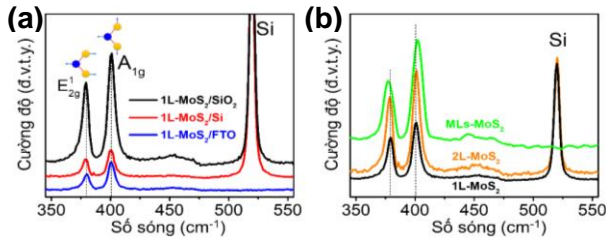
Hình 2. Ảnh SEM của (a) các mảnh 1L-MoS₂ trên đế Si/SiO₂ mọc trong 8h, (b) màng liên tục 1L-MoS₂ trên đế Si/SiO₂ mọc trong 9h, (c) các hạt đa lớp MLs-MoS₂ trên đế than chì, (d) 1L-MoS₂ với giản đồ nhiễu xạ (SAED) và ảnh iFFT (lần lượt ở góc phải trên và dưới), (e) và (f) giản đồ pha và mô hình nguyên tử tương ứng để xác định hằng số mạng của 1L-MoS₂

Cấu trúc bề mặt của màng đơn lớp MoS₂ được quan sát bằng ảnh chụp STEM. Hình 2d trình bày ảnh STEM thực hiện gần vị trí trung tâm của các mảnh hình tam giác, kết quả cho thấy sự sắp xếp các nguyên tử có dạng lục giác. Từ đó ta có thể đoán nhận rằng, tinh thể 1L-MoS₂ chế tạo được có cấu trúc dạng 2H (dạng bền nhất trong các cấu trúc tinh thể của MoS₂). Ở góc trên bên phải, giản đồ nhiễu xạ điện tử SAED (selected area electron diffraction) cũng thể hiện dạng lục giác rõ nét, do đó cho biết tinh thể là kết tinh tốt. Ngoài ra, từ ảnh STEM ta cũng tìm được thông số mạng tinh thể. Dựa vào giản đồ pha (Hình 2e) xây dựng từ ảnh iFFT (ảnh biến đổi Fourier ngược, ở góc dưới bên phải Hình 2d), khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng liên tiếp được xác định là $d \approx 0,277$ nm. Và do đó, giá trị hằng số mạng tinh thể của mẫu là 0,320 nm; phù hợp với các kết quả đã công bố [18, 22].

2.2.2. Tính chất dao động mạng tinh thể của vật liệu

Dựa vào phổ tán xạ Raman được trình bày trên Hình 3, ta có thể xác định được các đặc trưng dao động mạng tinh thể của các mẫu MoS₂ vừa tổng hợp được. Hình 3a trình bày phổ tán xạ Raman thực hiện ở các màng 2D-MoS₂ mọc trên các đế SiO₂ (đường màu đen), Si (đỏ), và FTO (xanh lam). Sự xuất hiện rõ nét hai đỉnh lần lượt tại các vị trí 379,7 và 400,5 cm⁻¹ tương ứng với các mode dao động E'_{2g} và A_{1g} của cấu trúc lục giác dạng 2H [23]. Trong đó, mode E'_{2g} đặc trưng cho các dao động ngang (song song với mặt màng), còn mode A_{1g} của đặc trưng cho các dao động theo chiều thẳng đứng (vuông góc với mặt màng) [23, 24]. Chú ý rằng, chênh lệch

tần số ($\Delta\omega$) giữa hai mode dao động là $20,8 \text{ cm}^{-1}$, từ đó cho biết các màng trên đế SiO_2 , Si, và FTO là đơn lớp. Ở đây, ta đã dựa vào các kết quả đã công bố, trong đó chứng tỏ rằng, phổ tán xạ Raman, cụ thể là sự khác biệt tần số giữa hai mode dao động này có thể được dùng để xác minh số lớp của màng MoS_2 [23, 25]. Khi áp dụng cho phổ Raman trên Hình 3b ta đi đến kết luận như sau, khi số lớp (độ dày) tăng lên, thì chênh lệch tần số giữa hai mode dao động cũng tăng lên, từ $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$ của màng đơn lớp (đường màu đen) đến $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$ ở màng 2 lớp (cam), cuối cùng là $\sim 23,5 \text{ cm}^{-1}$ thuộc về các hạt nano MoS_2 đa lớp trên đế than chì (xanh lục). Ngoài ra, với cường độ cao và nhọn, các đỉnh Raman còn cho biết vật liệu kết tinh tốt, phù hợp với những quan sát trên ảnh STEM.



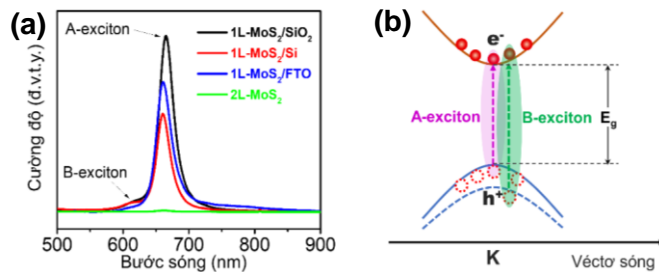
Hình 3. Tính chất dao động mạng tinh thể của vật liệu 2D- MoS_2

(a) Phổ tán xạ Raman của đơn lớp 1L- MoS_2 mọc trên các đế Si/SiO_2 , Si, và FTO;

(b) Sự dịch đỉnh Raman của màng mỏng 2D- MoS_2 theo độ dày: đơn lớp, 2 lớp và đa lớp mọc trên đế than chì

2.2.3. Tính chất quang của vật liệu

Hình 4a minh họa phổ huỳnh quang của màng 2D- MoS_2 trên các đế và độ dày khác nhau. Kết quả cho thấy, các màng đơn lớp đều phát huỳnh quang rất mạnh tại vị trí $\sim 665 \text{ nm}$. Đỉnh phát quang này được cho là tương ứng với sự tái hợp của các cặp điện tử - lỗ trống (exciton) dạng A tại vị trí K của không gian vectơ sóng [9, 26]. Rõ ràng nhận thấy, cường độ phát xạ của màng đơn lớp lớn gấp nhiều lần so với của màng hai lớp. Nguyên nhân là do có sự biến đổi vùng cấm từ dạng thẳng đến dạng xiên khi số lớp tăng lên từ đơn lớp đến nhiều lớp [9, 26]. Điều này có thể được giải thích như sau, khi số lớp tăng lên, sự tương tác giữa kim loại chuyển tiếp Mo nhỏ hơn đáng kể so với tương tác giữa các nguyên tử lưu huỳnh của các lớp liền kề. Do đó, có sự mở rộng đáng kể của vùng năng lượng quanh vị trí Γ (chủ yếu đóng góp bởi orbital 3p của lưu huỳnh) của vùng hóa trị, trong khi các mức năng lượng tại vị trí quanh vị trí K ít thay đổi [26]. Như vậy, nguyên nhân chủ yếu của hiện tượng này là do đặc tính thuộc cấu trúc dạng sandwich của vật liệu. Ngoài ra, có sự dịch nhẹ vị trí đỉnh từ 662 nm của 1L- MoS_2 trên đế Si đến 668 nm khi mọc trên đế SiO_2 . Kết quả này có thể liên quan đến sự khác nhau giữa sức căng mà vật liệu chịu tác động khi mọc trên các vật liệu đế khác nhau. Sự giãn tác dụng lên màng có thể đã hình thành trong quá trình làm nguội từ nhiệt độ mọc ($\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$) về nhiệt độ phòng.



Hình 4. Tính chất phát quang của 2D- MoS_2

(a) Phổ huỳnh quang (PL) của 1L- MoS_2 mọc trên các đế khác nhau, Si/SiO_2 , Si, FTO và của 2L- MoS_2 ;

(b) Giản đồ minh họa sự tái hợp phát quang của A-exciton và B-exciton tại vị trí véctơ sóng K trong 1L- MoS_2

Đối với các màng 1L-MoS₂, định huỳnh quang mạnh ứng với sự tái hợp của các A-exciton còn được gọi là các trạng thái nền [27], tương ứng với sự chuyển tiếp quang học giữa cực đại vùng hóa trị và đáy vùng dẫn (minh họa trên Hình 4b). Dịch về phía vùng sáng xanh (~620 nm), có xuất hiện thêm một vai phát xạ yếu hơn. Vùng phát xạ này được cho là do sự tái hợp của các B-exciton, cùng nằm ở vị trí vectơ sóng *K*, chúng có nguồn gốc từ tương tác spin-quỹ đạo tại vùng hóa trị [9]. Có thể tính toán được rằng, các B-exciton có mức năng lượng phát xạ lớn hơn của các A-excitons ~120 meV. Kết quả này nằm trong khoảng giá trị đã được quan sát ở các công bố trước [9, 26, 28]. Như vậy có thể nhận xét rằng, màng mỏng 2D-MoS₂ chế tạo được có chất lượng cao, trong đó tinh thể kết tinh tốt, cũng như phát xạ huỳnh quang rõ nét. Ngoài ra, cùng với kết quả phân tích phổ Raman, phổ huỳnh quang cũng khẳng định rằng, đối với phương pháp MOCVD, tinh thể MoS₂ có xu hướng dễ phát triển theo chiều ngang để hình thành cấu trúc đơn lớp trên các đế Si, Si/SiO₂, và FTO; trong khi dễ phát triển theo chiều thẳng đứng trên đế than chì.

3. Kết luận

Tóm lại, chúng tôi vừa trình bày quy trình tổng hợp màng siêu mỏng 2D-MoS₂ có diện tích rộng, bằng phương pháp MOCVD. Kết quả phân tích phổ tán xạ Raman, phổ huỳnh quang PL, và ảnh chụp SEM, đối với đế Si, Si/SiO₂, và đế FTO cho thấy, màng đơn lớp (1L-MoS₂) sau khi bao phủ toàn bộ bề mặt đế mới tiếp tục hình thành lớp tiếp theo. Điều này thể hiện cơ chế mọc theo chiều ngang của MoS₂ khi kết tinh trên các loại đế này. Kết quả này trái ngược với cơ chế hình thành tinh thể trên đế than chì, trong đó MoS₂ có xu hướng lớn lên theo chiều thẳng đứng, tạo thành các hạt nano đa lớp, tách rời nhau thay vì mọc theo chiều ngang để hình thành màng đơn lớp liên tục. Ngoài ra, chúng tôi cũng cho rằng MOCVD không chỉ là phương pháp phù hợp dùng để tổng hợp màng 2D-MoS₂ có chất lượng cao, mà còn dễ dàng mở rộng áp dụng chế tạo các loại vật liệu 2D khác, lợi ích cho những nghiên cứu cơ bản và hệ thống trong tương lai.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này là sản phẩm của Đề tài nghiên cứu khoa học cấp trường năm học 2020-2021, của trường Đại học Hàng Hải Việt Nam, mã số: DT20-21.94.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. J. Mannix, B. Kiraly, M. C. Hersam and N. P. Guisinger, 2017. Synthesis and Chemistry of Elemental 2D Materials. *Nat. Rev. Chem.*, Vol. 1, No. 14, pp. 1-14.
- [2] G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M. S. Strano, V. R. Cooper, L. Liang, S. G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S. S. Kim, R. R. Naik, B. G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Yeliang Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J. A. Schuller, R. E. Schaak, M. Terrones and J. A. Robinson, 2015. Recent Advances in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano*, Vol. 9, No. 12, pp. 11509-11539.
- [3] Y. Nguyen Hai, H. Le Xuan, T. Pham Nam, H. Phan Ngoc and N. Pham Thu, 2020. Synthesis of graphene quantum dots and Nitrogen-doped graphene quantum dots: Raman characterization and their optical properties. *HNUE Journal of Science: Natural Science*, Vol. 65, No. 3, pp. 82-90.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, Vol. 306, No. 5696, pp. 666-669.
- [5] A. Gupta, T. Sakthivel and S. Seal, 2015. Recent Development in 2D Materials Beyond Graphene. *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 73, No. 73, pp. 44-126.

- [6] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, 2012. Electronics and Optoelectronics of Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 7, No. 11, pp. 699-712.
- [7] K. F. Mak and J. Shan, 2016. Photonics and Optoelectronics of 2D Semiconductor Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Photonics*, Vol. 10, No. 4, pp. 216-226.
- [8] H. Wang, C. Li, P. Fang, Z. Zhang and J. Z. Zhang, 2018. Synthesis, Properties, and Optoelectronic Applications of Two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based Heterostructures. *Chem Soc Rev*, Vol. 47, No. 16, pp. 6101-6127.
- [9] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz, 2010. Atomically thin MoS₂: a New Direct-gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 105, No. 13, pp. 136805.
- [10] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, 2011. Single-layer MoS₂ Transistors. *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 6, No. 3, pp. 147-50.
- [11] H. S. Nalwa, 2020. A review of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Based Photodetectors: from Ultra-broadband, Self-powered to Flexible Devices. *RSC Adv.*, Vol. 10, No. 51, pp. 30529-30602.
- [12] S. K. Krishnan, E. Singh, P. Singh, M. Meyyappan and H. S. Nalwa, 2019. A review on Graphene-based Nanocomposites for Electrochemical and Fluorescent Biosensors. *RSC Adv.*, Vol. 9, No. 16, pp. 8778-8881.
- [13] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch and I. Chorkendorff, 2007. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science*, Vol. 137, No. 5834, pp. 100-102.
- [14] R. Kumar, S. Sahoo, E. Joanni, R. K. Singh, R. M. Yadav, R. K. Verma, D. P. Singh, W. K. Tan, A. Pérez del Pino, S. A. Moshkalev and A. Matsuda, 2019. A Review on Synthesis of Graphene, h-BN and MoS₂ for Energy Storage Applications: Recent Progress and Perspectives. *Nano Res.*, Vol. 12, No. 11, pp. 2655-2694.
- [15] Q. Ding, B. Song, P. Xu and S. Jin, 2016. Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS₂ and Related Compounds. *Chem*, Vol. 1, No. 5, pp. 699-726.
- [16] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee and K. Y. Wong, 2020. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chem. Rev.*, Vol. 120, No. 2, pp. 851-918.
- [17] S. Wu, C. Huang, G. Aivazian, J. S. Ross, D. H. Cobden and X. Xu, 2013. Vapor-Solid Growth of High Optical Quality MoS₂ Monolayers with Near-Unity Valley Polarization. *ACS Nano*, Vol. 7, No. 3, pp. 2768-2772.
- [18] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li and T.-W. Lin, 2012. Synthesis of Large-area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.*, Vol. 24, No. 17, pp. 2320-5.
- [19] D. Fu, X. Zhao, Y. Y. Zhang, L. Li, H. Xu, A. R. Jang, S. I. Yoon, P. Song, S. M. Poh, T. Ren, Z. Ding, W. Fu, T. J. Shin, H. S. Shin, S. T. Pantelides, W. Zhou and K. P. Loh, 2017. Molecular Beam Epitaxy of Highly Crystalline Monolayer Molybdenum Disulfide on Hexagonal Boron Nitride. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, No. 27, pp. 9392-9400.
- [20] K. Kang, S. Xie, L. Huang, Y. Han, P. Y. Huang, K. F. Mak, C.-J. Kim, D. Muller and J. Park, 2015. High-mobility Three-atom-thick Semiconducting Films with Wafer-scale Homogeneity. *Nature*, Vol. 520, No. 7549, pp. 656-660.

- [21] S. Cwik, D. Mitoraj, O. Mendoza Reyes, D. Rogalla, D. Peeters, J. Kim, H. M. Schütz, C. Bock, R. Beranek and A. Devi, 2018. Direct Growth of MoS₂ and WS₂ Layers by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater. Interfaces*, Vol. 5, No. 16, pp. 1800140.
- [22] Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang and L. Cao, 2013. Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ films. *Sci. Rep.*, Vol. 3, No. 1866, pp. 1-6.
- [23] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone and S. Ryu, 2010. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano*, Vol. 4, No. 5, pp. 2695–2700.
- [24] X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari and P. H. Tan, 2013. Raman Spectroscopy of Shear and Layer Breathing Modes in Multilayer MoS₂. *Phys. Rev. B*, Vol. 87, No. 11, pp. 115413.
- [25] H. Zeng, B. Zhu, K. Liu, J. Fan, X. Cui and Q. M. Zhang, 2012. Low-frequency Raman Modes and Electronic Excitations in Atomically Thin MoS₂ Films. *Phys. Rev. B*, Vol. 86, No. 24, pp. 241301.
- [26] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli and F. Wang, 2010. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Lett.*, Vol. 10, No. 4, pp. 1271-5.
- [27] K. M. McCreary, A. T. Hanbicki, S. V. Sivaram and B. T. Jonker, 2018. A- and B-exciton photoluminescence intensity ratio as a measure of sample quality for transition metal dichalcogenide monolayers. *APL Mater.*, Vol. 6, No. 11, pp. 111106.
- [28] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen and M. Chhowalla, 2011. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Lett.*, Vol. 11, No. 12, pp. 5111-6.

ABSTRACT

Controlled growth and characterization of monolayer MoS₂ by using metal-organic chemical vapor deposition

Do Le Quyen and Nguyen Anh Duc*

Faculty of Basic-Fundamental Sciences, Vietnam Maritime University

Recently, novel physical properties originating from quantum confinement endow the two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides, such as MoS₂, or WSe₂ to attract a great deal of attention. However, the synthesis of 2D-TMDC has to be still limited, in which the precursors are almost based on high vapor pressure inorganic materials, that produce a small-scale film, and it is mainly performed only on conventional Si/SiO₂ substrate. In this work, we successfully synthesize the atomic thickness of 2D-MoS₂ films by using metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) on several kinds of substrate, namely silicon (Si), silicon dioxide (SiO₂), graphite foil, or fluorine-doped tin oxide (FTO). The morphology of samples is observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and scanning transmission electron microscopy (STEM). The lattice vibrational and optical properties are investigated by Raman and photoluminescence (PL) spectroscopies, respectively. With the same MOCVD growing condition, as-obtained samples exhibit the hexagonal configuration (2H phase), whereas the surface morphology and the thickness show a discrepancy, depending on the substrates.

Keywords: two-dimensional, monolayer MoS₂, metal-organic chemical vapor deposition.