

KARAKTERISASI SIFAT LISTRIK HETEROSTRUKTUR WS₂/MoS₂

ELECTRICAL PROPERTIES CHARACTERIZATION OF WS₂/MoS₂

HETEROSTRUCTURES

Indera Faraduan¹, Indra Wahyudin Fathona², I. P. Handayani^{3*}

Prodi S1 Teknik Fisika, Fakultas Teknik Elektro, Telkom University

¹inderafaraduan@student.telkomuniversity.ac.id ²indrafathonah@telkomuniversity.ac.id,

^{3*}iphandayani@telkomuniversity.ac.id (*corresponding author)

Abstrak

Lapisan material dua dimensi (2D) logam transisi dichalcogenida (TMDC) yang ditumpuk bersama menjadi heterostruktur van der Waals dapat menciptakan fenomena yang menarik karena interaksi interlayer antar lapisan dan berpotensi menghasilkan perangkat elektronik dengan ukuran nanometer. Namun, dibalik fenomena yang menarik tersebut masih terdapat banyak tantangan yang dihadapi antara lain sulitnya mengontrol pembuatan, reproduktibilitas, penyetaraan pita, ketidaksesuaian kisi, serta pemahaman mendasar mengenai efek interlayer antar lapisan yang masih kurang. Pada tugas akhir ini penulis mempelajari sifat listrik heterostruktur WS₂/MoS₂ dengan cara mengkarakterisasi kurva I-V dan menguji potensi heterostruktur WS₂/MoS₂ sebagai penyimpan muatan dengan melakukan pengukuran *cyclic voltammetry* (CV). Hasil karakteristik kurva I-V heterostruktur WS₂/MoS₂ yang dideposisi diatas substrat *polyethylene terephthalate* (PET) menunjukkan sifat listrik yang bervariasi. Sebagian heterostruktur menunjukkan karakteristik p-n junction namun sebagian lainnya bersifat insulator. Kekosongan atom sulfur yang mengakibatkan adanya *charge trapping* diindikasikan oleh munculnya histerisis. Pengukuran CV dengan *scan rate* 10 mV/s menghasilkan kapasitansi spesifik tertinggi 39,9 mF/g yang ditunjukkan oleh sampel WS₂/MoS₂ eksfoliasi *single dropped casting*. Namun nilai tertinggi 1,21 mF/cm² ditunjukkan oleh sampel WS₂/MoS₂ *multiple dropped casting*. Hal ini mengindikasikan adanya penyusunan kembali lapisan-lapisan yang sudah terkelupas membentuk struktur 3 dimensi (*restacking*) saat di deposisi pada substrat. Namun demikian proses penyerapan dan penyimpanan muatan paling efektif hanya terjadi pada lapisan terluar heterostruktur. Diharapkan dengan melakukan karakterisasi kurva I-V dan uji CV pada heterostruktur TMDC memberikan informasi untuk membuat berbagai perangkat elektronik, penyimpanan muatan, dan elektronik fleksibel dalam skala nano.

Kata kunci: heterostruktur WS₂/MoS₂, sifat listrik, penyimpan muatan, *cyclic voltammetry* (CV).

Abstract

Two-dimensional (2D) layered materials such as dichalcogenide transition metals (TMDC) which stack together and form van der Waals heterostructures create interesting phenomena due to their interlayer interactions. They also have great potential to produce atomic-scale devices in the order of a nanometer. Despite these interesting phenomena, there are still many challenges faced such as the difficulty of controlling manufacturing, reproducibility, the alignment of the band, and the lattice mismatch. Besides, the fundamental understanding of the interlayer effect between layers are still open for investigation. In this final project, the electrical characterization of WS₂/MoS₂ heterostructures are investigated by observing the I-V characteristic curve. The potential of WS₂/MoS₂ heterostructures for charge storage is also studied by conducting cyclic voltammetry (CV) measurement. The WS₂/MoS₂ heterostructures deposited on polyethylene terephthalate (PET) show various characteristics including p-n junction- and insulating like behaviors. The sulfur vacancies inducing charge trapping are indicated by the hysteresis in I-V curves. At a scan rate of 10 mV/s, the CV measurement revealed the highest specific capacitance of 39,9 mF/g, which is shown by single drop exfoliated WS₂/MoS₂ samples. On the other hand, a highest specific capacitance of 1.21 mF / cm² is shown by a multiple drop exfoliated WS₂/MoS₂ samples. This observation indicates the process of layers restacking that form a 3-dimensional structure during fabrication process. However, the charge adsorption and storage might occur effectively only at the outer layer. This study is expected to provide information for further investigation of nanoscale electronics, charge-storage devices, and flexible electronics.

Keywords: WS₂/MoS₂ heterostructure, electrical properties, charge storage, *cyclic voltammetry* (CV).

1. Pendahuluan

Penemuan graphene pada tahun 2004 memotivasi penelitian di bidang material dua dimensi (2D) seperti logam transisi dichalcogenida (TMDC) [1–19]. Penelitian tersebut meliputi metode isolasi dan manipulasi lapisan

tipis 2D [14], karakterisasi listrik [2,5,15–17], karakterisasi mekanik [19], karakterisasi optik [6,8] dan potensi material di piranti optoelektronik [7]. Sifat listrik dan optik material 2D pada lapisan tipis berbeda dengan lapisan yang tebal karena besar bandgap elektroniknya bergantung pada jumlah lapisan [9]. Lapisan dua dimensi dengan berbagai sifat beragam, sekarang dapat disiapkan secara terpisah dan kemudian disusun bersama yang dikenal dengan heterostruktur van der Waals (vdW) [5,7,14].

Pada penelitian sebelumnya sebuah heterostruktur dapat direalisasikan dengan menggabungkan dua atau lebih lapisan monolayer stabil berbeda yang memiliki ikatan kovalen yang kuat di dalam satu lapisannya dan gaya van der Waals yang relatif lemah untuk menjaga tumpukan menjadi satu [14]. Pembentukan interlayer heterostruktur akan mempengaruhi band gap elektroniknya. Sebagai contoh heterostruktur WS_2/MoS_2 memiliki *bandgap* 1,42 eV [16] sedangkan WS_2 dan MoS_2 monolayer masing masing memiliki *bandgap* 2,1 eV dan 1,8 eV [15]. Hasil spektroskopi fotoelektron *X-ray* dilakukan Yang *et al.* mengungkapkan *heterojunction* tipe II untuk 2D WS_2/MoS_2 dengan susunan lateral yang menunjukkan keselarasan pita dengan offset pita konduksi 0,41 eV dan offset pita valensi 0,25 eV [17]. Ketika heterostruktur WS_2/MoS_2 lateral terbentuk MoS_2 memiliki kecenderungan menjadi semikonduktor tipe-n sedangkan WS_2 sebagai semikonduktor tipe-p [18]. Dengan demikian WS_2/MoS_2 dapat berfungsi sebagai p-n *junctions* intrinsik ditandai dengan efek fotovoltaiik yang jelas pada tegangan terbuka (V_{oc}) 0,15 V dan arus tertutup (I_{sc}) 5,2 pA yang menunjukkan karakteristik kurva I-V seperti rectifier pada percobaan yang dilakukan oleh Chen *et al.* [18]. Selanjutnya, WS_2/MoS_2 yang dibuat menjadi field-effect transistor (FET) memiliki rasio ON/OFF lebih dari 10^6 dengan mobilitas $15\text{--}34\text{ cm}^2/V.s$ lebih besar dibandingkan dengan mobilitas rata-rata dari MoS_2 monolayer ($4.5\text{ cm}^2/V.s$) [16]. Pada penelitian Choudhary *et al.* heterostruktur MoS_2/WS_2 vertikal dengan luas area sebesar $\sim 2\text{ cm}^2$ pada substrat PET dikarakterisasi sifat listriknya. MoS_2/WS_2 diukur pada temperatur ruang pada substrat menunjukkan perilaku seperti dioda rectifier dengan rasio arus $> 10^3$ pada $\pm 0,5\text{ V}$ [5]. Untuk mengkonfirmasi bahwa perilaku dioda rectifier berasal dari permukaan heterostruktur, dilakukan juga pengukuran lapisan tunggal MoS_2 dan WS_2 yang menunjukkan karakterisasi kurva I-V *ohmic* linier [5]. Meskipun nilai arus lebih kecil, heterostruktur MoS_2/WS_2 menunjukkan perilaku dioda rectifier sedangkan lapisan tunggal MoS_2 dan WS_2 masing-masing berperilaku seperti insulator.

Terkait potensi heterostruktur TMDC sebagai penyimpan muatan, lapisan MoS_2 digabungkan dengan graphene tidak hanya menyediakan permukaan yang besar tetapi membantu kemungkinan transport elektron dengan cepat sehingga dapat menghasilkan kapasitansi elektrokimia yang tinggi. Berbagai lapisan heterostruktur yang pernah diteliti sebelumnya dengan berbagai sistem hibrida misalnya lapisan terstruktur film $MoS_2/graphene$ dengan kapasitansi spesifik 11 mF/cm^2 saat scan rate 5 mV/s [20], WS_2/rGO dengan 350 F/g pada saat *scan rate* 2 mV/s [21]. Sedangkan, untuk pengukuran *cyclic voltammetry* (CV) lapisan tunggal WS_2 dan MoS_2 tanpa zat konduktif tambahan masing-masing memiliki kapasitansi spesifik sebesar $3,5\text{ F/g}$ dan $3,4\text{ F/g}$ pada scan rate 10 mV.s^{-1} [22].

Pada penelitian ini, penulis melakukan uji listrik heterostruktur WS_2/MoS_2 di atas substrat PET untuk mengkarakterisasi kurva I-V dan menguji potensi heterostruktur sebagai penyimpan muatan dengan CV. Dipilihnya substrat tersebut karena memiliki potensi besar dalam pengembangan elektronik fleksibel, optoelektronik, dan fotovoltaiik (PV) [5]. Proses modifikasi lapisan WS_2 dan MoS_2 dilakukan dengan metode eksfoliasi fasa cair karena sederhana, hemat biaya, menghasilkan bahan 2D dalam jumlah besar dengan struktur mikro yang seragam dengan luas permukaan yang besar dalam cairan dan berpotensi menghasilkan monolayer [20]. Hasil penelitian menunjukkan bahwa heterostruktur WS_2/MoS_2 yang dideposisi di atas substrat PET cenderung berperilaku seperti semikonduktor dan memiliki hysteresis akibat adanya charge trapping. Sampel yang berperilaku seperti insulator menunjukkan heterostruktur tidak terbentuk dengan baik. Heterostruktur juga mampu menyimpan muatan meski nilai kapasitansi maksimumnya baru $39,9\text{ mF/g}$.

Diharapkan dengan melakukan uji listrik dan mengetahui karakteristik kurva I-V serta heterostruktur logam transisi dichalgonida memberikan informasi untuk membuat berbagai perangkat elektronik fleksibel [5], optoelektronik [7], dan penyimpanan muatan [20,23] yang baru dengan performa tinggi.

2. Metode Penelitian

2.1 Fabrikasi Heterostruktur WS_2/MoS_2

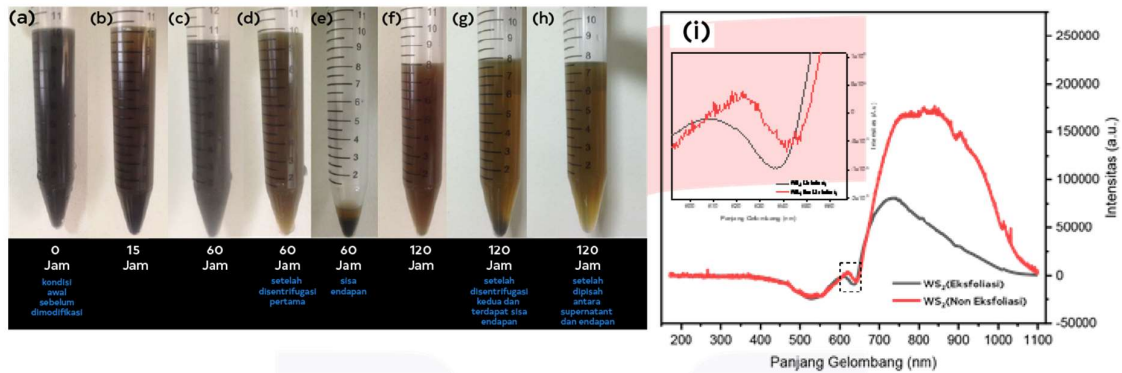
Larutan WS_2 dan MoS_2 difabrikasi dengan eksfoliasi fasa cair (LPE) [1,2]. Selanjutnya, *supernatant* dideposisi secara *drop casting* diatas substrat *Polyethylene terephthalate* (PET) untuk mengukur kurva karakteristik I-V dan stainless steel untuk pengukuran CV. Sampel kemudiandikeringkan menggunakan oven (oxone OX 858 selama 1–3 jam dengan temperatur $70\text{ }^\circ\text{C}$ (PET) dan $150\text{ }^\circ\text{C}$ (stainless steel) untuk menghilangkan sisa pelarut organik. Sampel heterostruktur yang telah dideposisi dan dikeringkan kemudian diamati kualitas sebarannya menggunakan mikroskop digital (Celestron Digital Microscope Imager 44421) pada perbesaran 4x, 10x, dan 40x. Ketebalan rata-rata sampel diperkirakan dengan mengukur transmisi cahaya yang melewati sample [1–3].

2.2 Karakterisasi Heterostruktur WS₂/MoS₂

Perbedaan larutan WS₂ dan MoS₂ yang dieksfoliasi dan non-eksfoliasi, serta ketebalan lapisan heterostruktur WS₂/MoS₂ diatas substrat PET dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer (AvespecULS2048XL-EVO). Sumber cahaya berasal dari lampu halogen (Halogen Ocean Optics HL200). Morfologi permukaan dari WS₂/MoS₂ yang di deposisi di atas substrat PET secara vertikal dikarakterisasi menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM SU3500) dengan perbesaran 50.000 kali yang dilengkapi dengan analisis *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDS) *mapping*. Mode vibrasi phonon WS₂/MoS₂ dikarakterisasi menggunakan spektroskopi Raman (XploRA ONE) dengan ukuran spot laser ~1 μm dan eksitasi laser 532 nm. Pengukuran sifat listrik WS₂/MoS₂ dikarakterisasi menggunakan Keithley 2400 untuk mendapatkan karakterisasi kurva I-V. Pengukuran potensi penyimpan muatan WS₂/MoS₂ menggunakan CV yang terdiri dari terdiri atas potentiostat (HAB-151) sebagai function generator, data logger (graphtec GL-220) dan training potentiostat-kit (1-1 EC Frontier, Inc.). Pengukuran CV dilakukan sebanyak 10 siklus pada *scan rate* 10 mV/s menggunakan 0,5 M Na₂SO₄ sebagai larutan elektrolit.

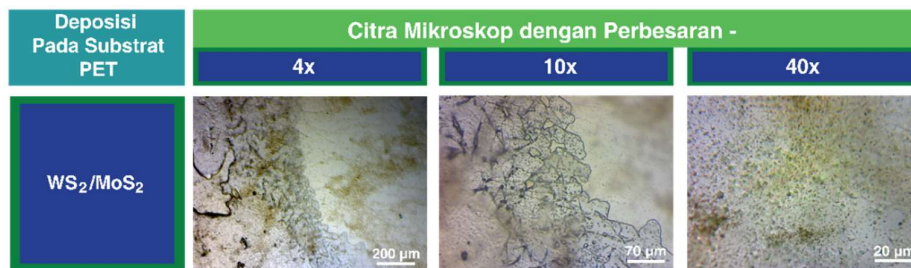
3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Modifikasi dan Fabrikasi Sampel



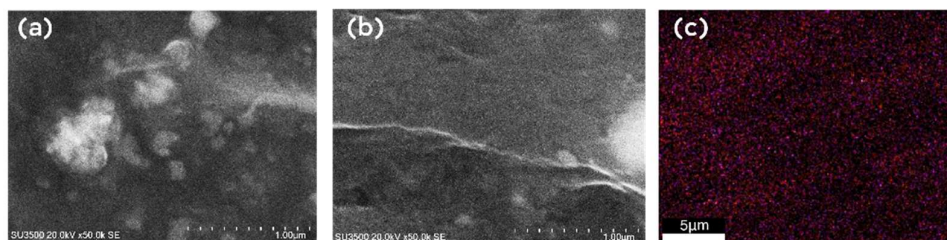
Gambar 3. 1 Larutan campuran 1 mg/mL WS₂ dengan 2 mg/mL NaOH didalam pelarut NMP. (a) Sebelum dimodifikasi. (b) Setelah disonikasi selama 15 jam. (c) Setelah disonikasi selama 60 jam. (d) Setelah disentrifugasi pertama. (e) Sisa endapan. (f) Setelah disonikasi selama 120 jam. (g) Setelah disentrifugasi kedua. (h) Supernatant. (i) Spektrum pergeseran puncak serapan [1].

Gambar 3.1 merupakan hasil proses modifikasi larutan WS₂ dengan metode eksfoliasi fasa cair. Keberhasilan proses eksfoliasi fasa cair ditandai dengan perubahan warna larutan serta perubahan sifat optik larutan seperti pada penelitian sebelumnya [2,3]. Sebelum dimodifikasi larutan WS₂ berwarna hitam pekat (Gambar 3.1a), lalu setelah disonikasi selama 15 jam warna larutan terlihat lebih terang menjadi coklat tua keruh (Gambar 3.1b). Warna larutan yang telah disonikasi selama 60 jam (Gambar 3.1c) terlihat semakin terang menjadi hitam keabuan. Selanjutnya pada Gambar 3.1 (d) larutan yang telah disonikasi selama 60 jam disentrifugasi untuk memisahkan antara endapan (Gambar 3.1e) dan *supernatant*. Gambar 3.1 (f) menunjukkan larutan yang telah disonikasi selama 120 jam. Warna larutan semakin terang menjadi coklat tua bening. Lalu Gambar 3.1 (g) larutan WS₂ yang telah disonikasi selama 120 jam kembali disentrifugasi untuk memisahkan antara endapan dan *supernatant* yang tereksfoliasi dan Gambar 3.1 (h) menunjukkan *supernatant* (coklat tua bening) yang telah dipisahkan dari endapan ke dalam tabung sentrifugasi baru. Larutan yang telah dipisahkan dari endapan disonikasi secara berkala agar tetap tercampur merata dan tidak mengendap. Perbedaan larutan sebelum dan setelah dieksfoliasi ditunjukkan dengan adanya pergeseran biru serapan eksitonnya [1,2]. Selanjutnya larutan akan dideposisi diatas substrat PET dan *stainless steel* untuk dilakukan karakterisasi sifat optik dan listrik.



Gambar 3. 2 Citra mikroskop heterostruktur WS₂/MoS₂ diatas substrat PET dengan 4, 10 dan 40 kali perbesaran.

Pada Gambar 3.2 diperlihatkan citra mikroskop lapisan WS₂/MoS₂ yang dideposisi pada substrat PET. Setelah dideposisi, diamati citra mikroskop di tiga wilayah berbeda yakni, di wilayah lapisan tunggal WS₂, lapisan tunggal MoS₂ dan wilayah heterostruktur WS₂/MoS₂ dengan perbesaran 4, 10, dan 40 kali. Dari tabel tersebut, lapisan WS₂/MoS₂ memiliki lebar lapisan rata-rata 149 ± 67 μm yang diamati dengan perbesaran 10 kali, sedangkan untuk lapisan tunggal WS₂ dan MoS₂ masing-masing memiliki lebar lapisan rata-rata 66 ± 25 μm dan 33 ± 14 μm. Pengamatan lebar celah antar lapisan diamati dengan pebesaran 40 kali agar terlihat lebih jelas. Untuk lapisan WS₂/MoS₂ memiliki lebar celah antar lapisan rata-rata sebesar 6 ± 2 μm.



Gambar 3.3 (a) dan (b) Citra SEM dari sampel WS₂/MoS₂ dengan perbesaran 50.000 kali. (c) EDS mapping WS₂/MoS₂

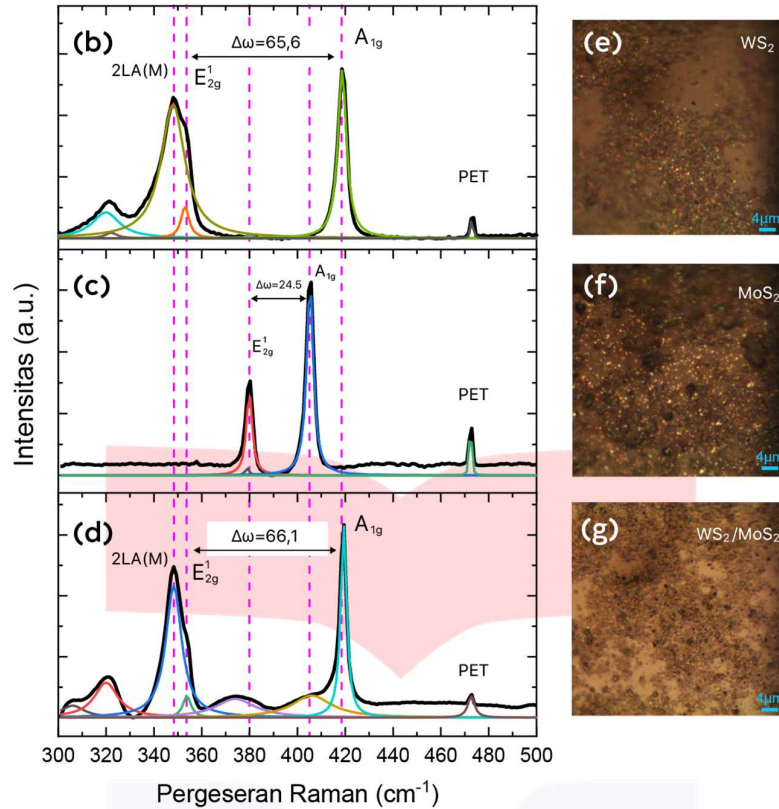
Morfologi permukaan dari WS₂/MoS₂ yang di deposisi di atas substrat PET dikarakterisasi menggunakan SEM (scanning electron microscopy) yang dilengkapi dengan analisis EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) *mapping* seperti pada Gambar 3.3. Gambar 3.3 (a) dan (b) memperlihatkan citra heterostruktur dengan perbesaran 50.000 kali. Dapat diamati permukaan yang dihasilkan bergelombang kasar, serta terdapat permukaan lapisan yang terlihat lebih padat dan tipis yang menandakan perbedaan ketebalan lapisan. Analisis EDS dari WS₂/MoS₂ pada tabel 3.2 memperlihatkan kehadiran unsur W, Mo, C, N, O, dan Na. Sampel didominasi oleh unsur C dan O yang dihasilkan dari pelarut NMP dan interkalator NaOH yang digunakan untuk memodifikasi larutan menggunakan eksfoliasi fasa cair. Sementara itu, konsentrasi distribusi atom S tidak teridentifikasi karena atom S tertutupi oleh atom W dan Mo.

Tabel 3. 1 Persentase Kandungan Unsur WS₂/MoS₂ eksfoliasi diatas substrat PET.

Persentase kandungan unsur dari analisis SEM-EDS (%)							
Sampel	C	N	O	Na	W	Mo	S
WS ₂ /MoS ₂	47,2	6,29	27,4	6,24	5,75	7,12	0

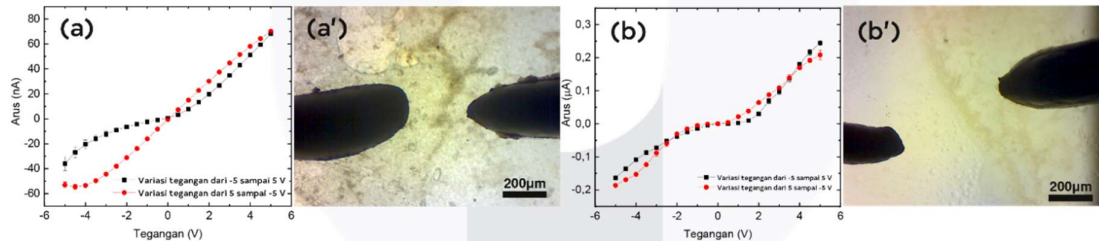
3.2 Hasil Analisis Spektroskopi Raman

Hasil analisis *Spektroskopi Raman* digunakan untuk mengkonfirmasi heterostruktur WS₂/MoS₂ melalui perbedaan mode vibrasi phononnya. Pada Gambar 3.4 (a)–(c) diperlihatkan perbandingan dari spektrum Raman lapisan tunggal WS₂, lapisan tunggal MoS₂, dan heterostruktur WS₂/MoS₂. Dua puncak lapisan tunggal MoS₂ (Gambar 3.4b) teramati pada frekuensi 379,9 dan 404,4 cm⁻¹ yang sesuai dengan mode vibrasi E_{2g}¹(Γ) dan A_{1g}(Γ) menurut penelitian sebelumnya [4–6]. Sementara, dua puncak mode vibrasi E_{2g}¹(Γ) dan A_{1g}(Γ) lapisan tunggal WS₂ (Gambar 3.4a) muncul pada frekuensi 353 dan 418.6 cm⁻¹. Spektrum Raman heterostruktur WS₂/MoS₂ (Gambar 3.4c) terdiri dari penjumlahan puncak karakteristik milik masing-masing lapisan tunggal WS₂ dan MoS₂, yang menyiratkan terbentuknya heterostruktur. Dua puncak mode E_{2g}¹(Γ) dan A_{1g}(Γ) milik WS₂ muncul di frekuensi 353.8 dan 419.9 cm⁻¹, dimana mode vibrasi A_{1g}(Γ) WS₂ mengalami pergeseran biru dari 418.6 ke 419.9 cm⁻¹ dengan meningkatnya komponen WS₂ dalam nanokomposit dibanding lapisan tunggal WS₂. Sedangkan Dua puncak mode E_{2g}¹(Γ) dan A_{1g}(Γ) milik MoS₂ muncul sebagai puncak lebar pada frekuensi 374 dan 406 cm⁻¹. Mode vibrasi E_{2g}¹(Γ) MoS₂ mengalami pergeseran merah dan perubahan intensitas dibandingkan dengan lapisan tunggal MoS₂. Pelebaran puncak dan pergeseran spektrum ini dapat disebabkan dari interaksi interlayer, transfer muatan, dan perubahan kisi antarmuka yang terjadi dalam heterostruktur [7] maupun pencampuran hibrida MoS₂ dan WS₂. Perbedaan atau selisih frekuensi (Δω) antara mode E_{2g}¹(Γ) dan A_{1g}(Γ) dapat digunakan untuk menentukan jumlah lapisan dari atom 2D [5]. Perbedaan frekuensi yang telah dihitung dari tiap lapisan tunggal WS₂ dan MoS₂ masing-masing adalah 65,6 cm⁻¹ yang mengindikasikan ~3–5 lapisan dan 24,5 cm⁻¹ menunjukkan ~4–5 lapisan [4]. Sementara itu perbedaan frekuensi WS₂ dan MoS₂ dalam kondisi bulk masing-masing sebesar 70,4 cm⁻¹ [8] dan 24,8 cm⁻¹ [6]. Pada penelitian selanjutnya perlu dikonfirmasi lebih lanjut melalui pengukuran AFM.



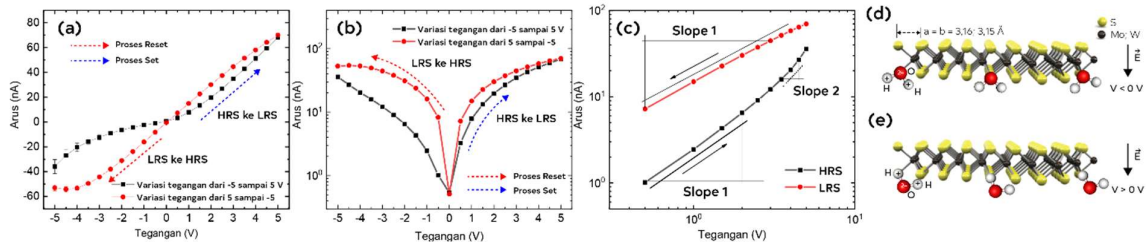
Gambar 3. 4 (a)–(c) Spektrum Raman dari (a) lapisan tunggal WS₂, (b) lapisan tunggal MoS₂, dan (c) heterostruktur WS₂/MoS₂. (d)–(f) Citra confocal mikroskop dari (d) lapisan tunggal WS₂, (e) lapisan tunggal MoS₂, dan (f) heterostruktur WS₂/MoS₂.

3.3 Sifat Listrik Heterostruktur WS₂/MoS₂ pada Substrat PET



Gambar 3. 5 Kurva karakterisasi I-V (a–b) dan citra mikroskop elektroda dengan perbesaran 4 kali (a’–b’) dari heterostruktur WS₂/MoS₂. (a dan a’) Sampel A. (b dan b’) sampel B

Karakteristik Kurva I-V heterostruktur WS₂/MoS₂ yang dideposisi diatas substrat PET menunjukan sifat listrik yang bervariasi. Sebagian sampel menunjukan karakteristik p-n junction dan yang lainnya bersifat insulator [1]. Karakteristik kurva I-V milik sampel A yang diperlihatkan pada Gambar 3.5 (a) menunjukan perilaku rektifikasi. Arus mengalir dari -36 nA sampai 68 nA yang memiliki tegangan *threshold* pada ~0,4 V. Dengan menganalisis kurva yang berperilaku linier (V>2 volt), dengan hukum Ohm nilai resistansi dan resistivitas sampel A dapat diperoleh masing-masing sebesar 92,3MΩ dan 6,57 Ω-m. Untuk citra elektroda dari sampel A pada ditampilkan pada Gambar 3.5 (a’) menunjukan posisi elektroda berada pada lapisan tunggal MoS₂ (kiri) dan lapisan tunggal WS₂ (kanan) yang tidak *overlap* (masuk ke wilayah heterostruktur WS₂/MoS₂). Jarak antar elektroda sebesar 0,36 mm dengan lebar elektroda sebesar 0,288 mm. Gambar 3.4 (b) memperlihatkan kurva I-V milik sampel B yang berperilaku seperti semikonduktor. Arus mengalir dari -0,16 sampai 0,24 μA yang memiliki tegangan *threshold* pada ~1,5 V dengan nilai resistansi sebesar 32 MΩ dan nilai resistivitas sebesar 0,78 Ω-m pada saat kurva I-V di analisis pada daerah linear. Sample A memiliki nilai histeris lebih besar dibandingkan dengan sample B. Hal ini disebabkan adanya charge trapping. Citra elektroda dari sampel B (Gambar 3.5b’) memperlihatkan posisi elektroda yang tidak *overlap* dan sebaran sampel yang merata. Jarak antar elektroda dan lebar elektroda masing-masing sebesar 0,692 mm dan 0,187 mm.

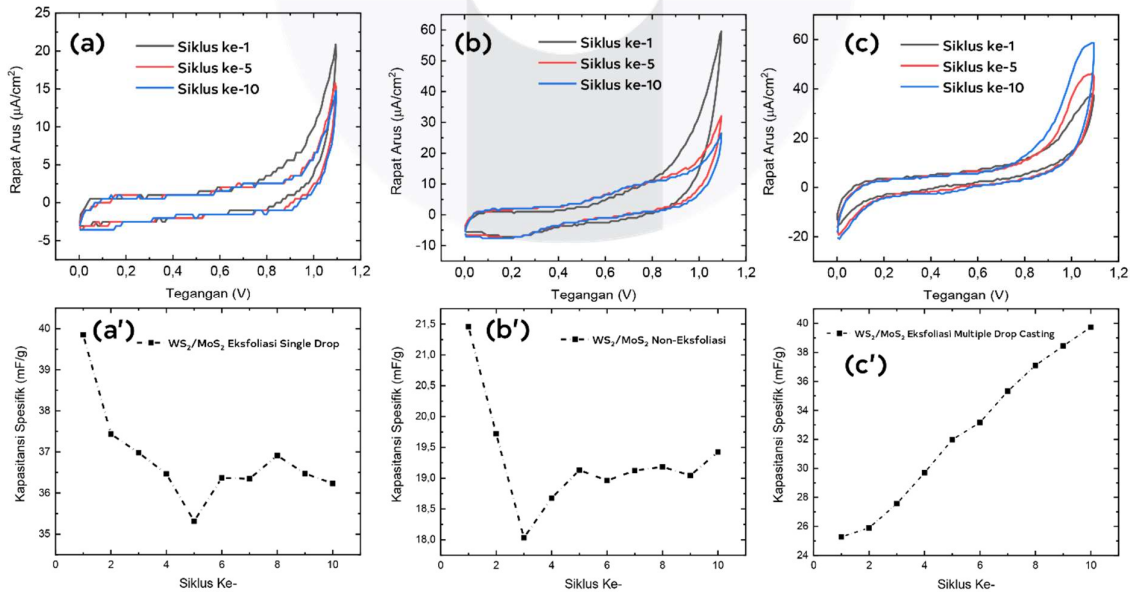


Gambar 3. 6 (a) Kurva karakterisasi I-V sampel A dengan skala linier. (b) grafik sampel A dengan arus bersekala logaritmik. (c) grafik sampel A pada daerah bias negatif dengan skala logaritmik ganda. (d) dan (e) Ilustrasi proses H₂O dapat memfasilitasi muatan positif terperangkap (*trapping*) dan *detrapping* pada kekosongan atom S.

Kehadiran histerisis pada hasil karakterisasi kurva I-V hampir dapat diamati disetiap sampel baik pada WS₂/MoS₂, lapisan tunggal MoS₂, dan lapisan tunggal WS₂ [1]. Berdasarkan penelitian sebelumnya histerisis yang terjadi pada penelitian ini diindikasikan berasal dari faktor intrinsik dan faktor ekstrinsik [9,12]. Faktor intrinsik yang dicurigai sebagai penyebab histerisis diantaranya, adanya kekosongan atom sulfur atau *defect* pada WS₂ dan MoS₂ yang dominan menyebabkan histerisis [10,11]. Sedangkan, faktor ekstrinsik diantaranya disebabkan oleh adanya oksigen dan kelembaban yang teradsorpsi atau residu fabrikasi pada permukaan sampel [9,12] karena pengukuran dilakukan pada ruangan yang tidak vakum dengan kelembaban, temperatur dan pencahayaan yang tidak dikontrol (kondisi lingkungan). Faktor intrinsik dan ekstrinsik tersebut dapat menyebabkan muatan-muatan terperangkap (*charge trapping*). Untuk memperjelas pengamatan mekanisme arus pada *high-resistance state* (HRS) dan *low-resistance state* (LRS) ditampilkan plot kurva I-V dengan skala linier dan logaritmik seperti pada Gambar 3.5 (a), (b), dan (c).

Pada Gambar 3.6 (a) memperlihatkan Kurva I-V sampel A dengan skala linier. Gambar 3.6 (b) merupakan kurva I-V dengan arus berskala logaritmik yang memperlihatkan arus pada proses set (72 nA) dan reset (52 nA). Gambar 3.6 (c) memperlihatkan kurva I-V yang di plot dengan logaritmik ganda pada daerah bias negatif. Hasil pengukuran LRS memiliki *slope* 1 yang bernilai konstan dan menggambarkan konduksi ohmic dominan pada daerah bias negatif LRS. Pada pengukuran HRS terjadi perubahan dari slope 1 ke slope 2 pada tegangan 4 V yang mengindikasikan terjadinya peralihan mekanisme arus dari ohmic ke *space-charge limited current* (SCLC). Kondisi SCLC mengindikasikan arus didominasi oleh muatan yang diinjeksikan dari kontak permukaan pada sampel. Pada Gambar 3.6 (d) dan (e) memperlihatkan bagaimana molekul H₂O atau uap air dapat memfasilitasi muatan positif *trapping/detrapping* pada kekosongan atom S yang selanjutnya disubstitusi dengan ion H⁺ atau O²⁻. Proses *trapping/detrapping* memiliki waktu relaksasi sehingga menyebabkan histerisis. Muatan yang terperangkap bertindak seperti donor. Kekosongan atom S saat diisi oleh elektron menjadi bermuatan netral dan bermuatan positif ketika tidak diisi.

3.4 Hasil Pengukuran Cyclic Voltammetry (CV)



Gambar 3. 7 Kurva CV dan kurva kapasitansi spesifik per-siklus sampel (a-a') WS₂/MoS₂ eksfoliasi. (b-b') WS₂/MoS₂ non-eksfoliasi (c) WS₂/MoS₂ multiple drop casting

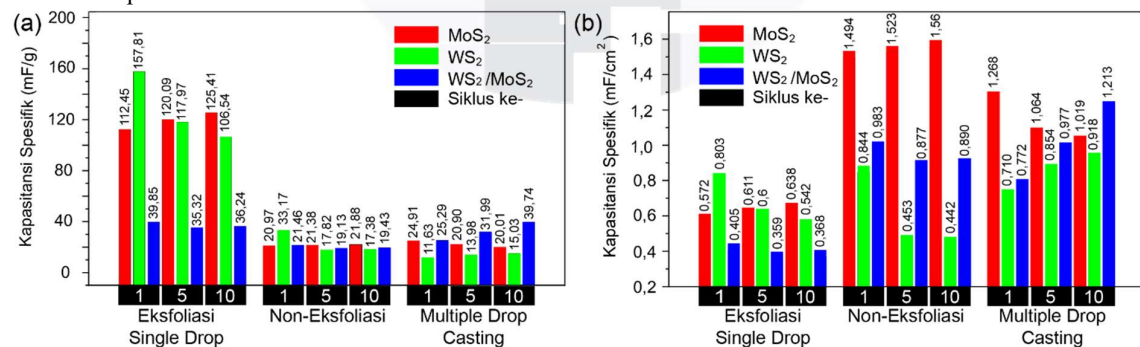
Gambar 3.7 (a)–(c) menampilkan kurva hasil pengukuran CV siklus ke-1, siklus ke-5, dan siklus ke-10 yang di plot bersama dari WS₂/MoS₂ eksfoliasi, non eksfoliasi, dan multiple drop casting. Pada Gambar 3.7 (a')–(c') mempresentasikan nilai kapasitansi spesifik heterostruktur WS₂/MoS₂ eksfoliasi *single drop*, non-eksfoliasi, dan multiple drop casting. Gambar 3.7 (a)–(c) memperlihatkan hasil pengukuran CV WS₂/MoS₂ terlihat bentuk kurva yang dihasilkan terdapat punuk atau bergelombang pada bagian tertentu, pada penelitian sebelumnya adanya punuk atau bergelombang pada bagian tertentu di kurva CV mengindikasikan pseudokapasitif dan reaksi bersifat Faradaic reversibel [23]. Pada WS₂/MoS₂ eksfoliasi (Gambar 3.7a') kapasitansi spesifik bertahap mengalami penurunan dari siklus 1–5 dan terjadi peningkatan pada siklus ke-8 sebelum akhirnya kembali mengalami penurunan di akhir siklus. Kapasitansi spesifik tertinggi terjadi pada siklus ke-1 sebesar 39,8 mF/g. Sama halnya dengan WS₂/MoS₂ Non-eksfoliasi kapasitansi spesifik mengalami penurunan pada siklus ke 1–3, lalu mengalami peningkatan pada siklus ke 3–5 yang kemudian berfluktuatif hingga akhir siklus (Gambar 3.7b'). Kapasitansi spesifik tertinggi pada siklus ke-1 sebesar 21,4 mF/g. Sedangkan, WS₂/MoS₂ kapasitansi spesifik mengalami peningkatan yang signifikan dari awal hingga akhir siklus pada Gambar 3.7 (c'). Kapasitansi tertinggi pada siklus ke-10 sebesar 39,74 mF/g.

Kestabilan siklus merupakan salah satu parameter penting dalam membandingkan kelayakan elektroda superkapasitor untuk pengaplikasian superkapasitor di kehidupan nyata. Gambar 3.7 menunjukkan belum tercapainya kestabilan siklus. Nilai kapasitansi spesifik cenderung berubah-ubah dan menunjukkan dua perilaku yakni, peningkatan dan degradasi bertahap. Degradasi bertahap nilai kapasitansi spesifik dapat disebabkan oleh peningkatan resistansi diantara *flakes*, runtuhnya struktur berpori, serta desorpsi bahan aktif [20]. Sementara, peningkatan bertahap kapasitansi spesifik dari siklus ke-1–10 yang terjadi pada sampel WS₂/MoS₂ *multiple drop casting* berkaitan dengan *electroactivation* yang terjadi ketika adanya interkalasi/deinterkalasi ion natrium secara terus-menerus ke dalam elektroda selama siklus berulang yang meningkatkan luas permukaan aktif. Interaksi ion yang terjadi tidak menyebabkan kerusakan kisi pada MoS₂ dan WS₂ dikarenakan strukturnya yang unik sehingga memungkinkan untuk ekspansi secara dinamis [13]. Reaksi kimia yang terjadi pada saat proses interkalasi ion Na⁺ ke permukaan lapisan MoS₂ dan WS₂ dinyatakan pada persamaan berikut:



dimana M merepresentasikan logam transisi Mo dan W.

Berdasarkan proses interkalasi/deinterkalasi ion natrium yang meningkatkan luas permukaan aktif sebanding dengan nilai kapasitansi spesifik yang lebih besar. Pada sampel eksfoliasi luas permukaan aktif akan lebih besar dibanding sampel non-eksfoliasi dan *multiple dropcasting* yang membuat nilai kapasitansi spesifiknya lebih tinggi. Untuk mempermudah pengamatan kapasitansi spesifik ditampilkan melalui grafik pada gambar 3.8. Nilai kapasitansi spesifik heterostruktur WS₂/MoS₂ pada sampel eksfoliasi *single drop* dan non-eksfoliasi lebih rendah dibandingkan kapasitansi spesifik WS₂ dan MoS₂ supernatant *single drop*. Rendahnya nilai kapasitansi spesifik heterostruktur ini dapat disebabkan karena adanya *restacking* antar lapisan akibat gaya van der Waals saat supernatant di deposisi pada substrat. Berdasarkan referensi [20] heterostruktur yang di campur pada dispersi menjadi komposit dapat mencegah terjadinya *restacking* dan efektif memperluas permukaan aktif, yang meningkatkan nilai kapasitansi spesifik. Hal inilah yang mungkin terjadi pada WS₂/MoS₂ sampel *multiple dropcasting* dimana nilai kapasitansinya lebih tinggi dibanding sampel WS₂ dan MoS₂. Pada penelitian ini nilai kapasitansi spesifik juga dihitung dengan nilai kapasitansi yang dinormalisasi dengan area (mF/cm²) yang ditampilkan pada Gambar 3.8 (b). Kapasitansi spesifik tertinggi heterostruktur WS₂/MoS₂ diperoleh oleh sampel *multiple drop casting* sebesar 1,21 mF/cm². Hal ini menunjukkan bahwa proses serapan muatan terjadi paling efektif di lapisan terluar heterostruktur.



Gambar 3.8 Kurva perbandingan kapasitansi spesifik semua sampel dalam satuan (a) mF/g. (b) mF/cm².

4. Kesimpulan

Karakteristik kurva I-V heterostruktur WS₂/MoS₂ yang dihasilkan masih bervariasi. Ada sample yang mengindikasikan perilaku rektifikasi seperti p-n junction, cenderung semikonduktor, dan *ohmic*. Karakteristik kurva I-V multilayer WS₂ dan MoS₂ saja cenderung berperilaku *ohmic*. Sehingga dapat dikonfirmasi perilaku

rektifikasi dan semikonduktor berasal dari *heterointerfaces* heterostruktur WS₂/MoS₂. Lalu, adanya Histerisis pada kurva I-V menunjukkan adanya proses trapping/detrapping muatan akibat kekosongan ion sulfur. Semakin besar waktu yang diperlukan dalam pengambilan data (sweep time) maka lebar histerisis yang dihasilkan akan semakin besar. Hal ini mengkonfirmasi bahwa proses trapping/detrapping memerlukan waktu relaksasi tertentu. Nilai kapasitansi spesifik pengukuran CV sampel eksfoliasi konsisten lebih tinggi dibandingkan sampel non-eksfoliasi *single drop* dan *multiple drop casing*. Kapasitansi spesifik tertinggi diperoleh oleh WS₂ sampel eksfoliasi sebesar 157 mF/g tanpa adanya zat konduktif tambahan.

Daftar Pustaka

- [1] F. Indera, "Karakterisasi Sifat Listrik Heterostruktur Logam Transisi Dichalcogenida (TMDC)." Undergraduate Thesis, Telkom University, 2019.
- [2] M. Athalya, "Efek Variasi Substrat Terhadap Sifat Listrik Tungsten Disulfida" Undergraduate Thesis, Telkom University, 2019.
- [3] D. Hastuti, "Optimasi Parameter Spin Coating untuk Deposisi Lapisan Tipis Molibdenum Disulfida," Undergraduate Thesis, Telkom University, 2019.
- [4] H. Zobeiri et al., "Effect of temperature on Raman intensity of nm-thick WS₂: combined effects of resonance Raman, optical properties, and interface optical interference", *Nanoscale*, vol. 12, no. 10, pp. 6064-6078, 2020. Available: 10.1039/c9nr10186a.
- [5] N. Choudhary et., "Centimeter Scale Patterned Growth of Vertically Stacked Few Layer Only 2D MoS₂/WS₂ van der Waals Heterostructure," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, May 2016.
- [6] H. Li et al., "From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering", *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 7, pp. 1385-1390, 2012. Available: 10.1002/adfm.201102111.
- [7] C. Lu et al., "Band Alignment of WS₂ /MoS₂ Photoanodes with Efficient Photoelectric Responses based on Mixed Van der Waals Heterostructures", *physica status solidi (a)*, vol. 216, no. 20, p. 1900544, 2019. Available: 10.1002/pssa.201900544.
- [8] S. Qiao et al., "Identifying the number of WS₂ layers via Raman and photoluminescence spectrum," *Proceedings of the 2017 5th International Conference on Mechatronics, Materials, Chemistry and Computer Engineering (ICMMCCCE 2017)*, 2017
- [9] A. D. Bartolomeo., "Hysteresis in the transfer characteristics of MoS₂ transistors," *2D Materials*, vol. 5, no. 1, p. 015014, 2017.
- [10] J. Hong et al., "Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers", *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, 2015. Available: 10.1038/ncomms7293 [Accessed 29 July 2020].
- [11] R. Addou et al., "Surface Defects on Natural MoS₂", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 22, pp. 11921-11929, 2015. Available: 10.1021/acsami.5b01778.
- [12] J. Shu., "The intrinsic origin of hysteresis in MoS₂ field effect transistors," *Nanoscale*, vol. 8, no. 5, pp. 3049-3056, 2016.
- [13] M. Acerce., "Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials," *Nature Nanotechnology*, vol. 10, no. 4, pp. 313-318, 2015.
- [14] A. Geim and I. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures", *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419-425, 2013.
- [15] Q. Wang et al., "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides", *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699-712, 2012.
- [16] Y. Gong et al., "Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers," *Nature Materials*, vol. 13, no. 12, pp. 1135-1142, 2014.
- [17] W. Yang et al., "Interlayer interactions in 2D WS₂/MoS₂ heterostructures monolithically grown by in situ physical vapor deposition", *Nanoscale*, vol. 10, no. 48, pp. 22927-22936, 2018.
- [18] K. Chen, X et al., "Electronic Properties of MoS₂-WS₂Heterostructures Synthesized with Two-Step Lateral Epitaxial Strategy," *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9868-9876, 2015.
- [19] Li, J., Medhekar, N. V. & Shenoy, V. B. Bonding charge density and ultimate strength of monolayer transition metal dichalcogenides. *J. Phys. Chem. C* 117, 15842-15848 (2013).
- [20] Bissett MA., Kinloch IA., Dryfe RAW. Characterization of MoS₂-graphene composites for high-performance coin cell supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7 (31): 17388-98.
- [21] Ratha S., Rout CS. Supercapacitor electrodes based on layered tungsten disulfidereduced graphene oxide hybrids synthesized by a facile hydrothermal method. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013; 5: 11427-33.
- [22] M. Bissett, S. Worrall, I. Kinloch and R. Dryfe, "Comparison of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides for Electrochemical Supercapacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 201, pp. 30-37, 2016
- [23] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 5, p. 1597, 2014.