



Çözücü ve Isıl İşlem Sürecinin MoS₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Investigation of the Effect of Solvent and Heat Treatment Process on Structural Properties of MoS₂ Thin Films

Burak Kıvrak ^{1,2*} , **Mustafa Akyol** ¹ 

¹ Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Adana, TÜRKİYE

² Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: bkivrak@ktun.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 02.04.2021

Kabul Tarihi / Accepted: 15.07.2021

Atıf şekli/How to cite: KIVRAK, B., AKYOL, M.(2022). Çözücü ve Isıl İşlem Sürecinin MoS₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi.DEUFMD, 24(70),81-90.

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2022247009

Öz

Son yıllarda, geçiş metali kalkojenleri (GMK) kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çokça çalışılan malzeme gruplarından biri olmuştur. GMK'ler, optoelektronik uygulamalarda, hidrojen evrim reaksiyonları, enerji depolama sistemleri, güneş pili uygulamalarında ve radar emici sistemlerde sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada, farklı çözücüler ve ısıl işlem süreçleri kullanılarak üretilen GMK grubundan olan MoS₂ ince filmlerinin yapısal özellikleri araştırılmıştır. İnce filmler sol-gel spin kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Filmlerin kristalizasyonu farklı sıcaklık değerlerinde vakum altında tutulan ve azot gazı (N₂) akışı sağlanan fırın sisteminde sağlanmıştır. Isıl işlem sıcaklığı ve çözücü kimyasalın etkisi yapısal analiz metotları ile değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, X-ışını kırınım metodu (XRD) ve Raman saçınım ve taramalı elektron mikroskop (SEM) metodu filmlerin yapısal analizlerinin yapılmasında kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: MoS₂, İnce film, Sol-jel, Termal ayrışma

Abstract

In recent years, transition metal dichalcogenides (TMDCs) have become one of the most studied material groups due to their unique physical and chemical properties. The TMDCs are frequently used in optoelectronic applications, hydrogen evolution reactions, energy storage systems, solar cells, and radar absorbing systems. In this study, the structural properties of MoS₂ thin films, belonging to one of the TMDCs group, produced by using different solvents and heat treatment processes were investigated. Thin films were produced by using the sol-gel spin coating technique. The crystallization of the films was ensured at different heat treatment temperature values under a vacuum atmosphere by introducing N₂ gas flow. The effects of the heat treatment temperature and chemical solvent were evaluated by the structural characterizations techniques. Within this scope, the X-ray diffraction method (XRD), Raman scattering, and scanning electron microscope (SEM) were used to investigate the structural properties of films.

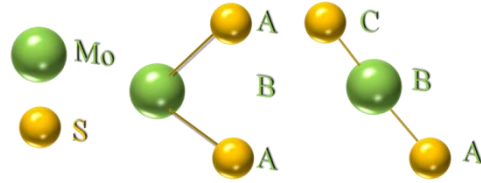
Keywords: MoS₂, Thin Film, Sol-gel, Thermal decomposition

1. Giriş

GMK'ler esneklik, geniş elektrokimyasal aktif yüzey alanı, yüksek yüzey tünellemesi, zengin koordinasyon durumları gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından çokça çalışılan malzemeler arasındadır [1-7]. GMK'lerin kimyasal kompozisyonları MX_2 şeklindedir. Burada 'M' Ti, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Zr, W, Re, Tc, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt gibi geçiş metallerini, 'X' ise S, Se, Te gibi kalkojen grubu elementlerini temsil etmektedir [8, 9]. Bir GMK katmanı X-M-X formundadır. GMK katmanının sayısı azaldıkça GMK'lerin elektriksel iletkenlik özellikleri, metalikten yalıtıkana doğru değişmektedir [10]. Bu değişim kuantum kısıtlama etkisinden kaynaklı olarak gerçekleşmektedir [11]. Azalan katman sayısı ile birlikte elektronik bant yapısı değişmekte ve bu etkide elektriksel özelliklerinin değişmesini sağlamaktadır [10, 12, 13]. Örnek olarak, MoS_2 bulk yapıda indirekt bant boşluğuna sahipken, iki boyutta band yapısı direkt olmaktadır [13-17].

İki boyutlu (2B) GMK'ler, bulk hallerine göre daha avantajları özelliklere sahiptirler. Yüksek yüzey alanı/hacim oranı, esneklik ve yüksek kenar oranı, 2B GMK'lerin, elektronik uygulamalarda, katlanabilir teknolojilerde, detektörlerde ve devrelerde kullanımına olanak sağlamaktadır [1, 6, 7, 9, 18-22]. Genel olarak, GMK'lerin moleküler geometrileri üç köşeli (trigonal) prizmatik (2H) ve oktahedral (1T) olarak oluşmaktadır. 2H ve 1T arasındaki fark ise atomların stoklanma (dizilme) farklılıklarından kaynaklanmaktadır [14, 23, 24]. Üç köşeli prizmatik düzende (metal atomun koordinasyonu) sistem, iki adet altıgen düzlemler S atomundan ve ortasında yer alan bir adet altıgen düzlemler Mo atomundan oluşmakta, 1T yapıda ise Mo atomları oktahedral simetride dizilmektedir [25, 26]. 2H yapı A-B-A diziliminde birleşirken, 1T A-B-C diziliminde kristal yapıda birleşmektedir [14]. Dizilimdeki bu farklılıklar Şekil 1'de gösterilmektedir. Örnek olarak, 2H- MoS_2 yapıda *d* orbitalinin üç parçaya ayrılmasından dolayı yarı-iletken özellik gösterirken, 1T- MoS_2 kısmi dolu *d* orbitali yapıya metalik özellik kazandırmaktadır [23, 27-29].

GMK'ler arasında MoS_2 , doğada bolca bulunması, teknolojik alanlara uygulanabilirliği ve görece kolay üretilebilirliği nedeniyle en çok çalışılan malzeme olarak yer almaktadır [30, 31]. MoS_2 'nin tek katmanı 0,65 nm kalınlığa sahip, kovalent bağ ile bağlı bir adet Mo^{+4} ve iki adet S^{-2} (S-Mo-S) iyonlarından oluşmaktadır [8, 32]. MoS_2 yapısının katmanları ise sülfür atomlarının oluşturduğu van der Waals zayıf bağları ile bağlıdır. Bu özellik bulk yapıda büyüyen MoS_2 sisteminin yağlayıcı olarak kullanılmasına ve sülfür ve diğer kalkojen atomları içeren yapılarla hetero-yapılar oluşturmasına olanak sağlamaktadır [9, 33-37].



Şekil 1. MoS_2 yapısının farklı dizimlerdeki durumları.

Manyetik özellik açısından, MoS_2 kristalleri manyetik değildir. Fakat düşük katmanlı yapılarda, zik-zak kenarlar, safsızlık atomları ve atom boşluklarının etkisi ile ferromanyetik karakteristik gösterebilmektedir. MoS_2 bulk yapıda 1,2 eV, tek ve az katmanlı yapıda ~1,8 eV'lik direkt bant geçiş aralığına sahiptir [13, 17, 38]. Bu bant aralığı değeri fotelektronik uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [16, 39]. Aynı zamanda, az katmanlı yapıda, piezoelektrik voltajda osilasyon yapması, MoS_2 ince filmlerinin piezoelektrik uygulamalarda kullanımına olanak sağlamaktadır [40]. Diğer uygulamalara bakıldığında, gaz sensörü, alan etkili transistörler, enerji depolama sistemleri, esnek fotelektronik cihazlar, hidrojen evrim reaksiyon katalizörü olarak kullanılmaktadır [1, 21, 41-45]. Üretim yöntemleri açısından MoS_2 ince filmleri, kimyasal buhar biriktirme (CVD), hidrotermal, mekanik katman kaldırma, kimyasal katman kaldırma, moleküler ışın epitaksisi (MBE), magnetron saçtırma ve spin kaplama yöntemleri kullanılarak üretilmektedir [1, 28, 40, 45-49]. Her bir yöntemin, maliyet, erişilebilirlik, uygulanabilirlik ve kabul edilebilir

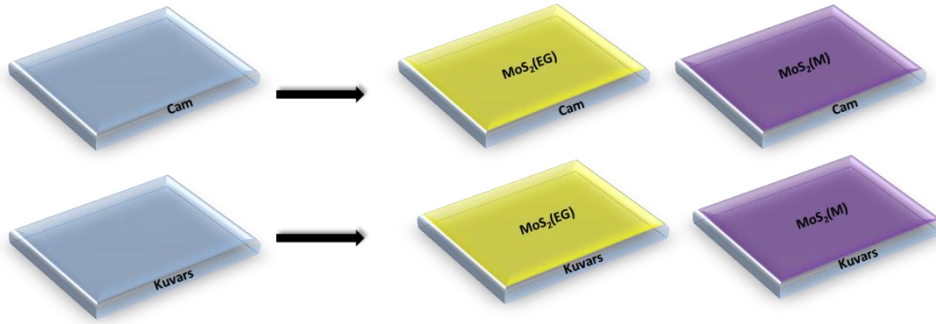
kristal oluşturmaları açısından diğer tekniklere göre avantaj ve dezavantajlara sahiptir.

Bu çalışmada, sol-gel metodu kullanılarak farklı çözücüler (Etilen glikol (EG) ve 2-Methoxyethylamine (M)) ile MoS₂ çözeltileri oluşturulmuş, cam ve kuvars altlıklar üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Termal ayrışma için filmlere vakum altında ve N₂ gazı akışında farklı ısıl işlemler uygulanmış ve MoS₂ filmleri altlıklar üzerinde oluşturulmuştur. Solüsyon üretim süresince kullanılan kimyasal çözücü ve ısıl işlemlerdeki sıcaklık farklılıklarının MoS₂'nin yapısal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu özelliklerin araştırılmasında XRD metodu, Raman saçırma ve SEM görüntüleme yöntemi kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada EG ve M çözücülerini kullanarak MoS₂ çözeltileri oluşturulmuştur. Giriş bileşiği olarak ammonium tetrathiomolybdate (ATTM)

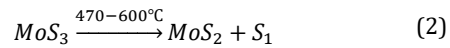
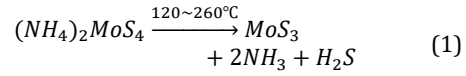
kullanılmıştır. M içeren solüsyon için 0,1614 gram ATTM ve 4 mL M tartılıp bir beher içerisinde manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra, 50°C'de 600 rpm dönme hızında 48 saat yaşlandırma prosedürü uygulanmıştır. EG içeren solüsyon için ise, 0,1765 gram ATTM ve 4,44 mL EG tartılmıştır. Giriş bileşikler manyetik karıştırıcı üzerinde M solüsyonunda olduğu gibi 50°C'de 600 rpm dönme hızında 48 saat karıştırılmıştır. Altlık olarak cam ve kuvars kullanılmıştır. Solüsyonlar üretildikten sonra cam ve kuvars altlıklar 10mm×10mm boyutlarında kesilmiştir. Daha sonra altlıklar deterjan, etil alkol ve aseton yardımıyla temizlenmiştir. Kaplama prosedürü olarak iki aşamalı, 800 rpm 500 ac (hızlanma) ve 3000 rpm 1000 ac hızlarını içeren kaplama yöntemi kullanılmıştır. Üretilen örneklerin şematik gösterimi Şekil 2'de yer almaktadır.



Şekil 2. Üretilen örneklerin şematik gösterimi.

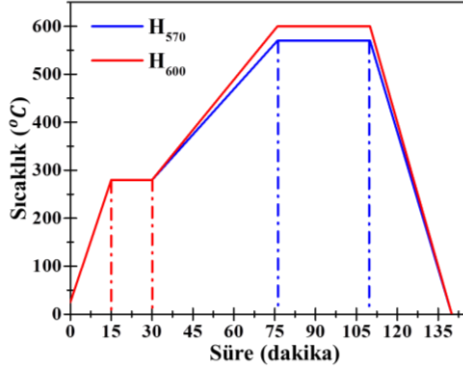
Filmlerin kristalizasyonu için uygulanacak ısıl işlem sıcaklığı literatür araştırmaları sonucunda 570°C ve 600°C olarak belirlenmiştir [1, 50, 51]. ATTM giriş bileşiğinin termal olarak ayrışma olması iki aşama içermektedir. İlk aşamada, ATTM bileşiğinin 120°C- 260°C sıcaklıklarda denklem 1'den de görüldüğü gibi MoS₃'e dönüşümü gerçekleşmektedir [50]. İlk aşama tepkimesinin gerçekleşmesini sağlama almak amacıyla bu sıcaklık 280°C olarak seçilmiştir (bakınız Şekil 3). İkinci aşamada ise, MoS₃'ü MoS₂'ye dönüşümü inert atmosfere bağlı olmakla birlikte yaklaşık olarak 470-600°C aralığında gerçekleşmektedir (bakınız denklem 2) [1, 51]. Bu çalışmada uyguladığımız ikinci aşama ısıl işlem sürecinde, N₂ gazı altında ayrı

ayrı olmak üzere 570°C ve 600°C sıcaklık değerleri kullanılmıştır.



Isıl işlem sürecinin ilk aşamasında, fırın sıcaklığı 280°C'ye 4°C/dk hızla ulaşmaktadır. Daha sonra sistem sıcaklığı 280°C de 30 dakika tutulmaktadır. MoS₃ oluşumunun ardından, fırın sıcaklığı aynı hızla 570°C ve 600°C'ye (ayrı işlemler olarak) ulaşmaktadır. Son olarak

sistem bu sıcaklıkta 40 dakika tutulup soğuma aşamasına geçmektedir. Uygulanan ısı işlemler Şekil.3'te grafik olarak gösterilmiştir. Isıl işlem süresince N₂ gazı akışı 4,5 L/dk uygulanmıştır.



Şekil 3. Numunelere uygulanan ısı işlem işlem parametrelerinin grafik olarak gösterimi.

Çözelti, altlık ve ısı işlem sıcaklıkları farklılığı açısından numunelere kodlamalar için farklı harfler verilmiştir. Numune kodlarındaki "M" ve "EG" kullanılan çözücüler, "G" ve "Q" ise kullanılan altlıkları (sırasıyla cam ve kuvars) ifade etmektedir. Isıl işlem farklılığı içeren numunelerde ise son sırada ek olarak sıcaklık

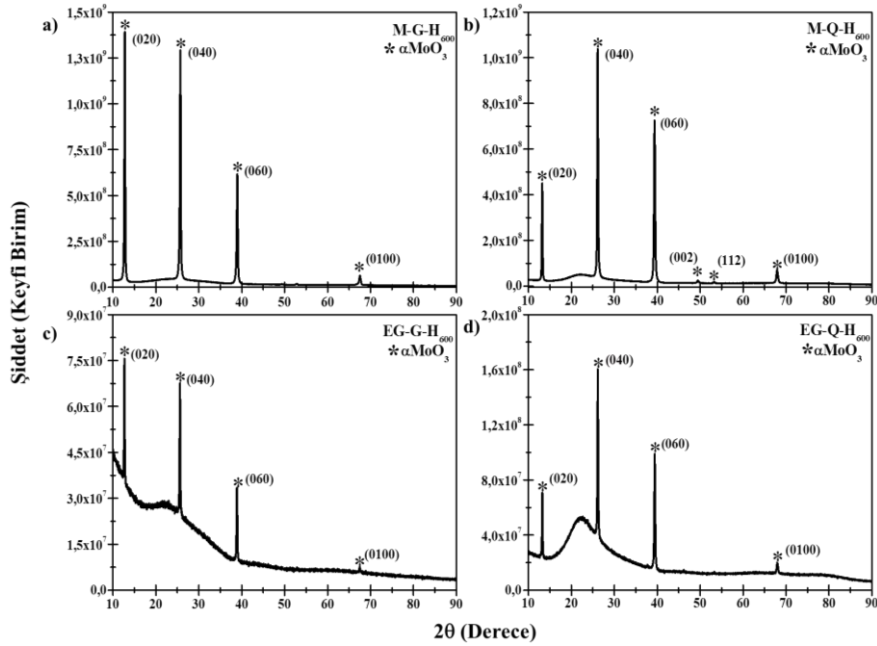
değerlerini ifade eden "H" ifadesi alt simge durumunda ise sıcaklık değeri yer alarak gösterilmektedir. Bu kapsamda üretilen numuneler, kodları, ATTM oranları ve kullanılan altlıklar Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Üretilen numunelerin kodları, ATTM oranı ve kullanılan altlıklar.

Numune Kodu	ATTM oranı (%/gram)	Altlık
M-G-H ₆₀₀	4,0%/0,1614	Cam
M-Q-H ₆₀₀	4,0%/0,1614	Kuvars
EG-Q-H ₆₀₀	3,5%/0,1765	Kuvars
EG-G-H ₆₀₀	3,5%/0,1765	Cam
EG-G-H ₅₇₀	3,5%/0,1765	Cam

3. Bulgular

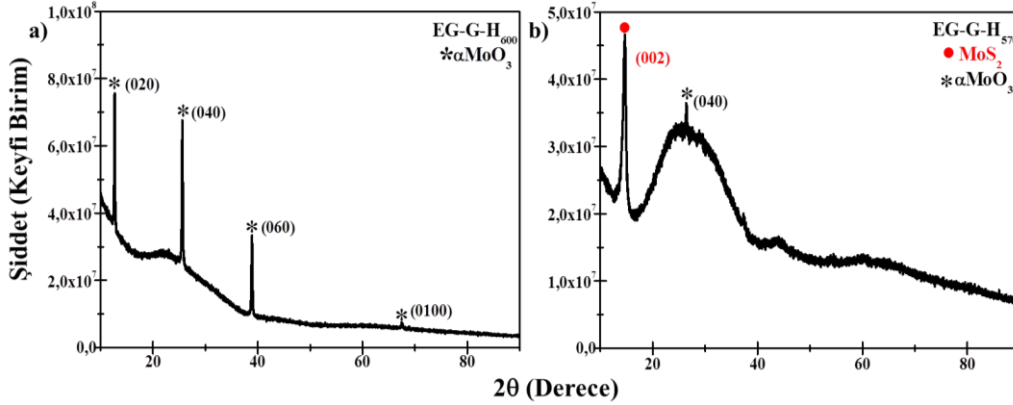
Numunelerin XRD ölçümleri 10-90° aralığında alınmıştır. Şekil 4, M ve EG çözücü kimyasalı kullanılarak üretilen ve 600°C ısı işleme uygulanan cam ve kuvars altlığa kaplı dört adet numunenin XRD spektrumunu göstermektedir. Şekil 4(a)'ya bakıldığında, XRD desenlerinde, 12,7° / 25,6° / 38,9° ve



Şekil 4. 600°C'de ısı işlem gören a) M-G-H₆₀₀, b) M-Q-H₆₀₀, c) EG-G-H₆₀₀ ve d) EG-Q-H₆₀₀ numunelerin XRD spektrumları.

67,6° noktalarında sırasıyla (020), (040), (060) ve (0100) kırınım düzlemlerine sahip olan dört adet pik gözlenmiştir. Bu piklere bakılırsa, filmlerin tamamında Mo, ortorombik α -MoO₃ oluşturacak şekilde büyüdüğü gözlenmiştir [52, 53]. Benzer durum kuvars alt taş üzerinde büyüyen film için de geçerlidir. Şekil 4(b) kuvars alt taş üzerine büyütülen M çözücüyeye sahip olan numunenin XRD desenini

göstermektedir. Cam üzerine büyüyen numuneden farklı bir durum olarak (210) ve (112) kırılma düzlemine sahip yeni α -MoO₃ piki gözlenmiştir [53]. Şekil 4(c,d) sırasıyla EG çözücü kimyasalı kullanılarak üretilen cam ve kuvars alt taş üzerine büyütülen numuneleri göstermektedir. Bu numunelerin XRD desenine bakıldığında, M içeren örneklerde olduğu gibi sadece α -MoO₃ pikleri gözlenmiştir [52, 53].

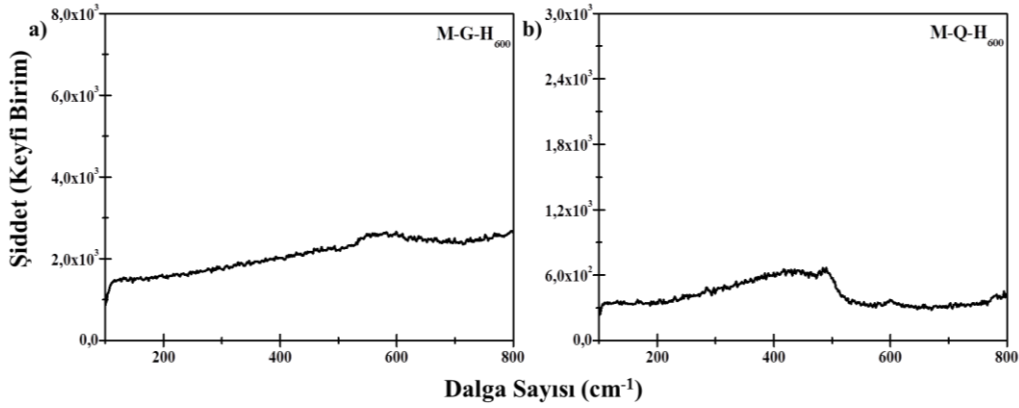


Şekil 5. EG-G-H₆₀₀ ve EG-G-H₅₇₀ kodlu numunelerin XRD spektrumları.

Şekil 5(a,b) sırasıyla EG-G-H₆₀₀ ve EG-G-H₅₇₀ kodlu numunelerin XRD desenlerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, 570°C'de ısıtılma işlemi gören EG-G-H₅₇₀ adlı numunede, 2H MoS₂'ün (002) kırılma düzlemine sahip ana piki 14,6°'de gözlenmiştir [21, 54-57]. Kırınım deseninde 26,3°'de gözlenen pik α -MoO₃ yapısına aittir [53].

Bu sonuca bakarak, ısıtılma işlemi sıcaklığı 600°C'den 570°C'ye düşürdüğümüzde MoS₂ ince filmlerinin kristalizasyonu sağlandığını söyleyebiliriz. α -MoO₃ ve 2H-MoS₂'ün (002) yönelimli kristal düzlemi birbirine çok yakın değerlerde oluşmaktadır. α -MoO₃ yaklaşık 12,7°'de oluşurken, 2H MoS₂ yaklaşık 14,6°'de oluşmaktadır. Ayrıca, 26,5°'de (040) kırınım

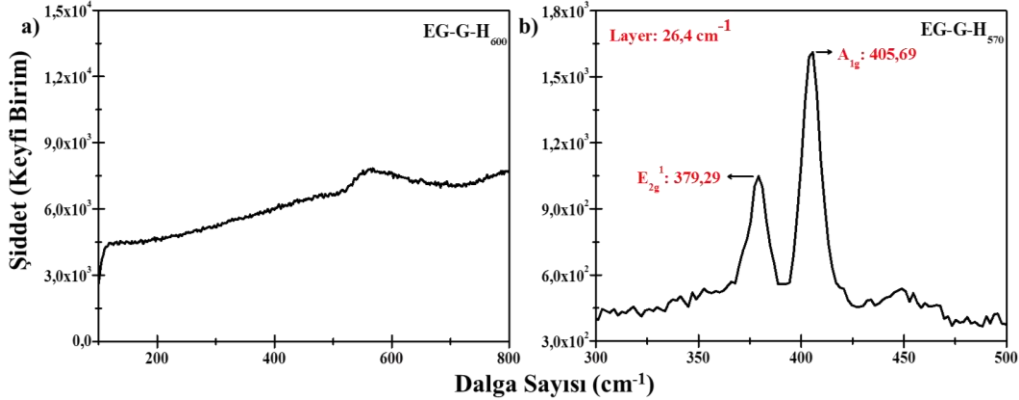
düzlemine sahip olan α -MoO₃ piki 570°C'de ısıtılma işlemi gören numune için de gözlenmiştir [53]. Fakat pikin şiddeti diğer numunelere (600°C'de ısıtılma işlemi görmüş) kıyasla oldukça düşüktür. Sonuç olarak, ısıtılma sıcaklığının 600°C olarak seçilmesi durumunda, termal ayrışma aşamasında S atomlarının yapıdan tamamen ayrıştığı ve Mo atomlarının okside olarak MoO₃ kristal yapılarını oluşturduğu gözlenmiştir. Ancak, M çözücüsü kullanılarak oluşturulan filmleri 570°C'de ısıtılma işlemi uygulandığında herhangi bir XRD pikinin oluşmadığını tespit ettik. Buda kullandığımız farklı çözücülerin ve ısıtılma işlemi sıcaklığının filmlerin kristal oluşumuna etkisinin önemli ölçüde etki ettiğini göstermektedir.



Şekil 6. M-G-H₆₀₀ ve M-Q-H₆₀₀ numunelerinin Raman saçılma spektrumları.

Numunelerin Raman saçılma spektroskopisi sonuçları 5mW gücünde ve 532 nm dalga boyunda lazer kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 6, M çözücü kimyasalı kullanılarak oluşturulmuş, cam ve kuvars üzerindeki (M-G-H₆₀₀ ve M-Q-H₆₀₀) numunelerinin Raman saçılma

spektroskopisi desenlerini göstermektedir. Her iki numune için de herhangi geçerli titreşim piki gözlemlenmemiştir. XRD desenlerinde gözlemlendiğimiz α -MoO₃'ten dolayı ölçüm aralığımızda Raman pikleri oluşmamıştır.



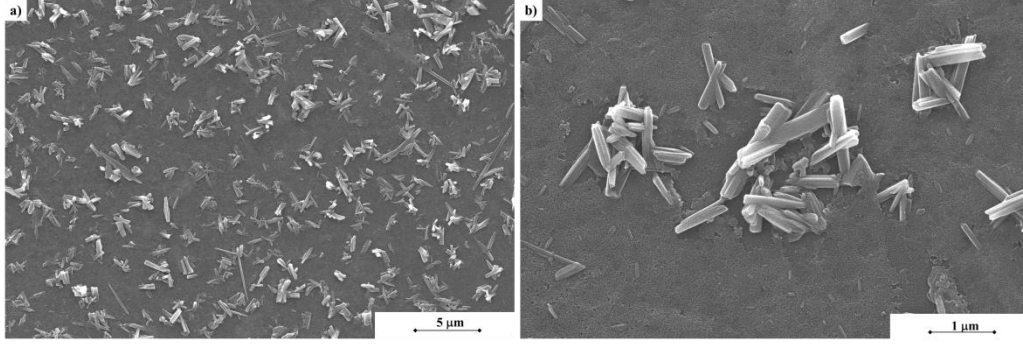
Şekil 7. EG-G-H₆₀₀ ve EG-G-H₅₇₀ numunelerinin Raman saçılma spektrumları.

EG-G-H₆₀₀ ve EG-G-H₅₇₀ numunelerinin Raman saçılma spektroskopisi ölçümleri sonuçları Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekil 7(a)'da görüldüğü üzere, 600°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi gören EG-G-H₆₀₀ adlı örnek için de geçerli bir pik gözlemlenmemiştir. MoS₂'nin herhangi bir karakteristik titreşim modu Raman sonuçlarında belirmemiştir.

Şekil 7(b), EG-G-H₅₇₀ numunesine ait Raman saçılma spektroskopisi desenini göstermektedir. Spektruma göre, hegzagonal 2H-MoS₂'ün karakteristik titreşim modları E_{2g}¹ ve A_{1g}, 379,29 cm⁻¹ ve 405,69 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlenmiştir [1, 12, 20, 58, 59]. Bu iki pik

arasındaki fark, ince filmin katman sayısını vermektedir. Bu örnek için hesaplandığında fark, 26,4 cm⁻¹ olarak bulunmuştur [57].

Bu fark değeri MoS₂ için bulk değerlerine yaklaşıldığının göstergesidir. Titreşim modları ve katman sayısı arasında lineer bir ilişki bulunduğundan, iki pik arasındaki fark ne kadar azalır, filmin katman sayısı da o şekilde azalmaktadır. XRD ve Raman saçılma spektroskopisi desenleri sonuçlarına bakıldığında, filmlerin ısıtılma işlemleri 600°C'nin altında yürütüldüğünde MoS₂ yapısının oluşturabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 8. EG-G-H₅₇₀ kodlu numunenin SEM görüntüleri a)10 kX (5μm) ve b)15 kX (1μm)

EG-G-H₅₇₀ kod numaralı numunenin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntüleri Şekil 8(a-b)'de gösterildiği gibi sırasıyla 10 kX ve 50 kX büyütmelerde alınmıştır. Elektron mikroskopu görüntülerinde de görüldüğü üzere EG-G-H₅₇₀ kodlu numune de film yüzeyinde lamelli yapılar oluşmuştur. MoS₂ lamel yapılarının film yüzeyine hemen hemen homojen bir şekilde dağıldığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bu numunenin Raman ölçümlerindeki bulk yapı değerlerini destekleyecek şekilde MoS₂ lamellerin büyüdüğü görülmektedir (bakınız Şekil 7(b)).

4. Tartışma ve Sonuç

Cam ve kuvars üzerine farklı çözücüler kullanılarak oluşturulan çözeltiler spin kaplama yöntemi ile kaplandı. Daha sonra termal ayrıştırma yöntemi ile vakum atmosferinde N₂ gaz akışıyla filmlerin kristalizasyonları sağlandı. Filmlerin yapısal analizleri XRD tekniği ve Raman saçırma yöntemi ile belirlendi. XRD sonuçlarına göre, 600°C'de ısıtma işlemi görmüş numunelerde sadece α-MoO₃ gözlenirken, 570°C'de ısıtma işlemi görülen numunelerde 2H MoS₂ ana piki gözlenmiştir. Ayrıca EG kullanılarak oluşturulan filmlerin her iki sıcaklıkta kristalizasyonu sağlanabilirken, M kullanılarak oluşturulan filmlerde sadece 600°C'de ısıtma işlemi gören filmlerin MoO₃ kristal formunda oluştuğu gözlenmiştir. Raman sonuçları da XRD sonuçlarıyla örtüşen bir şekilde 570°C'de ısıtma işlemi gören numunede, MoS₂'nin karakteristik titreşim modları E_{2g}^1 ve A_{1g} , 379,29 cm⁻¹ ve 405,69 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlenmiştir. Pikler arasındaki fark 26,4 cm⁻¹ olarak bulunmuştur ve bu değer filmin bulk (çok katmanlı) yapıda olduğunu

göstermektedir. SEM görüntüleri ise Raman sonuçlarını destekleyecek şekilde lamel film yapısını göstermektedir.

Kaynakça

- [1] Lim, Y.R., W. Song, J.K. Han, Y.B. Lee, S.J. Kim, S. Myung, S.S. Lee, K.S. An, C.J. Choi, and J. Lim. 2016. *Wafer-Scale, Homogeneous MoS₂ Layers on Plastic Substrates for Flexible Visible-Light Photodetectors*, *Adv Mater*, Cilt. 28(25), s. 5025-30. DOI: 10.1002/adma.201600606.
- [2] Zardkhoshoui, A.M. and S.S.H. Davarani. 2018. *Flexible asymmetric supercapacitors based on CuO@MnO₂-rGO and MoS₂-rGO with ultrahigh energy density*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Cilt. 827, s. 221-229. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.08.023.
- [3] Sun, B., T. Shi, Z. Liu, Y. Wu, J. Zhou, and G. Liao. 2018. *Large-area flexible photodetector based on atomically thin MoS₂/graphene film*, *Materials & Design*, Cilt. 154, s. 1-7. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.05.017.
- [4] Lin, L., W. Lei, S. Zhang, Y. Liu, G.G. Wallace, and J. Chen. 2019. *Two-dimensional transition metal dichalcogenides in supercapacitors and secondary batteries*, *Energy Storage Materials*, Cilt. 19, s. 408-423. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.02.023.
- [5] Carroll, G.M., H. Zhang, J.R. Dunklin, E.M. Miller, N.R. Neale, and J. van de Lagemaat. 2019. *Unique interfacial thermodynamics of few-layer 2D MoS₂ for (photo)electrochemical catalysis*, *Energy & Environmental Science*, Cilt. 12(5), s. 1648-1656. DOI: 10.1039/c9ee00513g.
- [6] Xu, X., W. Zhong, X. Zhang, J. Dou, Z. Xiong, Y. Sun, T. Wang, and Y. Du. 2019. *Flexible symmetric supercapacitor with ultrahigh energy density based on NiS/MoS₂@N-rGO hybrids electrode*, *J Colloid Interface Sci*, Cilt. 543, s. 147-155. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.02.054.
- [7] Huo, N., J. Yang, L. Huang, Z. Wei, S.S. Li, S.H. Wei, and J. Li. 2015. *Tunable Polarity Behavior and Self-Driven Photoswitching in p-WSe(2)/n-WSe(2)*

- Heterojunctions*, Small, Cilt. 11(40), s. 5430-8. DOI: 10.1002/sml.201501206.
- [8] Yazyev, O.V. and A. Kis. 2015. *MoS₂ and semiconductors in the flatland*, Materials Today, Cilt. 18(1), s. 20-30. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.005.
- [9] Furchi, M.M., A. Pospischil, F. Libisch, J. Burgdorfer, and T. Mueller. 2014. *Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction*, Nano Lett, Cilt. 14(8), s. 4785-91. DOI: 10.1021/nl501962c.
- [10] Choi, W., N. Choudhary, G.H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y.H. Lee. 2017. *Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications*, Materials Today, Cilt. 20(3), s. 116-130. DOI: 10.1016/j.mattod.2016.10.002.
- [11] Gołasa, K., M. Grzeszczyk, K.P. Korona, R. Bożek, J. Binder, J. Szczytko, A. Wyszkołek, and A. Babiński. 2013. *Optical Properties of Molybdenum Disulfide (MoS₂)*, Acta Physica Polonica A, Cilt. 124(5), s. 849-851. DOI: 10.12693/APhysPolA.124.849.
- [12] Lin, Y.C., W. Zhang, J.K. Huang, K.K. Liu, Y.H. Lee, C.T. Liang, C.W. Chu, and L.J. Li. 2012. *Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfuration*, Nanoscale, Cilt. 4(20), s. 6637-41. DOI: 10.1039/c2nr31833d.
- [13] Ben Amara, I., E. Ben Salem, and S. Jaziri. 2016. *Optoelectronic response and excitonic properties of monolayer MoS₂*, Journal of Applied Physics, Cilt. 120(5), s. 051707. DOI: 10.1063/1.4958948.
- [14] Friedman, A.L., A.T. Hanbicki, F.K. Perkins, G.G. Jernigan, J.C. Culbertson, and P.M. Campbell. 2017. *Evidence for Chemical Vapor Induced 2H to 1T Phase Transition in MoX₂ (X = Se, S) Transition Metal Dichalcogenide Films*, Sci Rep, Cilt. 7(1), s. 3836. DOI: 10.1038/s41598-017-04224-4.
- [15] Calandra, M. 2013. *Chemically exfoliated single-layer MoS₂: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles*, Physical Review B, Cilt. 88(24), s. 245428. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245428.
- [16] Eda, G., H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla. 2011. *Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂*, Nano Lett, Cilt. 11(12), s. 5111-6. DOI: 10.1021/nl201874w.
- [17] George, A.S., Z. Mutlu, R. Ionescu, R.J. Wu, J.S. Jeong, H.H. Bay, Y. Chai, K.A. Mkhoyan, M. Ozkan, and C.S. Ozkan. 2014. *Wafer Scale Synthesis and High Resolution Structural Characterization of Atomically Thin MoS₂ Layers*, Advanced Functional Materials, Cilt. 24(47), s. 7461-7466. DOI: 10.1002/adfm.201402519.
- [18] Akinwande, D., N. Petrone, and J. Hone. 2014. *Two-dimensional flexible nanoelectronics*, Nat Commun, Cilt. 5, s. 5678. DOI: 10.1038/ncomms6678.
- [19] He, M., Y.-J. Lin, C.-M. Chiu, W. Yang, B. Zhang, D. Yun, Y. Xie, and Z.-H. Lin. 2018. *A flexible photo-thermoelectric nanogenerator based on MoS₂/PU photothermal layer for infrared light harvesting*, Nano Energy, Cilt. 49, s. 588-595. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.04.072.
- [20] Lim, Y.R., J.K. Han, S.K. Kim, Y.B. Lee, Y. Yoon, S.J. Kim, B.K. Min, Y. Kim, C. Jeon, S. Won, J.H. Kim, W. Song, S. Myung, S.S. Lee, K.S. An, and J. Lim. 2018. *Roll-to-Roll Production of Layer-Controlled Molybdenum Disulfide: A Platform for 2D Semiconductor-Based Industrial Applications*, Adv Mater, Cilt. 30(5), s. 1705270. DOI: 10.1002/adma.201705270.
- [21] Barzegar, M., A. Irajizad, and A. Tiwari. 2019. *On the performance of vertical MoS₂ nanoflakes as a gas sensor*, Vacuum, Cilt. 167, s. 90-97. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.05.033.
- [22] Dalila, R.N., M.K. Md Arshad, S.C.B. Gopinath, W.M.W. Norhaimi, and M.F.M. Fathil. 2019. *Current and future envision on developing biosensors aided by 2D molybdenum disulfide (MoS₂) productions*, Biosens Bioelectron, Cilt. 132, s. 248-264. DOI: 10.1016/j.bios.2019.03.005.
- [23] Gan, X., L.Y.S. Lee, K.-y. Wong, T.W. Lo, K.H. Ho, D.Y. Lei, and H. Zhao. 2018. *2H/1T Phase Transition of Multilayer MoS₂ by Electrochemical Incorporation of S Vacancies*, ACS Applied Energy Materials, Cilt. 1(9), s. 4754-4765. DOI: 10.1021/acsaem.8b00875.
- [24] Hartmann, G., M. Lee, and G.S. Hwang. 2019. *Structural, electronic and adsorption properties of monolayer 2H-MoS₂ on graphene substrates: A computational study*, Inorganic Chemistry Communications, Cilt. 106, s. 135-138. DOI: 10.1016/j.inoche.2019.05.029.
- [25] Kadantsev, E.S. and P. Hawrylak. 2012. *Electronic structure of a single MoS₂ monolayer*, Solid State Communications, Cilt. 152(10), s. 909-913. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.02.005.
- [26] Acerce, M., D. Voiry, and M. Chhowalla. 2015. *Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials*, Nat Nanotechnol, Cilt. 10(4), s. 313-8. DOI: 10.1038/nnano.2015.40.
- [27] Wang, H., Z. Lu, S. Xu, D. Kong, J.J. Cha, G. Zheng, P.C. Hsu, K. Yan, D. Bradshaw, F.B. Prinz, and Y. Cui. 2013. *Electrochemical tuning of vertically aligned MoS₂ nanofilms and its application in improving hydrogen evolution reaction*, Proc Natl Acad Sci U S A, Cilt. 110(49), s. 19701-6. DOI: 10.1073/pnas.1316792110.
- [28] Mark A. Lukowski, A.S.D., Fei Meng, Audrey Forticaux, Linsen Li, and Song Jin. 2013. *Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets*, Journal of American Chemical Society, Cilt. 135, s. 10274-10277. DOI: 10.1021/ja404523s.
- [29] Shirodkar, S.N. and U.V. Waghmare. 2014. *Emergence of ferroelectricity at a metal-semiconductor transition in a 1T monolayer of MoS₂*, Phys Rev Lett, Cilt. 112(15), s. 157601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.157601.

- [30] Li, X. and H. Zhu. 2015. *Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications*, Journal of Materiomics, Cilt. 1(1), s. 33-44. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.03.003.
- [31] Wang, D., W. Ju, T. Li, Q. Zhou, Z. Gao, Y. Zhang, and H. Li. 2019. *Electronic and magnetic properties of MoS₂ monolayers with antisite defects*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Cilt. 131, s. 119-124. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.03.028.
- [32] Radisavljevic, B., A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. 2011. *Single-layer MoS₂ transistors*, Nat Nanotechnol, Cilt. 6(3), s. 147-50. DOI: 10.1038/nnano.2010.279.
- [33] Zhang, X., B. Luster, A. Church, C. Muratore, A.A. Voevodin, P. Kohli, S. Aouadi, and S. Talapatra. 2009. *Carbon nanotube-MoS₂ composites as solid lubricants*, ACS Appl Mater Interfaces, Cilt. 1(3), s. 735-9. DOI: 10.1021/am800240e.
- [34] Cheng, R., D. Li, H. Zhou, C. Wang, A. Yin, S. Jiang, Y. Liu, Y. Chen, Y. Huang, and X. Duan. 2014. *Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp WSe₂/MoS₂ heterojunction p-n diodes*, Nano Lett, Cilt. 14(10), s. 5590-7. DOI: 10.1021/nl502075n.
- [35] Geim, A.K. and I.V. Grigorieva. 2013. *Van der Waals heterostructures*, Nature, Cilt. 499(7459), s. 419-25. DOI: 10.1038/nature12385.
- [36] Kim, H.-U., M. Kim, Y. Jin, Y. Hyeon, K.S. Kim, B.-S. An, C.-W. Yang, V. Kanade, J.-Y. Moon, G.Y. Yeom, D. Whang, J.-H. Lee, and T. Kim. 2019. *Low-temperature wafer-scale growth of MoS₂-graphene heterostructures*, Applied Surface Science, Cilt. 470, s. 129-134. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.126.
- [37] Wang, H., F. Liu, W. Fu, Z. Fang, W. Zhou, and Z. Liu. 2014. *Two-dimensional heterostructures: fabrication, characterization, and application*, Nanoscale, Cilt. 6(21), s. 12250-72. DOI: 10.1039/c4nr03435j.
- [38] Wu, M., X. Yao, Y. Hao, H. Dong, Y. Cheng, H. Liu, F. Lu, W. Wang, K. Cho, and W.-H. Wang. 2018. *Electronic structures, magnetic properties and band alignments of 3d transition metal atoms doped monolayer MoS₂*, Physics Letters A, Cilt. 382(2-3), s. 111-115. DOI: 10.1016/j.physleta.2017.10.024.
- [39] Huo, N., Y. Yang, and J. Li. 2017. *Optoelectronics based on 2D TMDs and heterostructures*, Journal of Semiconductors, Cilt. 38(3), s. 031002. DOI: 10.1088/1674-4926/38/3/031002.
- [40] Li, H., J. Wu, Z. Yin, and H. Zhang. 2014. *Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets*, Acc Chem Res, Cilt. 47(4), s. 1067-75. DOI: 10.1021/ar4002312.
- [41] Gomes, F.O.V., A. Pokle, M. Marinkovic, T. Balster, R. Anselmann, V. Nicolosi, and V. Wagner. 2019. *High mobility solution processed MoS₂ thin film transistors*, Solid-State Electronics, Cilt. 158, s. 75-84. DOI: 10.1016/j.sse.2019.05.011.
- [42] Hai Li, Z.Y., Qiyuan He, Hong Li, Xiao Huang, Gang Lu, Derrick Wen Hui Fam, Alfred Iing Yoong Tok, Qing Zhang and Hua Zhan. 2012. *Fabrication of Single- and Multilayer MoS₂ Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room Temperature*, Nano-micro Small, Cilt. 8, s. 63-67. DOI: 10.1002/smll.201101016.
- [43] Woods, J.M., Y. Jung, Y. Xie, W. Liu, Y. Liu, H. Wang, and J.J. Cha. 2016. *One-Step Synthesis of MoS₂/WS₂ Layered Heterostructures and Catalytic Activity of Defective Transition Metal Dichalcogenide Films*, ACS Nano, Cilt. 10(2), s. 2004-9. DOI: 10.1021/acsnano.5b06126.
- [44] Kamila, S., B. Mohanty, A.K. Samantara, P. Guha, A. Ghosh, B. Jena, P.V. Satyam, B.K. Mishra, and B.K. Jena. 2017. *Highly Active 2D Layered MoS₂ -rGO Hybrids for Energy Conversion and Storage Applications*, Sci Rep, Cilt. 7(1), s. 8378. DOI: 10.1038/s41598-017-08677-5.
- [45] Pazhamalai, P., K. Krishnamoorthy, S. Manoharan, and S.J. Kim. 2019. *High energy symmetric supercapacitor based on mechanically delaminated few-layered MoS₂ sheets in organic electrolyte*, Journal of Alloys and Compounds, Cilt. 771, s. 803-809. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.203.
- [46] Zhu, D., H. Shu, F. Jiang, D. Lv, V. Asokan, O. Omar, J. Yuan, Z. Zhang, and C. Jin. 2017. *Capture the growth kinetics of CVD growth of two-dimensional MoS₂*, npj 2D Materials and Applications, Cilt. 1(1), s. DOI: 10.1038/s41699-017-0010-x.
- [47] Kim, H.-S., M.D. Kumar, J. Kim, and D. Lim. 2018. *Vertical growth of MoS₂ layers by sputtering method for efficient photoelectric application*, Sensors and Actuators A: Physical, Cilt. 269, s. 355-362. DOI: 10.1016/j.sna.2017.11.050.
- [48] Fu, D., 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, Cilt. 139(27), s. 9392-9400. DOI: 10.1021/jacs.7b05131.
- [49] Miao, H., X. Hu, Q. Sun, Y. Hao, H. Wu, D. Zhang, J. Bai, E. Liu, J. Fan, and X. Hou. 2016. *Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanosheets films: Microstructure and formation mechanism research*, Materials Letters, Cilt. 166, s. 121-124. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.12.010.
- [50] Richard I. Walton, A.J.D.a.S.J.H. 1998. *In Situ Investigation of the Thermal Decomposition of Ammonium Tetrathiomolybdate Using Combined Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction*, Chemistry of Materials, Cilt. 10, s. 3737-3745. DOI: 10.1021/cm980716h.
- [51] Qi, F., P. Li, Y. Chen, B. Zheng, X. Liu, F. Lan, Z. Lai, Y. Xu, J. Liu, J. Zhou, J. He, and W. Zhang. 2015. *Effect of hydrogen on the growth of MoS₂ thin layers by thermal decomposition method*, Vacuum, Cilt. 119, s. 204-208. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.05.023.

- [52] Hu, H., C. Deng, J. Xu, K. Zhang, and M. Sun. 2015. *Metastable-MoO₃ and stable-MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity*, Journal of Experimental Nanoscience, Cilt. 10(17), s. 1336-1346. DOI: 10.1080/17458080.2015.1012654.
- [53] Krishna, K.H., O.M. Hussain, and C. Guillen. 2008. *Photo- and Electrochromic Properties of Activated Reactive Evaporated MoO₃ Thin Films Grown on Flexible Substrates*, Research Letters in Nanotechnology, Cilt. 2008, s. 1-5. DOI: 10.1155/2008/217510.
- [54] Dam, S., A. Thakur, A. G., and S. Hussain. 2019. *Synthesis and characterisation of MoS₂ thin films by electron beam evaporation*, Thin Solid Films, Cilt. 681, s. 78-85. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.04.041.
- [55] Chang, K. and W. Chen. 2011. *In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries*, Chem Commun (Camb), Cilt. 47(14), s. 4252-4. DOI: 10.1039/c1cc10631g.
- [56] Cao, H., Z. Bai, Y. Li, Z. Xiao, X. Zhang, and G. Li. 2020. *Solvothermal Synthesis of Defect-Rich Mixed 1T-2H MoS₂ Nanoflowers for Enhanced Hydrodesulfurization*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Cilt. 8(19), s. 7343-7352. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00736.
- [57] Mishra, S., P.K. Maurya, and A.K. Mishra. 2020. *2H-MoS₂ nanoflowers based high energy density solid state supercapacitor*, Materials Chemistry and Physics, Cilt. 255, s. 123551. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123551.
- [58] Qian, S., R. Yang, F. Lan, Y. Xu, K. Sun, S. Zhang, Y. Zhang, and Z. Dong. 2019. *Growth of continuous MoS₂ film with large grain size by chemical vapor deposition*, Materials Science in Semiconductor Processing, Cilt. 93, s. 317-323. DOI: 10.1016/j.mssp.2019.01.007.
- [59] Song, T.-s., L. Fu, N. Wan, J. Wu, and J. Xie. 2020. *Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanoflowers for an efficient microbial electrosynthesis of acetate from CO₂*, Journal of CO₂ Utilization, Cilt. 41, s. 101231. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101231.