

Sintesis dan Mekanisme Pertumbuhan Kepingan NbS₂ yang Dihasilkan Melalui Pemendapan Wap Kimia Dibantu Garam Halida (Synthesis and Growth Mechanism of NbS₂ Flakes Produced via Halide Salt-Assisted Chemical Vapor Deposition)

SYAHIRAH AHINAYADULLAH, MUHAMMAD HILMI JOHARI, MUHAMMAD FARIS MUSAWWI RUSLAN, MEGA FATMASARI, AKRAJAS ALI UMAR & ABDUL RAHMAN MOHMAD*

Institut Kejuruteraan Mikro dan Nanoelektronik, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

Diserahkan: 20 Ogos 2024/Diterima: 9 Oktober 2024

ABSTRAK

Bahan 2-dimensi berasaskan logam peralihan dwikalkogen (TMD) terutamanya niobium disulfida (NbS₂) berpotensi diaplikasi sebagai mangkin dalam proses elektrolisis air untuk menghasilkan hidrogen. Dalam kajian ini, sintesis dan pencirian kepingan NbS₂ yang dihasilkan menggunakan teknik pemendapan wap kimia dibantu logam alkali halida akan dilaporkan. Bahan pelopor yang digunakan ialah sulfur dan campuran Nb₂O₅ dan garam halida iaitu NaCl. Suhu pertumbuhan yang dikaji ialah 840, 880 dan 920 °C. Kepingan NbS₂ dengan panjang sisi sehingga ~60 µm dan ketebalan 120-180 nm telah diperolehi. Spektrum Raman menunjukkan bahawa kepingan NbS₂ yang diperolehi pada suhu 840 °C terdiri daripada fasa 3R dan campuran 2H dan 3R. Pada suhu >840 °C, fasa yang dominan ialah 3R. Data menunjukkan bahawa kepingan NbS₂ terbentuk melalui mekanisme wap-cecair-pepejal (VLS). Tindak balas antara Nb₂O₅ dan NaCl menghasilkan NaNb_xO_y dalam fasa cecair. Titisan NaNb_xO_y kemudiannya berkumpul di permukaan dan pinggir kepingan dan diikuti proses sulfurisasi untuk menghasilkan NbS₂. Ini menyebabkan pertumbuhan berlaku secara serentak iaitu secara mengufuk dan menegak. Selain itu, data spektroskopi foto-elektron sinar-X (XPS) menunjukkan kehadiran Na₂SO₃ yang berkemungkinan besar adalah hasil sampingan daripada tindak balas antara bahan pelopor.

Kata kunci: Garam halida; logam peralihan dwikalkogen; niobium disulfida; pemendapan wap kimia

ABSTRACT

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs), particularly niobium disulfide (NbS₂) is a promising catalyst for water electrolysis to produce hydrogen. This study reports the synthesis and characterization of NbS₂ flakes prepared by metal alkali halide-assisted chemical vapor deposition technique. The precursors used were sulfur and a mixture of Nb₂O₅ and halide salt, NaCl. The growth temperatures were varied at 840, 880, and 920 °C. NbS₂ flakes with side lengths of up to ~60 µm and thicknesses of 120-180 nm were obtained. Raman spectra indicated that NbS₂ flakes prepared at 840 °C are 3R phase and a mixture of 2H and 3R phases. At temperatures >840 °C, the dominant phase is 3R. The data suggests that the NbS₂ flakes are formed via a vapor-liquid-solid (VLS) mechanism. First, the reaction between Nb₂O₅ and NaCl produced NaNb_xO_y in the liquid phase. The NaNb_xO_y droplets then accumulated on the surface and edges of the flakes, followed by a sulfurization process to form NbS₂. This resulted in simultaneous growth in horizontal and vertical directions. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data showed the presence of Na₂SO₃ which is likely to be the by-product of the reaction between the precursors.

Keywords: Chemical vapor deposition; halide salt; niobium disulfide; transition metal dichalcogenides

PENGENALAN

Penggunaan hidrogen sebagai pembawa tenaga alternatif berpotensi menangani isu kelestarian serta keterjaminan tenaga dan pelepasan gas rumah hijau. Gas hidrogen boleh dihasilkan secara lestari melalui proses elektrolisis air. Walau bagaimanapun, proses ini memerlukan mangkin yang cekap yang kebiasaannya adalah logam bernilai tinggi dan mahal seperti platinum. Mutakhir ini, minat

terhadap mangkin 2-dimensi (2D) seperti logam peralihan dwikalkogen (TMD) kian meningkat disebabkan oleh kosnya yang rendah dan aktiviti intrinsik yang tinggi (Lu et al. 2015). 2D TMD mempunyai struktur berlapis dan diwakili oleh formula umum iaitu MX₂, dengan M merujuk kepada logam peralihan manakala X ialah kalkogen. Setiap lapisan TMD terdiri daripada atom logam yang diapit oleh dua atom kalkogen. Bahan TMD boleh wujud dalam pelbagai fasa seperti 1T, 2H dan 3R.

Berdasarkan kajian simulasi yang dilaporkan oleh Tsai et al. (2015) logam TMD terutamanya 1T MoS₂ dan 2H NbS₂ mempunyai satah tapak yang paling aktif untuk tindak balas evolusi hidrogen (HER) dengan tenaga bebas penyerapan hidrogen yang hampir kepada termo-netral ($\Delta G_H \sim 0$ eV). Hingga kini, 1T MoS₂ adalah logam TMD yang paling banyak dikaji dan bahan ini telah terbukti mempunyai prestasi HER yang sangat baik (Voiry et al. 2013). Walau bagaimanapun, logam 1T MoS₂ ialah metastabil dan cenderung untuk berubah kepada fasa 2H yang bersifat semikonduktor apabila terdedah kepada suhu tinggi (Eda et al. 2011).

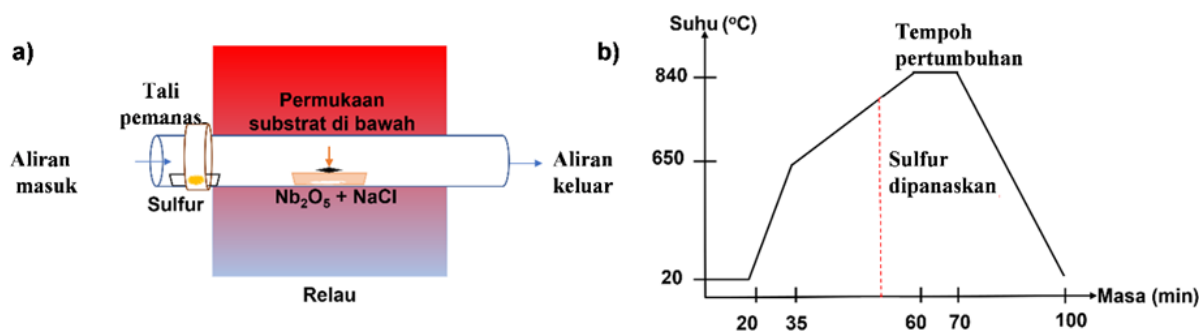
Logam NbS₂ ialah mungkin TMD yang berpotensi tinggi untuk aplikasi HER, namun belum dikaji secara meluas. Ini kerana proses sintesis untuk menghasilkan kepingan NbS₂ yang berkualiti tinggi dan nipis adalah mencabar. Kebanyakan kerja terdahulu melaporkan kepingan 3R NbS₂ yang agak tebal di atas substrat SiO₂ iaitu antara 20-400 nm (Ge et al. 2013; Yanase et al. 2016). Kepingan NbS₂ dengan ketebalan monolapisan dan beberapa lapisan telah dilaporkan tetapi menggunakan substrat hBN (Zhao et al. 2016). Selain itu, pilihan bahan pelopor juga adalah terhad, terutamanya untuk sintesis menggunakan teknik pemendapan wap kimia (CVD). Contohnya, bahan pelopor NbCl₅ mempunyai takat lebur yang rendah (205 °C), tetapi sangat sensitif dengan kelembapan udara. NbCl₅ akan bertindak balas dengan air di udara untuk membentuk niobium oksida serta melepaskan hasil sampingan iaitu gas HCl yang menghakis. Bahan pelopor Nb berasaskan oksida seperti Nb₂O₅ pula mempunyai takat lebur yang sangat tinggi (1512 °C), melebihi suhu maksimum kebanyakan relau CVD iaitu ~1100 °C.

Untuk mengatasi masalah ini, penggunaan bahan penggalak seperti logam alkali halida (NaCl, KCl dan KI) semasa proses CVD telah dikaji. Li et al. (2015) telah melaporkan sintesis WS₂ dan WSe₂ monolapisan pada suhu yang sederhana (700-850 °C) dengan menggunakan campuran bahan pelopor tungsten oksida dan logam alkali halida. Mereka juga mencadangkan bahawa tindak

balas antara tungsten oksida dan logam alkali halida menghasilkan spesies tungsten oksihalida yang mudah meruap, seterusnya meningkatkan kecekapan penghantaran bahan pelopor ke permukaan substrat. Terbaharu, sintesis kepingan NbS₂ dengan ketebalan antara 1.2-16 nm menggunakan campuran serbuk niobium separa teroksida (NbO_x) dan NaCl telah dilaporkan oleh Song et al. (2019). Namun, kajian sistematik mengenai kesan parameter CVD dan mekanisme pertumbuhan tidak dibincangkan. Dalam artikel ini, kesan suhu pertumbuhan terhadap sintesis kepingan NbS₂ menggunakan teknik CVD yang dibantu garam halida akan dibincangkan. Bahan pelopor yang akan dikaji ialah campuran Nb₂O₅ dan NaCl. Selain itu, mekanisme pertumbuhan dan hasil sampingan tindak balas turut akan dibentangkan.

BAHAN DAN METODOLOGI

Rajah 1(a) menunjukkan ilustrasi sistem CVD bagi proses pertumbuhan kepingan NbS₂ pada tekanan atmosfera dalam tiub kuartza berdiameter 1 inci. Bahan pelopor yang digunakan ialah sulfur dan campuran serbuk Nb₂O₅ (99.99%, *Sigma Aldrich*) dan NaCl (>99.0%, *Sigma Aldrich*) dengan nisbah 4:1 (60 mg:15 mg). Campuran Nb₂O₅ dan NaCl diletakkan di dalam bot alumina dan di tengah relau manakala substrat (300 nm SiO₂/Si) diletakkan di bahagian atas dengan permukaan substrat menghadap ke bawah. Sebanyak 150 mg sulfur diletakkan di bahagian hulu dan dipanaskan secara berasingan oleh tali pemanas. Selepas bahan pelopor dan substrat dimasukkan ke dalam tiub pertumbuhan, gas argon dialirkan dengan kadar 20 sccm selama 20 minit untuk menyingkirkan bendasing dan wap air. Kemudian, suhu relau dinaikkan daripada suhu bilik ke suhu pertumbuhan (840, 880, 920 °C) diikuti tali pemanas daripada suhu bilik ke 200 °C, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1(b). Proses pertumbuhan kepingan NbS₂ dijalankan pada suhu pertumbuhan selama 10 minit dengan aliran 20 sccm gas pembawa argon hidrogen (Ar 90%, H₂ 10%). Akhir sekali, suhu relau dan tali pemanas disejukkan secara semula jadi ke suhu bilik.



RAJAH 1. (a) Ilustrasi penyediaan kepingan NbS₂ menggunakan teknik CVD dibantu garam halida (b) profil suhu relau semasa proses pertumbuhan NbS₂

Sampel yang dihasilkan dianalisis menggunakan spektroskopi Raman (DXR2Xi, *Thermo Scientific*) yang dilengkapi sumber pengujian laser dengan panjang gelombang 532 nm yang difokus menjadi titik berdiameter $\sim 1 \mu\text{m}$. Mikroskop Daya Atom, AFM (*Park System*, NX-10) dengan mod-menetik digunakan untuk menentukan ketebalan kepingan nano. Untuk pencirian imej, Mikroskop Elektron Pengimbasan Pancaran Medan (FESEM, Zeiss Compact MERLIN) dengan Serakan Tenaga Sinar-X (EDX) telah digunakan. Voltan pecutan ialah 15 kV dan pengesan SE adalah dalam mod isyarat elektron sekunder. Akhir sekali, sifat kimia kepingan NbS_2 disahkan menggunakan spektroskopi foto-elektron sinar-X (XPS, Shimadzu Axis Ultra DLD).

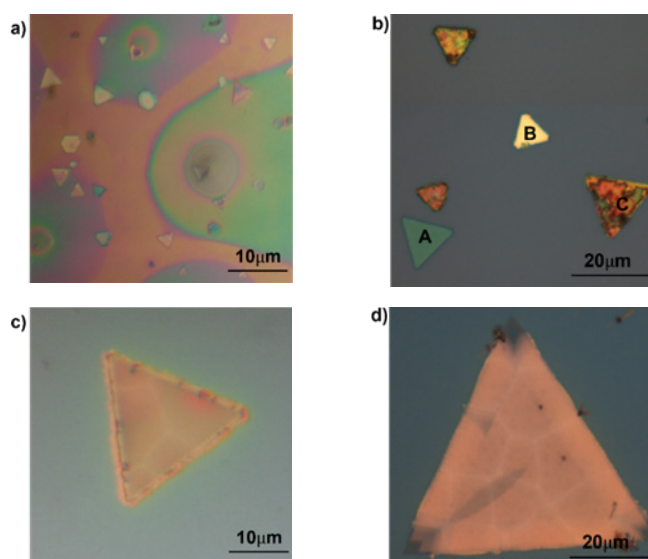
HASIL DAN PERBINCANGAN

Rajah 2 menunjukkan imej optik kepingan NbS_2 yang diperoleh pada suhu pertumbuhan antara 840 hingga 920 °C. Rajah 2(a)-2(b) menunjukkan imej yang diambil dari dua kawasan berbeza di atas substrat yang sama yang ditumbuhkan pada suhu 840 °C. Kedua-dua imej menunjukkan kepingan nano berbentuk segi tiga. Rajah 2(a) menunjukkan kepingan dengan panjang sisi $< 5 \mu\text{m}$ dan dikelilingi oleh cacat warna cecair. Namun, kepingan yang lebih besar, $> 10 \mu\text{m}$ dan permukaan substrat tanpa cacat warna diperhatikan pada Rajah 2(b). Selain itu, warna kepingan segi tiga NbS_2 dalam Rajah 2(b) juga berbeza antara satu sama lain. Kepingan A berwarna kehijauan manakala kepingan B berwarna kekuningan. Ini menunjukkan bahawa kepingan A adalah lebih nipis berbanding B. Permukaan kepingan C pula dipenuhi dengan cacat warna dan akan dibincangkan dengan lebih lanjut. Panjang sisi kepingan segi tiga

NbS_2 meningkat kepada $\sim 30 \mu\text{m}$ pada suhu 880 °C dan $\sim 60 \mu\text{m}$ dan suhu 920 °C. Selain itu, kehadiran sempadan butiran juga turut diperhatikan. Sempadan butiran terhasil disebabkan oleh penggabungan beberapa kepingan kecil untuk menghasilkan kepingan NbS_2 yang lebih besar. Berdasarkan tinjauan kami, kepingan NbS_2 dengan panjang sisi $\sim 60 \mu\text{m}$ adalah antara yang besar yang pernah dilaporkan. Kebanyakan laporan sebelum ini melaporkan panjang kepingan NbS_2 dalam julat $\sim 20 \mu\text{m}$ (Fu et al. 2018; Liu, Cao & Wang 2009). Namun, majoriti laporan menggunakan kadar aliran gas pembawa yang agak tinggi (60-200 sccm) dan suhu pertumbuhan sekitar 800-850 °C.

Kehadiran cacat warna dalam Rajah 2(a) menunjukkan bahawa pertumbuhan kepingan berkemungkinan besar melibatkan fasa cecair. Tindak balas antara Nb_2O_5 dan NaCl boleh menghasilkan NaNb_xO_y dalam fasa cecair, diikuti proses sulfurisasi dan menghasilkan kepingan NbS_2 . Permukaan substrat yang menerima bekalan sulfur yang mencukupi akan mengalami proses sulfurisasi yang lengkap, seterusnya menghasilkan kepingan NbS_2 yang lebih besar tanpa lebih cecair NaNb_xO_y , seperti dalam Rajah 2(b). Kesan cacat warna dalam Rajah 2(a) berkemungkinan disebabkan oleh lebih cecair NaNb_xO_y atau bekalan sulfur yang tidak mencukupi semasa proses pertumbuhan. Bekalan wap sulfur yang tidak sekata di permukaan substrat telah dilaporkan secara uji kaji dan simulasi (Johari et al. 2023).

Pencirian spektroskopi Raman telah dijalankan untuk mengkaji mod getaran dan hasil spektrum ditunjukkan dalam Rajah 3. Untuk sampel 840 °C, spektrum Raman daripada tiga kepingan NbS_2 yang berbeza (1-3) telah diukur dan dibandingkan, seperti dalam Rajah 3(a). Semua kepingan mempunyai permukaan yang bebas daripada cacat

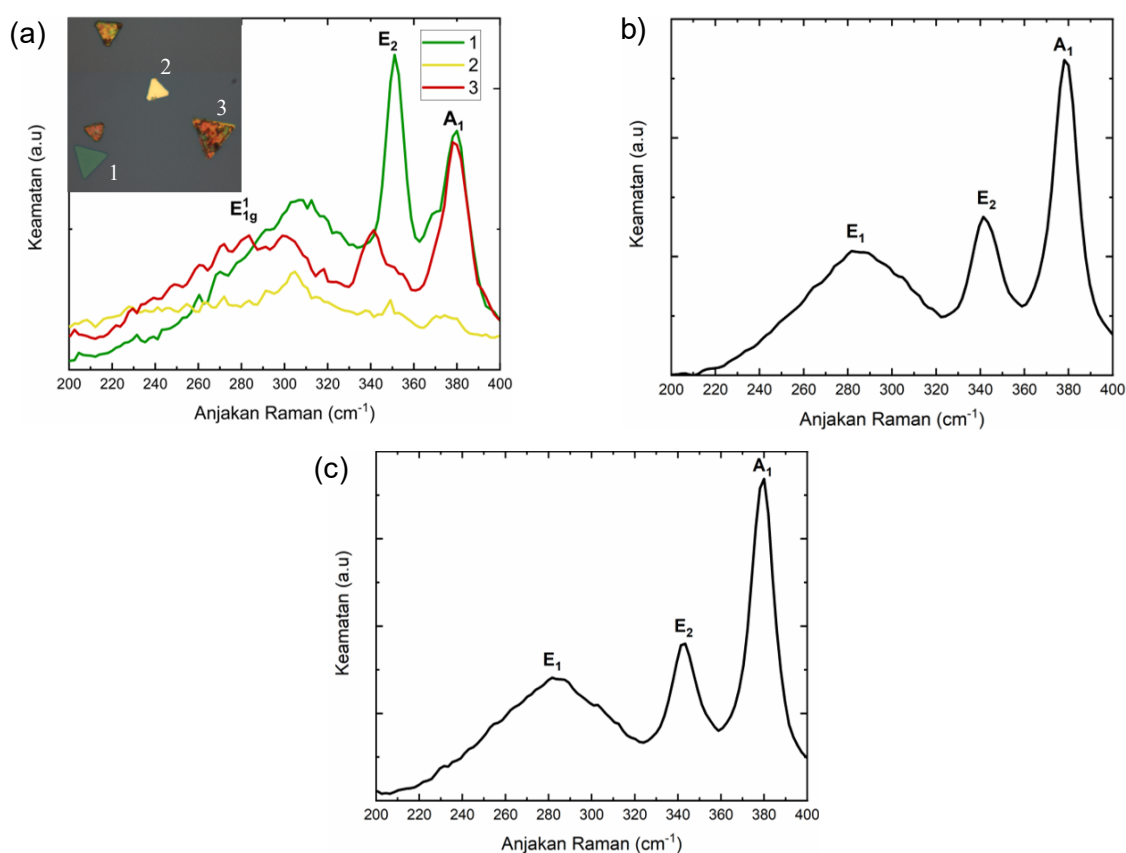


RAJAH 2. Imej optik sampel NbS_2 yang ditumbuhkan pada suhu (a)-(b) 840 °C, (c) 880 °C dan (d) 920 °C

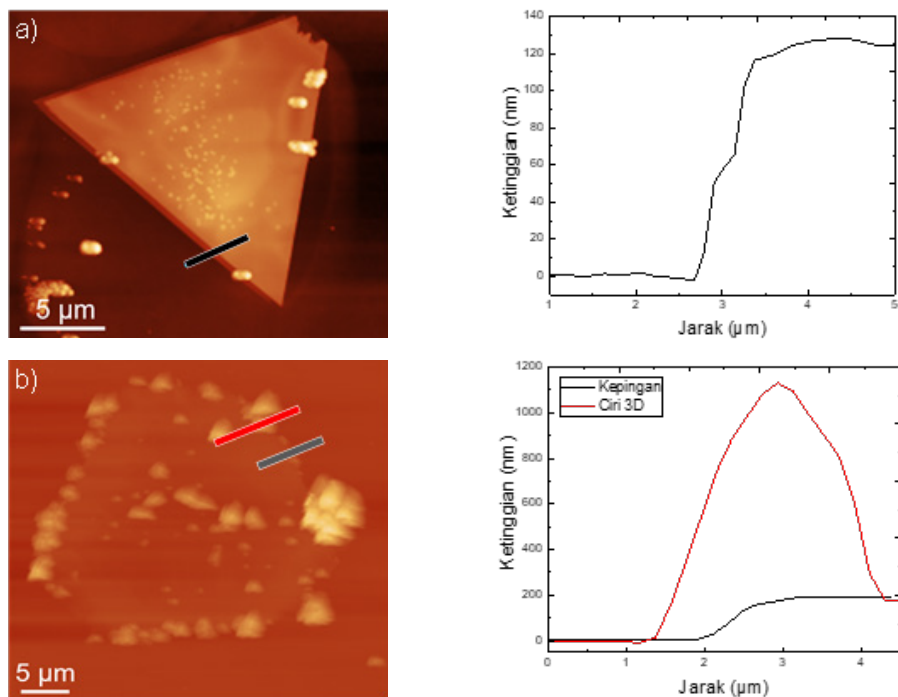
warna kecuali kepingan 3. Kepingan 1 dan 2 mempunyai mod getaran pada frekuensi anjakan ~ 305 , 350 dan 380 cm^{-1} . Puncak pada 305 dan 350 cm^{-1} merujuk kepada mod getaran E_{1g} dan A_{1g} untuk fasa $2H \text{ NbS}_2$ manakala puncak 380 cm^{-1} adalah tekal dengan mod A_1 untuk fasa $3R \text{ NbS}_2$ (McMullen & Irwin 1983). Ini menunjukkan bahawa 1 dan 2 merupakan kepingan NbS_2 dengan fasa campuran $2H$ dan $3R$. Namun, kepingan 3 menunjukkan puncak pada frekuensi ~ 284 , 340 dan 380 cm^{-1} . Ketiga-tiga puncak ini merujuk kepada mod getaran E_1 , E_2 dan A_1 untuk $3R \text{ NbS}_2$. Berdasarkan imej keratan rentas TEM yang dilaporkan oleh Mohmad et al. (2021), NbS_2 dengan fasa campuran boleh berlaku iaitu fasa $2H$ terletak di bahagian bawah kepingan manakala $3R$ di bahagian atas kepingan. Ini kemudiannya disokong oleh Song et al. (2019) yang memperoleh fasa $2H$ bagi kepingan NbS_2 yang nipis manakala kepingan tebal cenderung kepada fasa $3R$. Rajah 3(b) dan 3(c) pula masing-masing menunjukkan spektrum Raman untuk sampel yang dihasilkan pada suhu pertumbuhan 880 dan 920°C . Spektrum bagi kedua-dua sampel ini adalah hampir sama dengan mod getaran terletak pada frekuensi 280 , 340 dan 380 cm^{-1} . Ini menunjukkan bahawa fasa $3R$ adalah dominan untuk kepingan NbS_2 yang dihasilkan pada suhu tinggi.

Seterusnya, morfologi dan ketebalan kepingan NbS_2 diukur menggunakan teknik AFM, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 4. Berdasarkan imej keratan rentas, ketebalan kepingan yang ditumbuh pada suhu 840 dan 880°C masing-masing ialah 120 dan 180 nm . Selain itu, terdapat bendasing atau ciri $3D$ yang turut menempel di permukaan dan pinggir kepingan NbS_2 . Ciri $3D$ yang diperhatikan mempunyai ketebalan yang sangat tinggi iaitu $1.12 \mu\text{m}$.

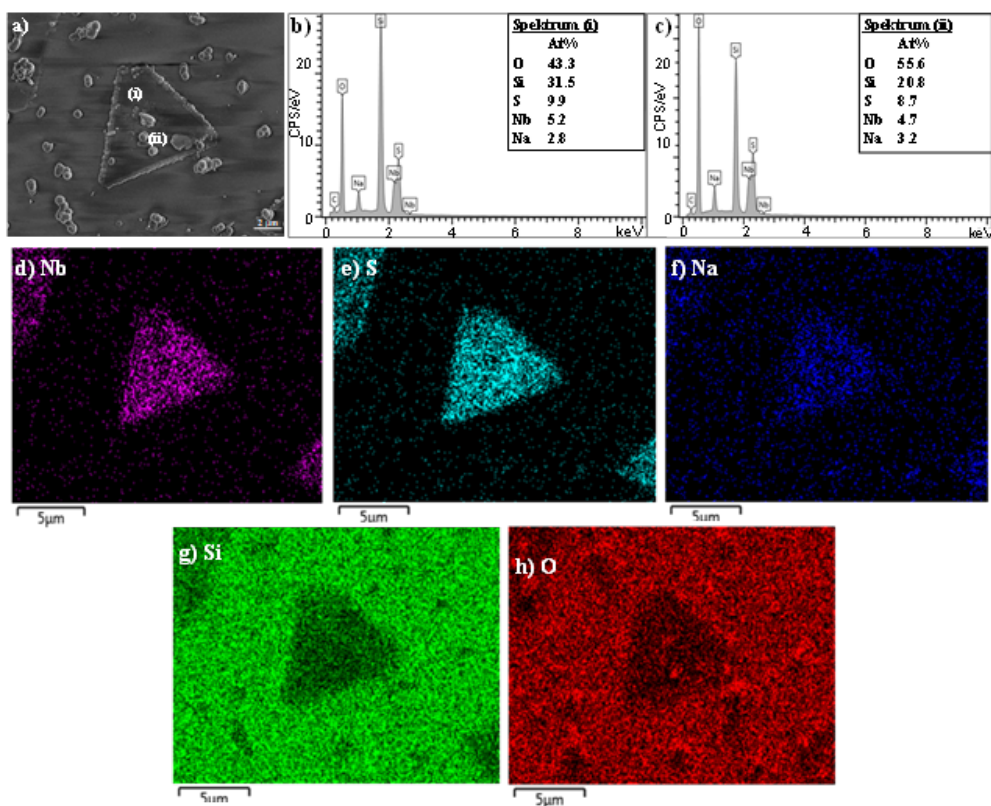
Untuk mengkaji ciri $3D$ di permukaan dan pinggir kepingan dengan lebih terperinci, pencirian FESEM dengan EDX telah dijalankan untuk sampel 880°C . Rajah 5(a) menunjukkan imej kepingan NbS_2 berserta kehadiran titisan. Titisan tersebut berkumpul terutama di pinggir dan di atas permukaan kepingan NbS_2 . Pengukuran EDX kemudian dijalankan di dua lokasi, (i) permukaan kepingan dan (ii) titisan. Di permukaan kepingan, unsur yang dikesan ialah O, Si, S, Nb dan Na iaitu sebanyak 43.3 , 31.5 , 9.9 , 5.2 dan 2.8% . Di titisan pula, unsur yang dikesan ialah O (55.6%), Si (20.8%), S (8.7%), Nb (4.7%) dan Na (3.2%). Untuk memastikan ketepatan data pengukuran EDX, purata peratusan atom untuk semua unsur dihitung daripada 13 titik pengukuran. Berdasarkan data yang diperoleh, purata nisbah atom Nb kepada S di permukaan kepingan ialah



RAJAH 3. Spektrum Raman daripada kepingan NbS_2 yang disintesis pada suhu (a) 840°C , (b) 880°C dan (c) 920°C



RAJAH 4. Morfologi dan keratan rentas AFM untuk kepingan NbS₂ yang ditumbuh pada suhu (a) 840 °C dan (b) 880 °C



RAJAH 5. Analisis FESEM dan EDX untuk sampel yang ditumbuh pada suhu 880 °C. (a) Imej kepingan NbS₂ berserta titisan. Pengukuran EDX di (b) permukaan kepingan dan (c) titisan serta (d)-(h) pemetaan EDX untuk unsur Nb, S, Na, Si dan O

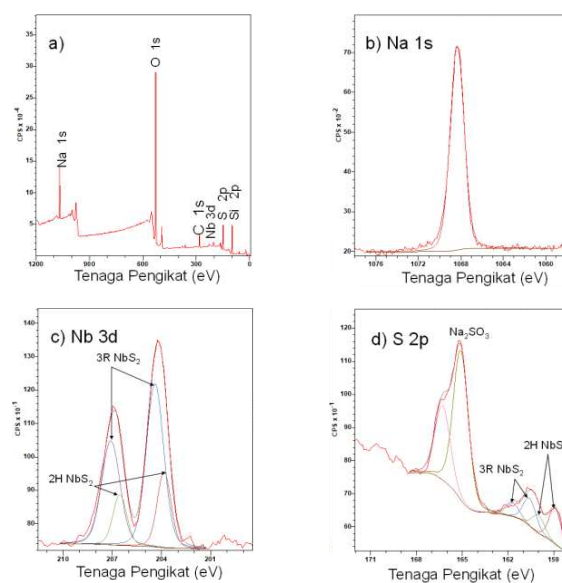
1.81 ($\text{NbS}_{1.81}$) iaitu menghampiri stoikiometri. Kekosongan sulfur adalah kecacatan yang kerap dilaporkan dalam pelbagai bahan TMD seperti MoS_2 dan WS_2 kerana tenaga pembentukannya yang rendah (Dash et al. 2015). Selain itu, kehadiran Na di titisan adalah lebih tinggi berbanding di permukaan kepingan. Purata Na di titisan ialah 2.47% manakala purata Na di permukaan kepingan adalah 1.7%. Peratusan oksigen pada titisan meningkat dengan ketara daripada 40% di permukaan kepingan kepada 56.7% di titisan. Dengan mengandaikan bahawa peratusan oksigen daripada substrat SiO_2 adalah sama, peningkatan oksigen menunjukkan bahawa titisan mengandungi unsur oksigen yang tinggi. Oleh itu, titisan berkemungkinan besar berasal daripada cecair NaNb_xO_y yang terbentuk disebabkan oleh sifat hidrofobik permukaan SiO_2 . Selain itu, kehadiran unsur sulfur pada titisan NaNb_xO_y juga membuktikan berlakunya proses sulfurisasi untuk menghasilkan NbS_2 .

Kehadiran titisan di pinggir dan di atas permukaan kepingan menunjukkan bahawa kepingan ditumbuhkan secara mengufuk dan menegak secara serentak. Hasilnya, kepingan NbS_2 yang besar dan agak tebal diperoleh. Berdasarkan nisbah antara ketebalan dan panjang sisi kepingan (Rajah 4(a), tebal=120 nm, panjang sisi=18 μm), kadar pertumbuhan secara mengufuk (GR_L) adalah 150 kali lebih pantas berbanding kadar pertumbuhan secara menegak (GR_V). Untuk sampel yang ditumbuhkan pada suhu 880 °C pula, nisbah kadar pertumbuhan secara mengufuk berbanding menegak (GR_L/GR_V) meningkat sedikit kepada 194 kali (tebal=180 nm, panjang sisi=35 μm). Apabila suhu pertumbuhan ditingkatkan, adatom mempunyai tenaga yang lebih tinggi dan boleh bergerak lebih jauh sehingga ke pinggir kepingan, seterusnya cenderung menghasilkan pertumbuhan dengan mod 2D atau

mengufuk. Walaupun nilai GR_L/GR_V meningkat, ia masih lagi rendah. Ini menunjukkan bahawa kepingan yang besar dan nipis adalah sukar untuk diperoleh. Contohnya, sekiranya $GR_L/GR_V \sim 200$, kepingan dengan panjang sisi 1 μm dijangka mempunyai ketebalan ~ 5 nm. Di samping itu, mekanisme pertumbuhan melalui pengumpulan titisan di pinggir kepingan turut menyumbang kepada terhasilnya kepingan NbS_2 dengan pinggir yang kasar, seperti yang diperhatikan dalam Rajah 5(a). Penting dinyatakan di sini bahawa pengoksidaan juga mungkin berlaku di pinggir kepingan. Namun, ia sukar untuk ditentusahkan kerana titisan NaNb_xO_y juga mempunyai oksigen dan memerlukan kajian lanjut yang di luar skop kajian ini.

Pemetaan EDX turut dijalankan untuk unsur Nb, S, Na, Si dan O, seperti dalam Rajah 5(d)-5(h). Taburan Nb dan S adalah homogen di keseluruhan permukaan kepingan, membuktikan kejayaan pembentukan kepingan NbS_2 . Taburan Na juga adalah homogen, bertentangan dengan pemerhatian yang dilaporkan oleh Liao et al. (2013) bahawa Na cenderung untuk berkumpul di pinggir kepingan. Selain itu, taburan oksigen adalah tekal dengan taburan titisan di atas permukaan kepingan. Data ini menyokong pemerhatian sebelum ini bahawa titisan berasal daripada cecair NaNb_xO_y yang mempunyai kandungan oksigen yang tinggi.

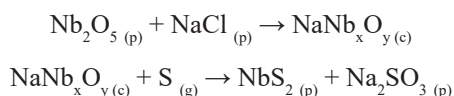
Rajah 6 menunjukkan spektra XPS yang terdiri daripada imbasan tinjauan dan imbasan resolusi tinggi untuk Na 1s, Nb 3d dan S 2p. Tenaga pengikat yang diperoleh untuk Na 1s ialah 1068.3 eV. Bagi spektrum Nb, puncak dublet Nb $3d_{3/2}$ dan $3d_{5/2}$ dapat diperhatikan. Penyeuaian data terbaik diperoleh dengan menggunakan dua pasang dublet yang merujuk kepada 3R dan 2H NbS_2 . Penyeuaian data dilakukan dengan menetapkan perbezaan



RAJAH 6. (a) Imbasan tinjauan XPS dan imbasan resolusi tinggi untuk (b) Na 1s, (c) Nb 3d dan (d) S 2p

tenaga antara dublet sebanyak 2.7 eV, nisbah luas antara dublet $3d_{3/2}$ dan $3d_{5/2}$ ialah 2:3 manakala nisbah lebar-lengkap-pada-separa-maksimum (FWHM) ialah 1:1 (Song et al. 2019). Peratusan fasa 2H dan 3R yang diperolehi ialah 27 dan 73 %. Bagi spektrum S 2p, dua pasang dublet yang terletak antara 158 dan 163 eV merujuk kepada 2H dan 3R NbS₂. Di samping itu, terdapat satu lagi dublet S berkeamatan tinggi yang terletak dalam julat tenaga 164 hingga 168 eV. Tenaga bagi dublet ini tekal dengan sulfur yang teroksida untuk sebatian Na₂SO₃ (Siow et al. 2018). Berdasarkan penyuaian data yang dilakukan, nisbah atom antara Na 1s dan S 2p (164 hingga 168 eV) ialah 1.7:1, menghampiri 2:1 untuk Na₂SO₃. Menarik untuk dinyatakan di sini bahawa Na₂SO₃ adalah bahan boleh larut dalam air. Oleh itu, hasil sampingan Na₂SO₃ boleh dihilangkan dengan merendam substrat ke dalam air.

Hasil kajian ini menunjukkan bahawa pembentukan kepingan NbS₂ berlaku melalui mekanisme wap-cecair-pepejal (VLS). Tindak balas antara Nb₂O₅ dan NaCl menghasilkan NaNb_xO_y dalam fasa cecair. Seterusnya, wap sulfur akan larut dalam titisan cecair NaNb_xO_y sehingga menjadi tepu dan diikuti oleh pembentukan nukleus NbS₂ di sempadan titisan/substrat. Proses pergerakan dan pengumpulan titisan serta pemendakan yang berterusan akhirnya akan menghasilkan kepingan NbS₂. Persamaan tindak balas kimia yang berlaku adalah seperti berikut,



dengan (p), (c) dan (g) masing-masing merujuk kepada pepejal, cecair dan gas. Nilai sebenar x dan y untuk NaNb_xO_y tidak diketahui dengan tepat dan memerlukan kajian lanjut yang lebih terperinci. Di samping itu, tindak balas antara Nb₂O₅ dan NaCl juga boleh menghasilkan gas NbO_mCl_n yang mudah meruap (Li et al. 2021). Tindak balas antara gas NbO_mCl_n dan sulfur boleh menghasilkan mendapan NbS₂ melalui mekanisme wap-pepejal-pepejal (VSS). Disebabkan mekanisme ini tidak melibatkan fasa cecair, tiada cacat warna diperhatikan di permukaan substrat. Penting dinyatakan di sini bahawa kedua-dua mekanisme iaitu VLS dan VSS boleh berlaku secara serentak semasa proses pertumbuhan NbS₂.

KESIMPULAN

Kepingan NbS₂ telah disintesis menggunakan bahan pelopor sulfur dan campuran Nb₂O₅ dan logam alkali halida iaitu NaCl. Pada suhu pertumbuhan 840 °C, kepingan NbS₂ dengan fasa campuran 2H dan 3R telah diperolehi. Fasa kepingan bertukar kepada 3R dengan peningkatan suhu pertumbuhan. Kepingan NbS₂ ini terbentuk melalui mekanisme wap-cecair-pepejal (VLS). Tindak balas antara Nb₂O₅ dan NaCl menghasilkan titisan NaNb_xO_y dan diikuti

sulfurisasi untuk menghasilkan NbS₂. Hasil sampingan iaitu Na₂SO₃ turut dikesan. Proses pertumbuhan berlaku secara serentak secara mengufuk dan menegak. Nisbah kadar pertumbuhan mengufuk berbanding menegak boleh ditingkatkan dengan menaikkan suhu substrat. Walau bagaimanapun, kepingan yang besar dan nipis adalah sukar untuk diperolehi.

PENGHARGAAN

Kajian ini telah dibiayai oleh Dana Khas, Geran Universiti Penyelidikan (RR-2023-002) daripada Universiti Kebangsaan Malaysia.

RUJUKAN

- Dash, J.K., Chen, L., Dinolfo, P.H., Lu, T.M. & Wang, G.C. 2015. A Method Toward Fabricating Semiconducting 3R-NbS₂ Ultrathin Films. *Journal of Physical Chemistry C* 119 (34): 19763-19771.
- Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., Fujita, T., Chen, M. & Chhowalla, M. 2011. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters* 11(12): 5111-5116.
- Fu, Q., Wang, X., Zhou, J., Xia, J., Zeng, Q., Lv, D., Zhu, C., Wang, X., Shen, Y., Li, X., Hua, Y., Liu, F., Shen, Z., Jin, C. & Liu, Z. 2018. One-step synthesis of metal/semiconductor heterostructure NbS₂/MoS₂. *Chemistry of Materials* 30(12): 4001-4007.
- Ge, W., Kawahara, K., Tsuji, M. & Ago, H. 2013. Large-scale synthesis of NbS₂ nanosheets with controlled orientation on graphene by ambient pressure CVD. *Nanoscale* 5: 5773-5778.
- Johari, M.H., Sirat, M.S., Mohamed, M.A., Mustaffa, A.F. & Mohamad, A.R. 2023. Computational fluid dynamics insights into chemical vapor deposition of homogeneous MoS₂ film with solid precursors. *Nanotechnology Crystal Research & Technology* 10(8): 2300139.
- Liao, Y., Park, K.-S., Xiao, P., Henkelman, G., Li, W. & Goodenough, J.B. 2013. Sodium intercalation behavior of layered Na_xNbS₂ (0 ≤ x ≤ 1). *Chemistry of Materials* 25(9): 1699-1705.
- Li, S., Wang, S., Tang, D.-M., Zhao, W., Xu, H., Chu, L. & Eda, G. 2015. Halide-assisted atmospheric pressure growth of large WSe₂ and WS₂ monolayer crystals. *Applied Materials Today* 1(1): 60-66.
- Li, T., Guo, W., Ma, L., Li, W., Yu, Z., Han, Z., Gao, S., Liu, L., Fan, D., Wang, Z., Yang, Y., Lin, W., Luo, Z., Chen, X., Dai, N., Tu, X., Pan, D., Yao, Y., Wang, P., Nie, Y., Wang, J., Shi, Y. & Wang, X. 2021. Epitaxial growth of wafer-scale molybdenum disulfide semiconductor single crystals on sapphire. *Nature Nanotechnology* 16: 1201-1207.

- Liu, D.W., Cao, G.Z. & Wang, Y. 2009. *Positive Electrode: Nanostructured Transition Metal Oxides*. Elsevier B.V.
- Lu, Q., Yu, Y., Ma, Q., Chen, B. & Zhang, H. 2015. 2D transition-metal-dichalcogenide nanosheet-based composites for photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution reactions. *Advanced Materials* 28(10): 1917-1933.
- McMullan, W.G. & Irwin, J.C. 1983. Raman scattering from 2H and 3R-NbS₂. *Solid State Communications* 45(7): 557-560.
- Mohmad, A.R., Hamzah, A.A., Yang, J., Wang, Y., Bozkurt, İ.H., Shin, H.S., Jeong, H.Y. & Chowalla, M. 2021. Synthesis of metallic mixed 3R and 2H Nb_{1+x}S₂ nanoflakes by chemical vapor deposition. *Faraday Discussions* 227: 332-340.
- Siow, K.S., Britcher, L., Kumar, S. & Griesser, H.J. 2018. XPS study of sulfur and phosphorus compounds with different oxidation states. *Sains Malaysiana* 47(8): 1913-1922.
- Song, X., Wang, Y., Zhao, F., Li, Q., Ta, H.Q., Rummeli, M.H., Tully, C., Li, Z., Yin, W., Yang, L., Lee, K., Yang, J., Bozkurt, İ.H., Liu, S., Zhang, W. & Chhowalla, M. 2019. Plasmon-free surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic 2D materials. *ACS Nano* 13(7): 8312-8319.
- Tsai, C., Chan, K., Nørskov, J.K. & Abild-Pedersen, F. 2015. Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides. *Surface Science* 640: 133-140.
- Voiry, D., Yamaguchi, H., Li, J., Silva, R., Alves, D.C.B., Fujita, T., Chen, M., Asefa, T., Shenoy, V.B., Eda, G. & Chhowalla, M. 2013. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Nature Materials* 12: 850-855.
- Yanase, T., Watanabe, S., Weng, M., Wakeshima, M., Hinatsu, Y., Nagahama, T. & Shimada, T. 2016. Chemical vapor deposition of NbS₂ from a chloride source with H₂ flow: Orientation control of ultrathin crystals directly grown on SiO₂/Si substrate. *Crystal Growth & Design* 16: 4467.
- Zhao, S., Hotta, T., Koretsune, T., Watanabe, K., T., Taniguchi, T., Sugawara, K., Takahashi, T., Shinohara, H. & Kitaura, R. 2016. Two-dimensional metallic NbS₂: Growth, optical identification and transport properties. *2D Materials* 3: 025027.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: armohmad@ukm.edu.my