



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



رشد کریستال دوبعدی مولیبدن دی سلناید به روش رسوب بخار شیمیایی برای کاربرد در آشکارسازهای نوری

فاطمه کریمی، علی اسفندیار^{*}، سهیل قدس

^{*}دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران. esfandiar@physics.sharif.edu

چکیده - ویژگی های منحصر به فرد مواد دوبعدی، آن ها را به کاندیدای مناسبی برای آشکارسازهای با کارایی بالا تبدیل کرده است. اگرچه خواص الکترونیکی ویژه و ویژگی های کاتالیستی چندلایه های دوبعدی MoSe_2 توجه محققان را به خود جلب کرده است، اما چند لایه های دوبعدی MoSe_2 به دلیل جذب بسیار بالای نوری برای کاربرد در آشکارساز ها مناسب تر می باشند. پیش از این تهیهی لایه های نازک MoSe_2 به روش رسوب بخار شیمیایی انجام شده است و روش پیشنهادی در این پژوهش، سبب رشد نانوپوسه های شش ضلعی MoSe_2 بر روی زیرلایه ای از Si/SiO_2 شده اند. نانوپوسه های رشد یافته مساحت های نسبتا بزرگی به طول ۷۰ میکرون دارند. تمامی فرآیند رشد در فشار اتمسفر صورت گرفته و دیود نوری بر پایه این ماده ی نیمه رسانا ساخته شده است. مشخصه یابی رامان حاکی از کیفیت بسیار بالای این چند لایه ها می باشد و فاصله ی دو قله ی برجسته ی A'_g و E'_g در پراکندگی رامان، ضخامت های دو تا سه لایه ای اتمی را برای نانوپوسه ها تصدیق می کند. اندازه گیری های اپتوالکترونیکی افزاره ی ساخته شده نشان دهنده ی کاربرد های وسیع MoSe_2 در زمینه ی نانوالکترونیک می باشد. همان طور که نتایج نشان می دهد تحت تابش فوتونی با طول موج های متفاوت، پاسخ نوری بالا (۵ آمپر بر وات) و آشکارکنندگی ویژه قابل ملاحظه ($4/6 \times 10^9$) و زمان پاسخ سریع (۷ میلی ثانیه) مشاهده شده است. دیود نوری چند لایه ی MoSe_2 عملکرد بسیار بالایی نشان داده است که با مهندسی مناسب این افزاره می توان این عملکرد را بهبود بخشید.

کلید واژه ها: مواد دوبعدی، دی کالکوزن فلز واسطه، رسوب دهی بخار شیمیایی، نانوپوسه های MoSe_2 ، آشکارساز نوری

CVD-grown of MoSe_2 ^2D Crystals by Chemical Vapor Deposition as Photodetector

Fatemeh Karimi, Ali Esfandiar^{*}, Soheil Ghods

^{*} Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran ۱۱۱۵۵-۹۱۶۱, Iran. esfandiar@physics.sharif.edu

Abstract- A novel optoelectronic property of two-dimensional (^2D) materials suggests them for high-performance photodetector design. There has been a lot of attention paid to MoS_2 and Despite its higher optical absorbance, MoSe_2 has received little attention. A chemical vapor deposition system was used to

prepare atomically thin MoSe₂ films. Our research developed a method of preparing hexagon-shaped MoSe₂ photodiode on Si/SiO₂ substrates in atmospheric pressure with sawtooth edges, leading to large-scale MoSe₂ layers with the size of $\sim 70 \mu\text{m}$. The Raman characterization of the grown flakes indicated that they possessed high quality few layers of MoSe₂ and the distance between the two leading peaks of E_{2g} and A_{1g} in Raman dispersion confirms the thickness of 2 to 3 atomic layers. There are many applications for MoSe₂ in the nanoelectronics field, as demonstrated by the optoelectronic measurements of the device. As shown by these results, under variety photon wavelength exposure, our MoSe₂ photodiode exhibited the high responsivity ($^{\circ}\text{A/W}$), the noticeable specific detectivity (4.6×10^9 Jones), and the fast response time ($^{\circ}\text{ms}$). A few-layer MoSe₂ photodiode has demonstrated excellent performance, suggesting that with appropriate device engineering, the performance can be further enhanced.

Keywords: 2D materials, TMDCs, chemical vapor deposition (CVD), MoSe₂, Photodetectors

مقدمه

تخریب شدن محافظت می‌کنند. مهم تر از همه شکاف نواری قابل تنظیم آن‌ها که معمولاً از ۱ تا ۲/۵ ولت می‌باشد پاسخ نوری در رنج وسیعی را متضمن می‌شود. این مواد در مقایسه با همتایان توده ای خود، شکاف نواری وابسته به تعداد لایه‌هایشان بهره می‌برند و هم چنین در تک لایه‌های آنان شکاف نواری غیر مستقیم به مستقیم تبدیل می‌شود. مواد دوبعدی مختلف می‌توانند بدون محدودیت عدم تطابق شبکه، ساختارهای نامتجانس و اندروالسی را تشکیل دهند و فراتر از این، موادی که دارای ثابت شبکه‌ی یکسانی می‌باشند، می‌توانند به صورت یکپارچه به هم بپیوندند و ساختار صفحه ای نامتجانسی را تشکیل دهند. شکاف نواری تنظیم شونده و اتصال اتمی تیزی در این مواد و ساختارهای نامتجانس آن‌ها پتانسیل بالایی برای به کارگیری در ابزار اپتوالکترونیکی دارند [۳]. روش‌های قابل اطمینان برای ساختن این مواد در مساحت‌های بالا همراه با کیفیت مطلوب، بی شک پایه‌های اساسی برای گرفتن کاربردهای وسیع از این مواد می‌باشد. ورقه سازی مکانیکی اولین روشی می‌باشد که برای تهیه این مواد پیشنهاد شد. با موفقیت در به دست آوردن گرافن از گرافیت با استفاده از ورقه سازی مکانیکی [۴]، مواد دوبعدی دیگری با بهره گیری از این روش از همتایان سه بعدی خود به دست آمدند. با این وجود مواد بدست آمده با این روش به دلیل کوچک بودن اندازه، غیر قابل کنترل بودن ضخامت آن‌ها و کیفیت پایینشان برای کاربردهای عملی مناسب نیستند. علاوه بر روش ورقه سازی

آشکار سازها از مهم ترین اجزای ابزار اندازه گیری پارامترهای اپتوالکترونیکی افزاره‌های نوری هستند که تبدیل سیگنال نوری به سیگنال الکتریکی را تسهیل می‌کنند. یک سیگنال نوری که شامل طیف گسترده ای از طول موج‌ها از اشعه ایکس تا مادون قرمز می‌شود، حاوی اطلاعات بسیار ارزشمندی است که برای پردازش دیجیتالی نیازمند آشکارسازی سریع و کارآمد می‌باشد. امروزه، فناوری ساخت آشکار سازهای نوری به سطح یک فن آوری بالغ رسیده و چشم انداز درخشانی در تجارت و از جمله کاربردهایی مانند تصویربرداری، سنجش از دور، ارتباطات فیبر نوری و طیف سنجی در میان بسیاری دیگر از کاربردها رامتضمن می‌شود [۱]. کارآیی یک آشکارساز نوری به فرآیند جذب نوری، جداسازی و انتقال حامل‌های بار و استخراج حامل‌های بار به مدار الکتریکی خارجی بستگی دارد. طیف‌های متنوعی از نیمه‌هادی‌ها به عنوان مواد حساس به نور در آشکار سازهای نوری استفاده می‌شوند که هر کدام از آن‌ها از لحاظ پیچیدگی ساخت، پایداری، عملکردشان مزایا و معایب مربوط به خود را دارند [۲]. مواد دو بعدی کالکوژن فلزهای واسطه به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر به فرد در زمینه‌ی آشکارسازی سیگنال نوری بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. برای مثال به دلیل برهمکنش بسیار قوی با نور، از بهره وری جذب نوری بسیار بالایی برخوردارند. سطوح شیمیایی بی اثرشان آن‌ها را در برابر

مکانیکی، این مواد از روش هیدروترمال نیز قابل تولید می‌باشند[۵]، اما در این روش نیز مشکلاتی از قبیل سطح بسیار کوچک و جهت کریستالی نامناسب وجود دارد. در کنار این روش‌ها، روش‌هایی همچون انتقال بخار فیزیکی و شیمیایی و رشد بخار شیمیایی به صورت گسترده برای دستیابی به این مواد مورد استفاده قرار گرفته است، که مزایایی همچون تولید در مقیاس‌های بزرگ و ضخامت‌های قابل کنترل بایک‌نواختی بسیار بالا را دارا می‌باشد. با استفاده از این روش‌ها سطح در دسترس تقریباً در حدود سانتی متر و ضخامت آن‌ها در حد یک یا چند لایه می‌باشد. علاوه بر این با استفاده از این روش‌ها چه به صورت تک مرحله‌ای یا چند مرحله‌ای ساختارهای نامتجانس عمودی و افقی قابل دستیابی می‌باشد. که این خود سبب افزایش دامنه‌ی کاربرد این مواد به خصوص برای کاربردی چون آشکارسازی با عملکرد بسیار بالاست. تا اکنون آشکارسازهای بر پایه این مواد دو بعدی و ساختارهای نامتجانس آن‌ها عملکرد بالایی چون سرعت پاسخ بالا، حساسیت و آشکارسازی بسیار بالا از خود نشان داده‌اند[۶-۷]. در فرآیندهای معمول رشد بخار شیمیایی پارامترهایی هم چون دما، مقدار واکنش دهنده‌ها و گونه‌های پیش ماده‌ها اثرات قابل توجهی در ریخت شناسی و کیفیت نهایی مواد دو بعدی می‌گذارند. همچنین فاصله‌ی بین پیش ماده و زیرلایه و شار گاز ورودی تاثیر قطعی بر فشار بخار واکنش دهنده‌ها دارد.

روش کار

رشد کنترل شده‌ی نانوساختارهای لایه‌ای مولیبدن سولناید (MoSe_2) بر روی زیر لایه‌ی Si/SiO_2 توسط پیش ماده‌های پودری مولیبدن اکساید و سلینیوم با متوسط اندازه‌ی ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر (شرکت سیگما آلدیچ (با خلوص ۹۹/۹۴٪)) انجام شده است. جزییات فرآیند رشد به روش بخار شیمیایی به این ترتیب است که ۱ میلی گرم

از پودر MoO_3 در بوته‌ای از جنس کوارتز و پودر Se در قایق‌کی به جنس آلومینا قرار گرفته است. قایق‌ک حاوی پیش ماده‌ی مولیبدن در مرکز کوره قرار می‌گیرد. زیر لایه‌ی Si/SiO_2 ابتدا به مدت ده دقیقه در استون و سپس در محلول ایزوپروپیل الکل سونیک می‌شود و سپس به وسیله تفنگ نیتروژنی خشک می‌شود. زیر لایه‌های تمیز شده در بالای قایق‌ک کوارتز حاوی مولیبدن اکساید قرار داده می‌شوند. قایق‌ک حاوی سولناید نیز در فاصله‌ی ۱۷ سانتی از مرکز کوره قرار می‌گیرد. برای انتقال بخار سلینیوم و مولیبدن اکساید به سمت زیرلایه از گاز ارگون و هیدروژن ۱۰٪ خالص استفاده شد. پس از آزمایش‌های مختلف دستورالعمل نهایی شامل: الف) تخلیه‌ی لوله‌ی کوارتز با قطر یک اینچ توسط پمپ خلا برای خروج مولکول‌های نامطلوب از سطح زیر لایه، لوله‌ی کوارتز و پیش ماده‌ها و سپس پر کردن لوله‌ی کوارتز با گاز ارگون خالص. ب) افزایش درجه حرارت محفظه تا ۷۷۰ درجه سانتی گراد با نرخ افزایشی ۲۵ درجه‌ی سانتی گراد بر دقیقه (پ) ورود قایق‌ک سولناید به درون محفظه برای تبخیر آن. ت) هسته بندی و رشد نانوساختارهای لایه‌ای مولیبدن سولناید. (زمان رشد ۱۰ دقیقه می‌باشد).

مشخصه‌یابی

ساختار لایه‌های رشدیافته بر بستر Si/SiO_2 با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (FE-SEM:MIRA³, T-Scan) و طیف‌های رامان توسط سیستم (Explora, conformal Raman microscope, Horiba) با طول موج تحریک ۵۳۲ نانومتر آنالیز شده‌اند. همچنین، اندازه‌گیری پارامترهای الکترونیکی توسط منبع ولتاژ-نانوآمپر متر (KEITHLEY ۶۴۸۷) انجام شده است. برای اندازه‌گیری زمان پاسخ نیز، افزاره‌ی ساخته شده در مدار تبدیل جریان به ولتاژ قرار گرفته و با بهره‌گیری از اسلیسکوپ (GWINSTEK GDS-

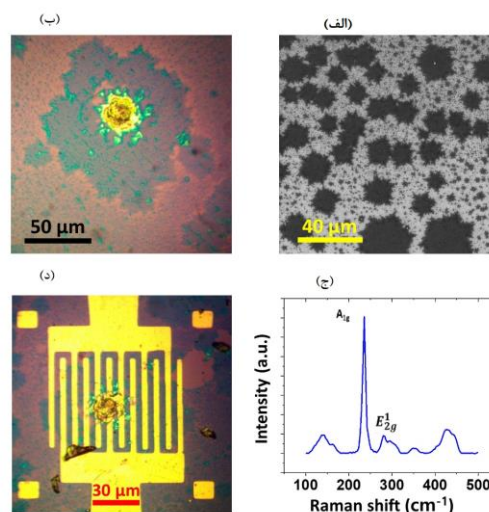
نتیجه گیری

در این پژوهش، رشد نانوپوسه‌های افقی MoSe_2 به روش رسوب بخار شیمیایی به طور مستقیم و در یک فرآیند تک مرحله ای با استفاده از پیش ماده‌های پودری مولیبدن اکساید و سلناید در محیطی حاوی گازهای آرگون و هیدروژن بر روی زیر لایه‌های Si/SiO_2 گزارش شده است. در این مطالعه، مراحل رشد نانوساختارهای مولیبدن سلناید از مرحله‌ی جوانه زنی تا شکل گیری رشد افقی و متراکم مورد بررسی قرار گرفته اند. همچنین شرایط رشد نانوساختار بهینه سازی شده است. دو قله‌ی برجسته‌ی A'_{1g} و E'_{2g} در پراکندگی رامان مشاهده شد که فاصله‌ی آن‌ها نشان دهنده‌ی ضخامت ۲ تا ۳ لایه‌ی اتمی برای پوسه‌ها است. اندازه گیری پارامترهای اپتوالکترونیکی نشان دهنده‌ی کارایی قابل قیاس افزاره‌ی ساخته شده با سایر نمونه‌های ارایه شده در مقالات می‌باشد.

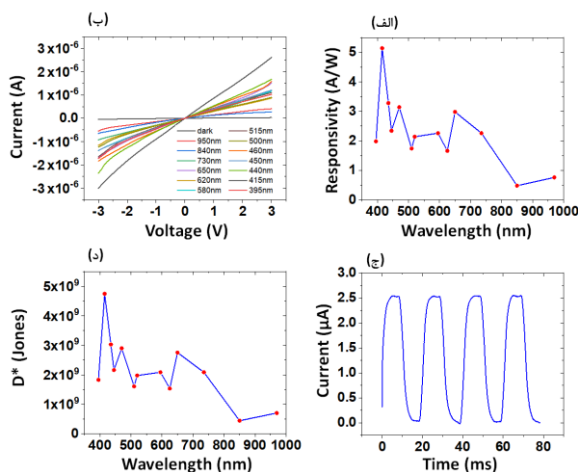
مرجع‌ها

- [۱] P. Cambou, J.-L. Jaffard, "CMOS Image Sensors - Status of the CMOS Image Sensor Industry report," Yole Developpment, ۲۰۱۵. M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport*, p. ۴۴, Cambridge University Press, ۲۰۰۰.
- [۲] A. Nathan, A. Ahnood, M. T. Cole, Y. Suzuki, P. Hiralal, F. Bonaccorso, T. Hasan, L. Garcia-Gancedo, A. Dyadyusha, S. Haque, P. Andrew, S. Hofmann, J. Moultrie, A. J. Flewitt, A. C. Ferrari, M. J. Kelly, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, "Flexible Electronics: The Next biquitous Platform," *Proceedings of the IEEE*, vol. ۱۰۰, pp. ۱۴۸۶-۱۵۱۷, ۲۰۱۲.
- [۳] Ye, T.; Li, J. Z.; Li, D. H. Charge-accumulation effect in transition metal dichalcogenide heterobilayers. *Small* ۲۰۱۹, 15, ۱۹۰۲۴۲۴
- [۴] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* ۲۰۰۴, 306, ۶۶۶.
- [۵] Y. Peng, Z. Meng, C. Zhong, J. Lu, W. Yu, Y. Jia, Y. Qian, *Chem. Lett.* ۲۰۰۱, 30, ۷۷۲.
- [۶] Luo, H.; Wang, B. L.; Wang, E. Z.; Wang, X. W.; Sun, Y. F.; Li, Q. Q.; Fan, S. S.; Cheng, C.; Liu, K. Phase-transition modulated, high-performance dualmode photodetectors based on WSe_2/VO_2 heterojunctions. *Appl. Phys. Rev.* ۲۰۱۹, 6, ۰۴۱۴۰۷

U-۱۰۵۲) خروجی مدار رسم شده است. در طول اندازه گیری پارامترهای اپتوالکترونیکی، ۱۳ ال ای دی با طول موج‌های فرو سرخ، مری، فرابنفش مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۱. الف: تصویر میکروسکوپ اپتیکی کریستال رشد یافته بر زیر لایه‌ی Si/SiO_2 . ب: تصویر FESEM کریستال‌های شش ضلعی دندان تیز MoSe_2 . ج: طیف رامان از نمونه. د: افزاره‌ی ساخته شده از انتقال کریستال رشد یافته بر الکترودهای طلا.



شکل ۲. الف: جریان اندازه گیری شده در حالت تاریک و تابش فوتونی با طول موج‌های مختلف. ب: نمودار پاسخ دهی نوری بر حسب طول موج فوتون ورودی، طول موج ۱۰۰۰ نانومتر بیانگر اندازه گیری در حالت تاریک است. ج: نمودار پله ای افزاره ی ساخته شده با روشن و خاموش کردن پالس نوری و اندازه گیری جریان بر حسب زمان. د: آشکارکنندگی ویژه بر حسب طول موج.

بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران، ۱۲-۱۴ بهمن ۱۴۰۰

photodetectors based on $\text{MoTe}_2/\text{MoSe}_2$ van der Waals heterojunctions. *Crystals* 2019, 9, 315.

[۷] Luo, H.; Wang, B. L.; Wang, E. Z.; Wang, X. W.; Sun, Y. F.; Liu, K. High-responsivity photovoltaic