دراسة مطيافية الممانعة العقدية للبنى النانوية من ثنائي كبريتيد المولبديوم مختلط الطور (1T/2H) عند درجة حرارة الغرفة (T=25°C) تحت تأثير جهود تحييز كهربائية مختلفة.

حسين الحسين* جاسم الفواز**

(الإيداع :13 تشرين الثاني 2025، القبول: 5 كانون الثاني 2026)

الملخص:

في هذا البحث تم تحضير بنى نانوية من كبريتيد المولبديوم الثنائي MoS_2 من الاطوار المتعددة (2H/1T – MoS_2) باستخدام الطريقة المائية الحرارية، تم ضغط البودرة المحضرة بشكل اقرا ص من اجل دراسة طيف الممانعة العقدية، من طيف الاشعة السينية (XRD) تبين ان بنية القرص (tablet–MoS_2– 2H/1T) تصبح متبلورة وظهور قمة تبلور تميز الطور(2H) وقمة للطور المختلط (2H/1T)، أيضا من خلال طيوف الممانعة العقدية تمت دراسة الاستجابة الترددية ابتداء من التردد المنخفض (100 mHz) وحتى ترددات عالية تصل الى (20 KHz) وذلك في حالة تطبيق جهود كهربائية منخفضة مختلفة (V=1,3,5 volt) بينت النتائج تناقص قيم القسم الحقيقي $R(\omega)$ في الحالات الثلاث للجهد الكهربائي المطبق، وهذ السلوك يشير ذلك إلى هيمنة آلية استقطاب الشحنة الفضائية في الترددات المنخفضة، في مجال الترددات المتوسطة تكون لـX(ω) قيم عظمى وتتناقص قيمة $x(\omega)$ في المجال (5KHz–20KHz) وذلك من اجل جميع حالات الجهد الكهربائي المطبق وهذا السلوك يظهر استقطاب بين الطبقات البلورية في مجال الترددات المتوسطة، وفي مجال الترددات العالية نلاحظ وجود مقاومة الانتشار او مقاومة واربورغ التي تبين النشاط التأزري لمراكز نقل الشحنة في الطورين (1T, 2H) وهذا ما يفسر الانخفاض الكبير في قيم المقاومة، أيضا تبين تناقص قطر اقواس الممانعة العقدية مع زيادة الجهد المطبق.

الكلمات المفتاحية: ثنائي كبريتيد المولبديوم (MoS2– 2H/1T)، الممانعة العقدية، مطيافية الاشعة السينية (XRD)، القسم الحقيقي $R(\omega)$، استقطاب الطبقات البلورية.

*حاصل على شهادة الدكتوراه، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب
** حاصل على شهادة الدكتوراه، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة حلب

impedance spectroscopy study of (1T/2H) mixed-phase molybdenum disulfide nanostructures at room temperature (T=25°C) under the influence of different electrical biasing voltages.

Hussein Al-Hussein* Jassem Al-Fawaz**

(Received: 13 November 2025, Accepted: 5 December 2026)

Abstract:

In this research, molybdenum sulfide (MoS2) nanostructures were prepared from the multiphase (2H/1T-MoS2) using the hydrothermal method. The prepared powder was compressed into tablets for nodal impedance spectroscopy. X-ray diffraction (XRD) spectroscopy showed that the tablet-MoS2 structure becomes crystalline, exhibiting a crystallization peak characteristic of the (2H) phase and a peak for the mixed phase (2H/1T). Also, through nodal impedance spectra, the frequency response was studied from low frequencies (100 mHz) up to high frequencies (20 kHz) under different low voltage conditions (V=1, 3, 5 volts). The results showed a decrease in the real section values of R(ω) in all three voltage conditions. This behavior indicates the dominance of the space charge polarization mechanism at low frequencies. In the intermediate frequency range, X(ω) has maximum values and decreases in value. In the 5 kHz–20 kHz range for all applied voltages, this behavior exhibits interlayer polarization at mid-frequency intervals. At high frequencies, the endpoints form a slanted line rather than a regular curved line. This behavior indicates activation of charge transport centers in the 1T phase, which explains the significant decrease in resistance values. The diameter of the nodal impedance arcs also decreases with increasing applied voltage.

Keywords: Molybdenum disulfide (2H/1T–MoS2), nodal impedance, X-ray diffraction (XRD), real section R(ω), crystalline layer polarization.

*Holds a PhD in Physics, Faculty of Science, University of Aleppo,

**Holds a PhD in Physics, Faculty of Science, University of Aleppo,

1-المقدمة:

تُعد المواد ثنائية الأبعاد (2D) ذات البنية الطبقية من أكثر فئات المواد الحديثة اهتمامًا في مجال فيزياء المادة المكثفة وعلوم النانو، وذلك نظرًا لامتلاكها سماكات ذرّية تصل إلى طبقة واحدة أو عدة طبقات قليلة من الذرات المرتبة بشكل متراص ضمن بنية بلورية مستوية [1,2]. وقد أدى هذا التحديد البعدي إلى ظهور خصائص فيزيائية وإلكترونية جديدة تختلف بشكل جوهري عن تلك التي تظهر في المواد ذات الأبعاد الكبيرة(Bulk Materials) ، مما جعل المواد ثنائية الأبعاد محطّ اهتمام الأبحاث الأكاديمية والتطبيقات الصناعية المتقدمة، ومن ابرز المواد ثنائية الأبعاد الفوسفورين[3] ، البنى الكربيدية أو النتريدية [4]، كالكوجينيدات المعادن MoS_2 [5] ، النتريدات ثنائية الأبعاد مثل نتريد البورون السداسي (BN) [6]، مواد الغرافين ومشتقاته. ضمن هذه الفئة، يُعتبر ثنائي كبريتيد المولبديوم (MoS_2) أحد أهم المواد المدروسة نظرًا لامتلاكه خصائص إلكترونية وبنيوية قابلة للضبط. يتبلور MoS_2 في شكلين بلوريين مستقرين نسبيًا. الطور 2H ذو تنسيق منشوري ثلاثي الزوايا (Trigonal prismatic coordination) ، وهو الطور الشائع في الطبيعة ويُظهر سلوك نصف ناقل والطور 1T ذو تنسيق ثماني السطوح (Octahedral coordination)، ويتم الحصول عليه عادةً بطرق كيميائية أو كهروكيميائية، ويتميز بسلوك معدني [7].

تُعد بنية ثاني كبريتيد الموليبدنيوم (MoS_2) من أكثر المواد ثنائية الأبعاد إثارة للاهتمام، وذلك بسبب قدرتها على اتخاذ أشكال بلورية (أطوار) مختلفة تؤثر بشكل جذري على خصائصها الفيزيائية والكيميائية. تتكون البنية الأساسية من طبقة من ذرات الموليبدنيوم محصورة بين طبقتين من ذرات الكبريت (S–Mo–S) وتصنف الأطوار بناءً على كيفية ترتيب هذه الذرات وتراص الطبقات فوق بعضها البعض:

الطور السداسي(2H – Hexagonal): الأكثر استقراراً وتواجداً في الطبيعةو يعمل **كنصف ناقل** (Semiconductor) بمجال محظور مباشر في حالة الطبقة الواحدة، وغير مباشر في الحالة التكتلية **يستخدم** على نطاق واسع في صناعة الترانزستورات وأجهزة الكشف الضوئي.

الطور الرباعي(1T – Tetragonal): طور **غير مستقر** حرارياً (Metastable) وغالباً ما يتم تحضيره كيميائياً يتميز بخصائص **معدنية** (Metallic)، أي أنه موصل ممتاز للكهرباء.

الطور المعين(3R – Rhombohedral): يشبه طور 2H من حيث التنسيق الذري لكنه يختلف في كيفية تراص الطبقات يظهر خصائص بصرية وكهربائية لا تناظرية، مما يجعله مفيداً في تطبيقات البصريات غير الخطية.

وبالتالي فإن التحكم في الطور البنيوي (1T) أو (2H) في مادة MoS_2 يمثل خطوة أساسية لتعديل خصائصها الكهربائية والتحفيزية وتوجيهها نحو التطبيقات المطلوبة مثل تحويل الطاقة، الإلكترونيات المرنة، التحفيز الكهروكيميائي، والخلايا الشمسية [9]،[10].

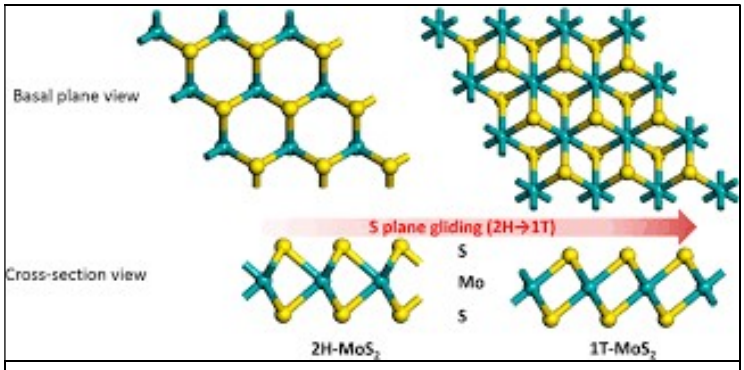
2–البنية البلورية:

يوجد MoS_2، سواءً كان طبيعيًا أو صناعيًا، في أحد الأطوار الثلاثة: $2H–MoS_2$، و$R–MoS_2$، و $1T–MoS_2$، حيث تُمثل H وR وT التماثل السداسي والمعيني والرباعي، على التوالي، بينما تُمثل الأرقام "1" و"2" و"3" عدد الطبقات لكل خلية وحدة (Number of layers per unit cell) كما هو موضح بالجدول (1).

الجدول (1): يلخص المراحل البلورية لـ ($1T/2H-MoS_2$)

الطور البلوري	عدد الطبقات في خلية الوحدة	السلوك الإلكتروني النموذجي	البنية البلورية	التنسيق	مرجع
$1T-MoS_2$	طبقة واحدة	سلوك معدني / ناقلية عالية	بنية ثلاثية (Trigonal)	تنسيق ثماني السطوح	[11]
$2H-MoS_2$	طبقتان	سلوك نصف ناقل (Semiconducting)	بنية سداسية (Hexagonal)	تنسيق منشوري ثلاثي الزوايا	[12]

يمكن تحديد الاختلاف بين هذه الاطوار من خلال المنظر العلوي للطبقات، حيث يُظهر الشكل (1) المنظرين العلوي والجانبي للهياكل الذرية للطبقات الأحادية من أطوار $2H-MoS_2$ و $1T-MoS_2$ و $1T'-MoS_2$ في طوري 2H– MoS_2و $3R-MoS_2$ ترتبط ذرة المولبديوم (Mo) بشكل تساهمي مع ست ذرات من الكبريت(S) ، مما يؤدي إلى تكوين تنسيق منشوري ثلاثي السطوح حول ذرة المولبديوم. أما في طور $1T-MoS_2$، فإن ذرة المولبديوم تكون محاطة بست ذرات كبريت بترتيب يُشكّل تنسيقًا ثماني السطوح [19,20]. كما يمكن لطور 1T أن يخضع إلى تشوه بنيوي طفيف يؤدي إلى نشوء طور شبه مستقر آخر يُعرف بـ $1T'-MoS_2$ في هذا الطور، يحدث انزياح في مواضع ذرات المولبديوم مما يؤدي إلى تشكل روابط Mo– Mo ضمن الطبقة، مسببةً ترتيبًا شبكيًا متموجًا كما هو موضح في الشكل (1). هذا التحول البنيوي يُعد مهمًا، لأنه يؤثر مباشرة على الخصائص الإلكترونية والكهربائية للمادة [13] .



الشكل رقم (1): منظر علوي ومنظر جانبي للهياكل الذرية للمراحل 2H و1T لطبقات أحادية من MoS_2 [13].

تُظهر طبقة MoS_2 الأحادية طورين بلوريين مستقرين رئيسيين، هما الطور المنشوري الثلاثي 2H الذي ينتمي إلى التناظر السداسي (D_{3h})، والطور ثماني الوجوه 1T الذي ينتمي إلى التناظر الرباعي [14] (D_{3d}) ويُعدّ ترتيب تنسيق ذرة المولبديوم (Mo) وطبيعة إشغال إلكترونات المدار الأخير (d–orbital) عاملاً حاسمًا في تحديد البنية الإلكترونية والسلوك الكهربائي للطورين. ويمكن تفسير السلوك المعدني لطبقة $1T-MoS_2$الأحادية من خلال نموذج نظرية مجال الارتباط .(Crystal Field Theory) فالتوزيع الإلكتروني لذرة Mo هو: $Mo: [Kr]4d^5 5s^1$ ، حيث تشارك أربعة إلكترونات في تكوين الروابط مع ذرات الكبريت(S) ، بينما تبقى إلكترونان في مدارات 4d ما يجعلها خاضعة لتأثير انقسام مجال الارتباط. في الطور 1T، تتواجد ذرات Mo ضمن تنسيق ثماني السطوح (D_{3d})، تظهر حالات إلكترونية حرة عند مستوى فيرمي، وهو ما يُفسر الطابع المعدني عالي الناقلية لـ $1T-MoS_2$ [15].

3– أهمية وهدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تحليل السلوك الكهربائي لخليط الطورين $1T/2H$ من MoS_2 حيث يجمع هذا الخليط بين الناقلية العالية للطور شبه المعدني 1T والنشاط التحفيزي والخصائص شبه الموصلة للطور 2H وبالتالي يسهم في تطوير مواد محسّنة ومناسبة للتطبيقات الإلكترونية وتخزين الطاقة.

4– الدراسة العملية والتجريبية:

4–1– الأجهزة والأدوات المستخدمة Instruments & Devices:

1) جهاز محلل الربح والطور *GAIN PHASE ANALYZER (SI1253)*
2) مطيافية الأشعة السينية (XRD) من شركة leybold Didactic رقم 81–554.
3) فرن المعالجة الحرارية من شركة Carbolite رقم CWF 1200.
4) خلاط مغناطيسي مع سخان نموذج (2–502p) من شركة PMC.
5) اوتوغلاف من انتاج شركة SMIC
6) أدوات التحضير الكيميائي.

4–2– طريقة ومراحل التحضير:

تم تحضير البنى النانوية من MoS_2 بخليط الطورين (2H/1T) باستخدام الطريقة الحرارية المائية (Hydrothermal Method)، وهي إحدى الطرق الشائعة لتخليق الجسيمات النانوية ذات البنى الطبقية. في هذا الأسلوب يُستخدم هيبتامولييدات الأمونيوم رباعية الماءات كمصدر لأيونات Mo^{6+}، بينما يُستخدم كبريتيد الصوديوم لتوفير أيونات الكبريت اللازمة لتكوين كبريتيد المولبديوم يلعب حمض الستريك دور عامل مختزل ومثبّت بنائي خلال عملية النمو البلوري [16].

يمكن تلخيص خطوات التحضير كما يلي:

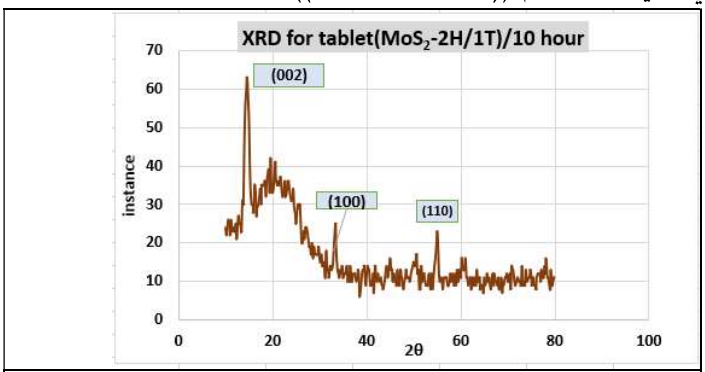
1. إذابة المادة الأولية: تم وزن 1.235 g من مركب هيبتامولييدات الأمونيوم رباعية الماءات $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ وإذابتها في 25 mL من الماء المقطر تحت تحريك مغناطيسي مستمر لمدة 30 دقيقة لضمان التجانس.
2. إضافة العامل المختزل والمستقر: أضيفت كمية 0.5 g من حمض الستريك أحادي الماءات $C_6H_8O_7\cdot H_2O$ مع استمرار التحريك، لضبط ظروف الاستقرار وتسهيل تشكل البنية الطبقية.
3. توفير أيونات الكبريت: أضيفت كمية 0.31 g من كبريتيد الصوديوم (Na_2S) تدريجيًا إلى المحلول للحصول على تركيب Mo–S.
4. المعالجة الحرارية المائية: نقل المزيج المحضر إلى أوتوكلاف، ثم سُخّن عند درجة الحرارة 200°C لمدة 10 ساعات لتمكين نمو البنى الطبقية وتبلور الطورين.
5. التبريد والتنقية: تُرك الأوتوكلاف ليبرد طبيعيًا إلى درجة الحرارة الغرفة، ثم جرى غسل المنتج الأسود الناتج بالتتابع باستخدام الإيثانول ثم الماء المقطر لإزالة الملوثات والأيونات المتبقية.
6. التجفيف: جفّفت البودرة النانوية النهائية عند درجة الحرارة 70°C للحصول على مسحوق MoS_2 بخليط الطورين 1T/2H.

4–3–طيف انعراج الأشعة السينية:

قمنا بتحضير وإعداد قرص (tablet) بأقطار cm (1.5) وسماكة mm (3) من ($powder–MoS_2$) باستخدام ضاغط هيدروليكي من خلال اخضاع ($powder–MoS_2$) الى ضغط قدره ($5\ \frac{ton}{cm^2}$) كما هو موضح بالشكل (2)، وهنا نتساءل ما هو تأثير تطبيق الضغط الهيدروليكي على الأطوار البلورية؟ **وهل يؤدي الضغط الهيروليكي الى تحول في الاطوار البلورية؟ والجواب هو نعم لكن بشروط محددة ولكي نوضح عملية التحول التي تتم بالتسلسل التالي (1T → 1T′ → 2H)** عند تطبيق الضغط يؤدي الى تحويل جزء من النمط (1T) الى النمط (1T′) أي النمط (1T) انه غير مستقر في شروط محددة وليس غير مستقر مطلقا، وانما لديه قابليت تحول تطرأ عليه عند الضغوط العالية ولكي يتحول بشكل كامل الى النمط (1T′) يجب ان يخضع لضغوط كبيرة من مرتبة (10–20 GPa) الان الضغط المطبق ($5\ \frac{ton}{cm^2}$) وهذ الضغط يعادل (**0.5 GPa**) و (**0.5 GPa<<10 GPa**) ولكي يتحول (1T) بشكل كامل الى (2H) يحتاج الى عملية معالجة حرارية بعد الضغط من مرتبه (300–400°C).

الشكل رقم (2): يبين – MoS_2 (tablet)

حيث تبين من خلال طيوف الأشعة السينية (XRD) للاقراص المحضرة من (MoS_2– 2H/1T) وجود قمم تبلور واضحة، حيث بينت قياسات انعراج الأشعة السينية وجود قمة موافقة للمستوي البلوري (002) المقابل للزاوية (2θ=14.6°) والذي يميز طبقات كبريتيد المولبديوم بأطوارها الوحيدة او المتعددة والمستوي (100) المميز للطور المختلط (2H/1T) والمستوي البلوري (110) المميز للطور الفائق (1T) كما هو موضح بالشكل (3) وهذا يتوافق مع البطاقات المرجعية لثنائي كبريتيد المولبديوم ((PDF#75–1539))، [17].



الشكل (3): طيف XRD للقرص المحضر من (MoS_2-1T/2H)

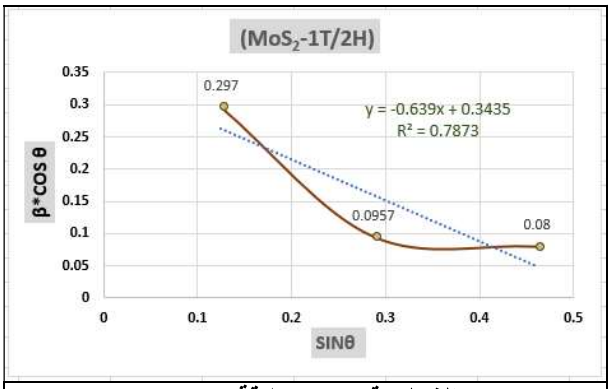
وبالاعتماد على قانون براغ لانعراج الأشعة السينية كما في العلاقة (1)، يمكن تعيين المسافة بين المستويات البلورية المحددة بقرائن ميللر (*hkl*):

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n.\lambda \qquad (1)$$

حيث أنd_{hkl}: يمثل البعد بين المستويات البلورية المتوازية وفق الاتجاه *hkl*، والزاوية (θ_{hkl}): هي زاوية الانعراج ، و *n*: هي رتبة الانعراج، λ: تمثل طول موجة الاشعة السينية (λ = 1.541 Å) حيث β عرض منتصف الشدة لكل قمة مقدراً بالراديان، باخذ المتوسط الحسابي لقيم (*d*) الموافقة لكل قمة تبين أن d_{hkl}=5.25 Å وباستخدام علاقة Williamson– Hall

$$\frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon\, Sin\theta}{\lambda} = \frac{\beta cos\theta}{\lambda} \qquad (2)$$

يمكن تعيين معاملات أخرى من طيوف الأشعة السينية مثل حجم التبلور D ، وليس له واحدة وبرسم العلاقة السابقة حيث يمثل نقطة التقاطع (λ/D) ويمكن تمثيل علاقة (W–H) بالشكل (4).



الشكل رقم (4): علاقة (W-H)

وبالحساب من مخطط (Williamson–Hall) وجدنا أن قيمة متوسط حجم التبلور:

$$\frac{\lambda}{D} = 0.344 \qquad D = \frac{\lambda}{0.3435} = \frac{1.5418}{0.3435} = 44.9\ n\ m$$

4–4– قياس طيف الممانعة العقدي لثنائي كبريتيد المولبديوم من النمط ($2H/1T–MoS_2$):

يفيدنا هذا الطيف في توصيف المادة في الحالة (الديناميكية)، والتي نستخرج منها زمن استجابة المادة، وبالتالي (المؤشرات) المؤثرة في السلوك الكهربائي للمادة، يطبق التيار المتناوب على طرفي العينة وتوصل العينة المدروسة إلى جهاز محلل الربح والطور $ANALYZER\ (SI1253) GAIN\ PHASE$ حيث تم تطبيق إشارة متناوبة متغيرة التردد [$100\ mHz - 20\ kHz$]، **والسؤال المطروح هنا لماذا تم استخدام ترددات منخفضة؟ والجواب هو اننا ندرس اطوار مختلطة ناقلة ونصف ناقلة ولتحديد النشاط الكهربائي وفاعلية هذه الاطوار يجب ان تُدرس استجابتها الترددية بدءاً من الترددات المنخفضة، وفي دراسات أخرى قمنا بها عند ترددات عالية ودراسات أخرى قمنا بها للمادة في حالتها (powder– amorphous) ولا يمكن ذكر جميع هذه الدراسات في ورقة بحثية واحدة. أما عن الترددات العالية (MHz)، فهي عموما تُستخدم لدراسة انصاف النواقل ذات الفجوة الطاقية الكبيرة والتي تملك طاقة تنشيط كبيرة وتحتاج ترددات عالية، والدراة المكافئة تكون كنتيجة بعد تحليل سلوك عينة كبريتيد المولبديوم وكتبت في اخر الدراسة.**

ويتم قياس الممانعة العقدية من قانون مقسم الجهد، حيث تكتب هذه الممانعة بالعلاقة (3):

$$Z(\omega) = R(\omega) + jX(\omega) \qquad (3)$$

الأمر الذي يسمح لنا برسم الطيف العقدي بالعلاقة (13):

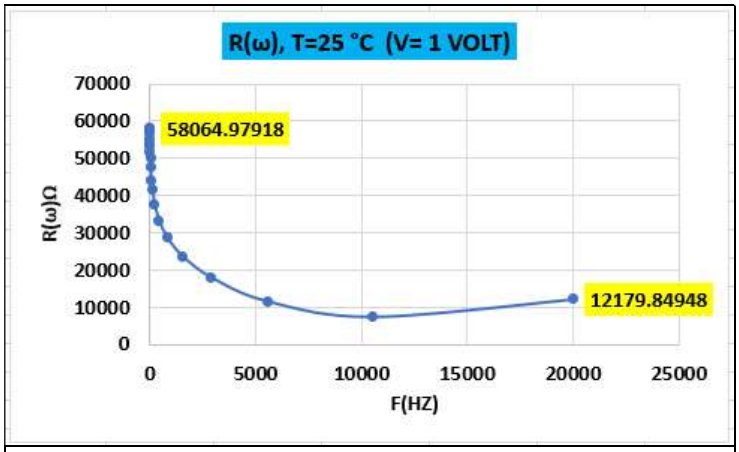
$$X(\omega) = f(R(\omega)) \qquad (4)$$

قمنا برسم طيف الممانعة العقدي (الاستجابة الترددية) للعينة (MoS_2–Tablet) المستنتجة بالعلاقة (4) باستخدام جهاز محلل الربح والطور من نوع $Solartron125$ فحصلنا على قوس من دائرة. وقمنا بدراسة طيف الممانعة العقدية لأقراص كبريتيد المولبديوم (MoS_2–2H/1T) وذلك بتطبيق جهود متناوبة مختلفة على العينة قدره $(1,3,5\ volt)$، وعند درجة حرارة المخبر والموافقة لدرجة (T=25 °C) حيث تظهر المنحنيات على شكل أقواس وأجزاء من اقواس دائرة، وهذا يدل على أن الدارة المكافئة للمتصل بين كل حبيبتين تتألف من مقاومة ومكثف على التفرع متغيرين وموصولين على التسلسل مع مكثف ومقاومة أخرى متغيرين وقد تمت دراسة طيف الممانعة العقدية في ثلاث حالات:

4–4–1–دراسة طيف الممانعة العقدية في الدرجة T=25°C وعند الجهد (V=1volt):

4–4–1–1–دراسة الاستجابة الترددية للقسم الحقيقي والتخيلي من طيف الممانعة العقدية$R(\omega)\ ,x(\omega)$ لـ(MoS_2–2H/1T) في درجة الحرارة T=25°C:

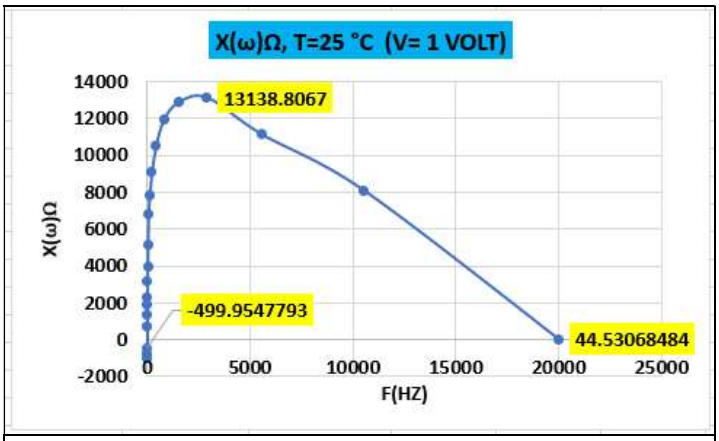
تمت دراسة تغيرات $R(\omega)$ القسم الحقيقي من الممانعة العقدية مع التردد في مجال الترددات المطبقة $(100mHz - 20KHz)$ حيث ان يتبين من الشكل (5) تغيرات القسم الحقيقي من الممانعة العقدية، عند الترددات المنخفضة جدًا، تكون قيمة R(ω) عالية (58000 Ω) تُعزى هذه القيمة الكبيرة إلى وجود مراكز حصر إلكترونية وعيوب بلورية بالإضافة إلى تأثير الحدود الحبيبية التي تعمل كحواجز أمام حركة حاملات الشحنة. في هذه المنطقة تكون الاستجابة الإلكترونية بطيئة بحيث تتبع الشحنات التغير البطيء في الإشارة الكهربائية، مما يؤدي إلى سلوك مقاومي عالي وهذا سلوك مميز للطورنصف الناقل.



الشكل (5): تغيرات $R(\omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد $(V = 1volt)$.

مع زيادة التردد تدريجيًا، تبدأ المقاومة بالانخفاض، وتصل إلى قيمة دنيا عند الترددات المتوسطة(8000–12000 Hz) في هذه المرحلة يتم تنشيط مواقع النقل الإلكتروني المرتبطة بالطور المعدني 1T، حيث تمتلك طبقات 1T ناقلية عالية وسهولة في الحركة الإلكترونية عبر طبقات Mo–S ، وبالتالي تنخفض الممانعة. هذا الانخفاض يشير إلى انتقال آلية النقل من النقل عبر الحالات المحلية إلى النقل القفزي المحسّن (Enhanced Hopping) .وعند الترددات العالية جدًا، ترتفع المقاومة مرة أخرى قليلًا (~12000 Ω) عند (20000 Hz) يعود ذلك إلى عدم قدرة بعض الإلكترونات على مجاراة سرعة تغير الحقل المتناوب بسبب محدودية زمن الاسترخاء τ ، فيحدث تشتت إلكتروني وانتقال محدود مما يؤدي إلى مقاومة إضافية ناتجة عن الطاقة اللازمة لتنشيط النقل بين مواقع Mo المختلفة.

أيضا تمت دراسة تغيرات $X(\omega)$ القسم التخيلي من الممانعة العقدية مع التردد في مجال الترددات المطبقة $(100mHz - 20KHz)$ حيث ان يتبين من الشكل (6) تغيرات القسم الحقيقي من الممانعة العقدية، يمثّل الجزء التخيلي من الممانعة X(ω) استجابة المادة السعوية والحثّية لحركة الشحنات عند تطبيق ترددات مختلفة من المجال الكهربائي. السلوك الحاصل يعكس قدرة الشحنات على التخزين أو التأخر في الاستجابة أثناء انتقالها عبر بنية 1T/2H– MoS_2 وعند الترددات المنخفضة جدًا (0.1–200 Hz)،



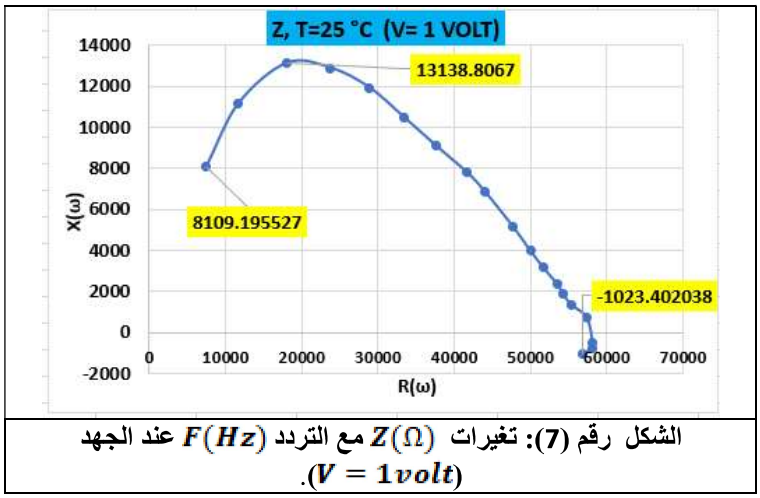
الشكل (6): تغيرات $x(\omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد $V = 1volt$.

تظهر قيمة سالبة لـ X(ω) تقريبًا (Ω 500− ≈) هذا يشير إلى سلوك سعوي (Capacitive Behavior) ناتج عن: استقطاب الطبقات البينية في MoS_2 وعن تراكم الشحنات عند حدود الحبيبات وعن طبيعة الطور 2H شبه الموصل الذي يسبب تأخرًا في استجابة الشحنات هذا يعني أن المادة تخزن الشحنة الكهربائية أكثر مما تنقلها. وعند الترددات المتوسطة (2kHz – 6 kHz≈) يصل X(ω) إلى أقصى قيمة(Ω 13138 ≈)، وهذه النقطة تمثل تردد الرنين المرتبط بزمن الاسترخاء τ للشحنات. في هذه المرحلة: يتم تنشيط مستويات النقل الإلكتروني المرتبطة بالطور 1T المعدني ويحدث توافق بين تردد المجال وتردد اهتزاز الشحنات والاستجابة تصبح أكبر ما يمكن قبل فقد الانتظام. هذا القمة هي مؤشر قوي على وجود انتقال إلكتروني فعال داخل البنية.

وعند الترددات العالية (6–20 kHz) تنخفض قيمة X(ω) تدريجيًا حتى تقترب من الصفر عند 20 kHz ، السبب هو الشحنات لا تستطيع متابعة التغير السريع في الحقل الكهربائي يحدث انخفاض في الاستقطاب وهذا الانخفاض يعكس زوال الاستجابة السعوية والانحلال التدريجي للطاقة المخزنة.

4–4–1–2– دراسة تغيرات الممانعة العقدية $Z(\Omega)$ لـ (MoS_2–2H/1T) مع التردد $F(Hz)$ في درجة الحرارة T=40°C والجهد $V = 1volt$:

حيث تم دراسة تغيرات الممانعة العقدية عند نفس الترددات كما هو موضح في الشكل (7)، يُظهر المنحنى سلوكًا غير خطّي مميز لاطوار ثنائي كبريتيد المولبديوم ذات الناقلية المختلطة. في الترددات المنخفضة تكون قيمة R(ω) كبيرة، أي أن المقاومة عالية بسبب تراكم الشحنات وضعف القدرة على الانتقال. بينما X(ω) (الجزء التخيلي) يكون موجبًا كبيرًا، مما يشير إلى استجابة سعوية قوية (تخزين شحنة).



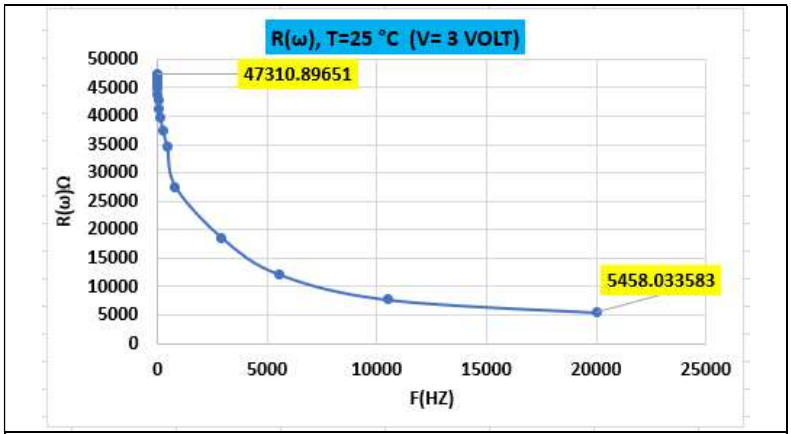
الشكل رقم (7): تغيرات $Z(\Omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد $(V = 1volt)$.

مع ارتفاع التردد تقلّ قيم R(ω) تدريجيًا بسبب تنشيط مواقع الناقلية للطور 1T المعدني وفي الترددات العالية جدًا تقل قيمة X(ω) حتى تصبح سالبة، مشيرة إلى تحوّل الاستجابة من سعوية إلى حثّية حيث تفقد الشحنات قدرتها على الاستجابة للمجال، ويظهر سلوك حثّي ناتج عن تراكم وتحرير الشحنات بسرعة كبيرة.

4-4-2-دراسة طيف الممانعة العقدية في الدرجة T=25 °C وعند الجهد (v=3volt):

4-4-2-1-دراسة الاستجابة الترددية للقسم الحقيقي والتخيلي من طيف الممانعة العقدية $R(\omega), x(\omega)$ لـ(MoS_2-2H/1T) في درجة الحرارة T=25 °C وجهد $(V = 3volt)$:

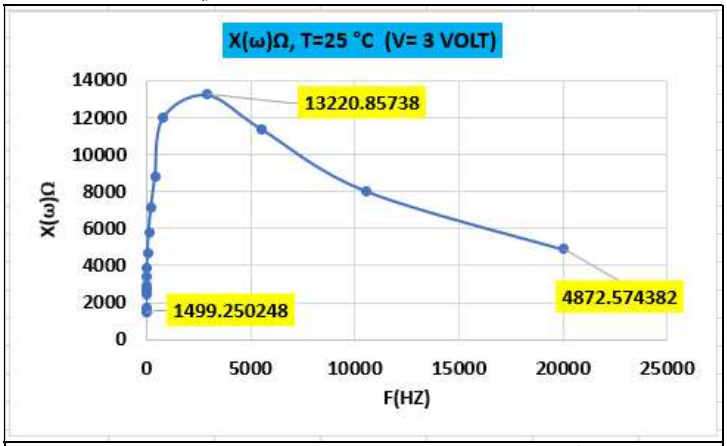
تمت دراسة تغيرات كل من $R(\omega), x(\omega)$ القسم الحقيقي والتخيلي من الممانعة العقدية مع الترددات المطبقة $100mHz - 20KHz$ كما موضح بالاشكال (8,9). يوضح الشكل (8) أن الجزء الحقيقي من الممانعة R(ω) يتناقص مع زيادة التردد عند الجهد 3 volt، حيث بلغت المقاومة قيمة عظمى مقدارها 47310 Ω عند الترددات المنخفضة، نتيجة حجز حاملات الشحنة وتراكمها عند واجهات الحبيبات.



الشكل رقم (8): تغيرات القسم الحقيقي $R(\omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد $(V = 3volt)$.

ومع ازدياد التردد، تتنشط مسارات النقل الإلكتروني المرتبطة بالطور المعدني 1T، مما يؤدي إلى انخفاض تدريجي في قيم R(ω)وفي الترددات العالية جدًا وصلت المقاومة إلى 5458Ω، مما يشير إلى حركة إلكترونية أكثر كفاءة وانخفاض تأثير الاستقطاب الداخلي للمادة، كذلك تمت دراسة تغيرات القسم التخيلي $X(\omega)$ عند نفس الترددات، كماهو موضح بالشكل (9).

يمثل الشكل (9) سلوك الجزء التخيلي من الممانعة العقدية X(ω) لعينة $1T/2H–MoS_2$ عند درجة الحرارة الغرفة تحت جهد ثابت مقداره 3volt حيث يدل هذا الجزء من الممانعة على الخصائص الحثية/السعوية وعلى تأثيرات الاستقطاب ضمن البنية النانوية لعينة $1T/2H–MoS_2$، نلاحظ من المنحنى أن قيمة X(ω) ترتفع بشكل واضح مع زيادة التردد في البداية، حتى تصل إلى القيمة العظمى $X_{max}\approx 13220.86\ \Omega$: وذلك عند تردد يقارب 4000 Hz هذا الارتفاع يعود إلى استجابة المادة لآليات الاستقطاب خاصة عند الحدود الحبيبية وبين الطبقات في خليط الطورين 1T و 2H .

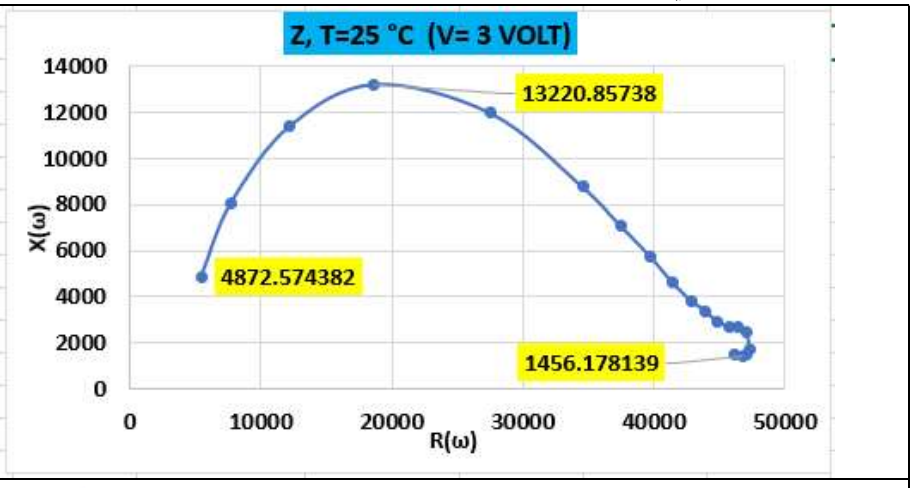


الشكل رقم (9): تغيرات $x(\omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد $(V = 3volt)$.

عند الترددات المرتفعة يبدأ الجزء التخيلي X(ω) بالانخفاض تدريجيًا، حيث تصبح الحركة الإلكترونية أسرع من قدرة ثنائيات الاستقطاب على إعادة التوضع، وبالتالي يقل تأثير الاستقطاب مع زيادة التردد، وعند الترددات العالية جدًا (≈ 20 kHz) تصل قيمة X(ω) إلى: X(ω)= 4872.57 Ω.

4–4–2–2– دراسة تغيرات الممانعة العقدية $Z\ (\Omega)$ لـ (MoS_2–2H/1T) مع التردد $F(Hz)$ في درجة الحرارة T=25°C والجهد $V = 3volt$:

في هذه المرحلة تم دراسة تغيرات الممانعة العقدية عند نفس الترددات كما هو موضح بالشكل (10). نلاحظ أن الجزء التخيلي X(ω) يرتفع مع التردد ليصل إلى قيمة عظمى مقدارها 13220.86 Ω، مما يشير إلى أعلى استجابة استقطابية ناتجة عن تفعيل مواقع الحواف في الطور 2H.



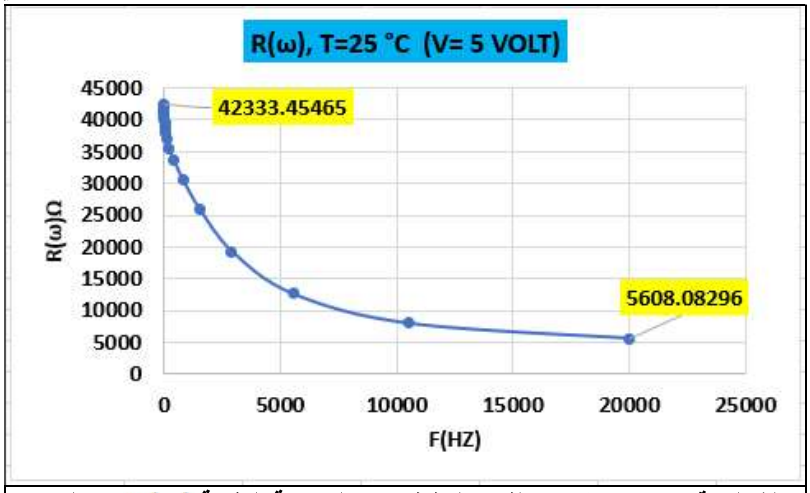
الشكل رقم (10): تغيرات الممانعة العقدية $Z(\Omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد $(V = 3volt)$.

ومع زيادة التردد ينخفض X(ω) تدريجيًا ليصل إلى 1456.18 Ω عند الترددات العالية نتيجة محدودية إعادة توضع ثنائيات الاستقطاب ويحث تنشيط لمراكز نقل الشحنة في الطور شبه المعدني لطور 1T، بينما تكون قيمة X(ω) في بداية الترددات 4872.57 Ω هذا السلوك يؤكد الدور التآزري بين الطورين 1T عالي الناقلية و 2H نصف الناقل في تحسين خصائص النقل الإلكتروني والاستجابة الترددية للبنية النانوية المحضرة وهذه المقاومة تسمى مقاومة واربورغ او مقاومة الانتشار.

4-4-3-دراسة طيف الممانعة العقدية في الدرجة T=25°C وعند الجهد ($V = 5volt$):

4-4-3-1-دراسة الاستجابة الترددية للقسم الحقيقي والتخيلي من طيف الممانعة العقدية($R(\omega)$,$x(\omega)$ لـ(MoS_2-2H/1T) في درجة الحرارة $T = 25°C$ وجهد ($V = 5volt$):

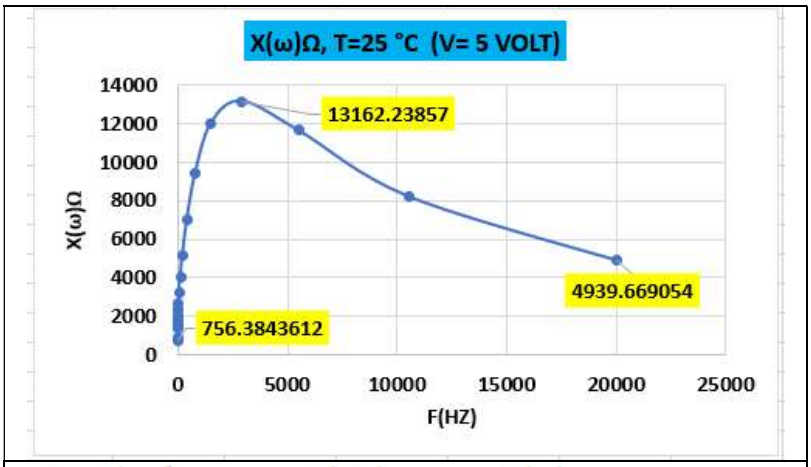
تمت دراسة تغيرات كل من $R(\omega)$,$x(\omega)$ القسم الحقيقي والتخيلي من الممانعة العقدية مع الترددات المطبقة كما هو بالشكل (11) حيث يُظهر سلوك الممانعة الحقيقية R(ω) لعيّنة $1T/2H-MoS_2$ عند تطبيق جهد قدره (5volt). يتبيّن من الرسم أن قيمة R(ω) تكون عالية عند الترددات المنخفضة حيث تبلغ قيمتها العظمى حوالي (42333 Ω)، ثم تنخفض تدريجياً مع زيادة التردد لتصل إلى قيمة دنيا تبلغ تقريبًا (5608 Ω) عند الترددات العالية حوالي(20000Hz).



الشكل رقم (11): تغيرات القسم الحقيقي من الممانعة العقدية $R(\omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد ($V = 5volt$).

هذا السلوك يُعدّ سلوكاً نموذجياً لكبريتيد المولبديوم متعددة الأطوار، حيث يكون انتقال الشحنة الكهربائية في الترددات المنخفضة خاضعًا لقيود بسبب حواجز النقل عند حدود الحبيبات والواجهات بين الطورين 1T و 2H ومع زيادة التردد، تقل مساهمة هذه الحواجز في مقاومة النقل، مما يسمح للإلكترونات بالانتقال عبر المسارات الداخلية ذات المقاومة الأقل، وبالتالي تنخفض قيمة R(ω) تدريجيًا حتى تستقر عند قيمة شبه ثابتة تمثّل المقاومة الداخلية (Rs) لعيّنة كبريتيد المولبديوم $1T/2H-MoS_2$.

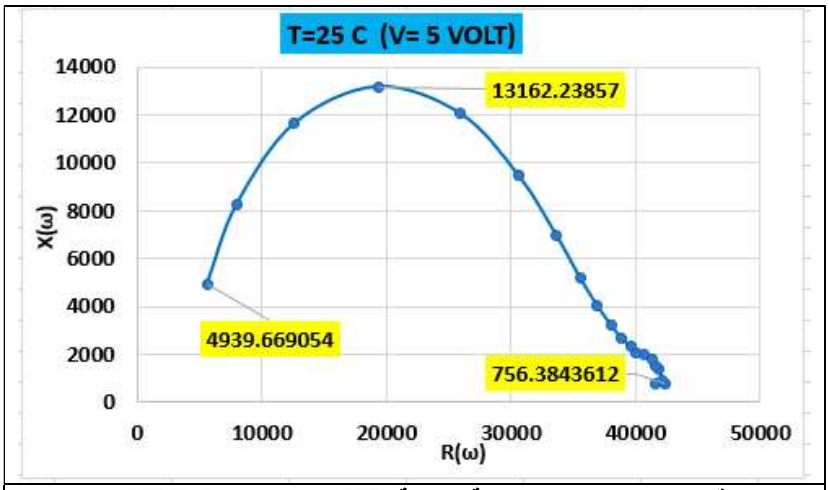
أما تغيرات القسم التخيلي $X(\omega)$ في الترددات المنخفضة تكون الاستجابة السعوية (Capacitive) هي المسيطرة نتيجة تراكم الشحنات عند واجهات الحبيبات والحدود بين الطورين 1T و2H، وهذا ينتج عنه قيمة صغيرة لـX(ω) وعند الترددات المتوسطة يحدث أعلى مستوى لاستقطاب الشحنة بسبب تفاعل الحقول الكهربائية المتغيرة مع مواقع الشحنات المرتبطة داخل البنية، مما يؤدي إلى قيمة عظمى لـX(ω) حيث تكون مساهمة الاستقطاب في أقصاها. عند الترددات العالية تصبح شحنات الحدود والحبيبات غير قادرة على الاستجابة بسرعة للحقول الكهربائية المتغيرة، ما يؤدي إلى انخفاض تدريجي في X(ω) في هذه المرحلة الى القيمة (4939.66Ω) عند التردد (20 KHz).



الشكل (12): تغيرات $X(\omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد ($V = 5volt$).

2-3-4-4- دراسة تغيرات الممانعة العقدية $Z(\Omega)$ لـ (MoS_2–2H/1T) مع التردد $F(Hz)$ في درجة الحرارة T=25°C والجهد $V = 5volt$:

تم دراسة تغيرات الممانعة العقدية عند نفس الترددات كما هو موضح بالشكل (13)، يوضح الشكل العلاقة بين الجزء التخيلي من الممانعة X(ω) والجزء الحقيقي R(ω) عند تغير التردد. يبدأ المنحنى عند قيمة للممانعة التقريبية R ≈ 4939 Ω مع قيمة تخيلية X ≈ 4939 Ω عند الترددات المنخفضة، ثم يرتفع الجزء التخيلي تدريجياً ليصل إلى قيمة عظمى تبلغ X ≈ 13162 Ω عند قيمة R(ω) تقارب 20000 Ω.



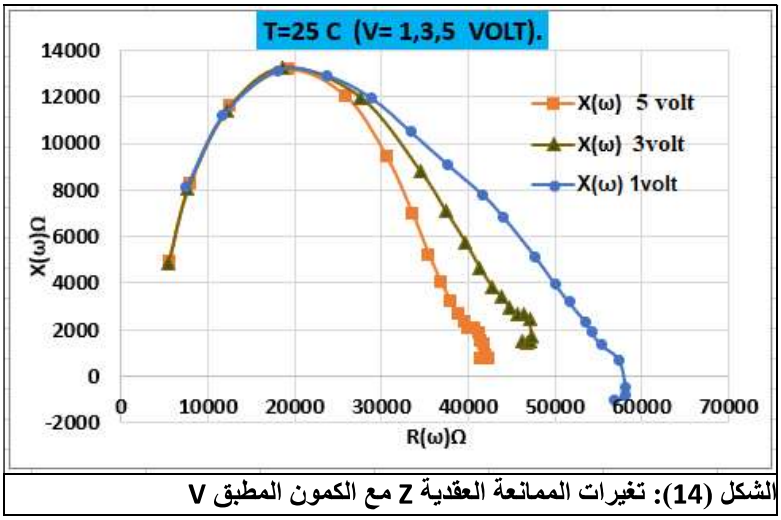
الشكل رقم (13): تغيرات الممانعة العقدية $Z(\Omega)$ مع التردد $F(Hz)$ عند الجهد ($V = 5volt$).

بعد هذه النقطة، يبدأ الجزء التخيلي في الانخفاض التدريجي مع زيادة قيمة R(ω) ، حتى يصل إلى القيم المنخفضة عند الترددات العالية حيث نجد X ≈ 756 Ω وقيمة R ≈ 40000 Ω. وعند الترددات العالية لا تستطيع حاملات الشحنة إعادة ترتيب مواقعها ويتوقف الاستقطاب الطبقي وتنخفض X(ω) بشكل ملحوظ الى القيمة (X ≈ 756 Ω) هذا يشير إلى انتقال بنية المادة نحو سلوك أكثر ناقلية وهذه القيمة تمثل مقاومة واربوغ (مقاومة الانتشار).

4-5-مقارنة طيف الممانعة العقدية:

تمت مقارنة طيوف الممانعة العقدية عند الجهود المطبقة (1,3,5 Volt) كما هو موضح بالشكل (14). تشير منحنيات الممانعة العقدية لمركب MoS_2 ثنائي الطور (1T/2H) عند 25°C إلى وجود سلوك مزدوج يجمع بين الطبيعة المعدنية

للطور 1T والنصف ناقلة للطور 2H حيث تظهر المنحنيات على شكل أقواس مائلة تعكس مقاومة انتقال الشحنة وسعة الطبقة المزدوجة، كما هو موضح بالشكل (14).

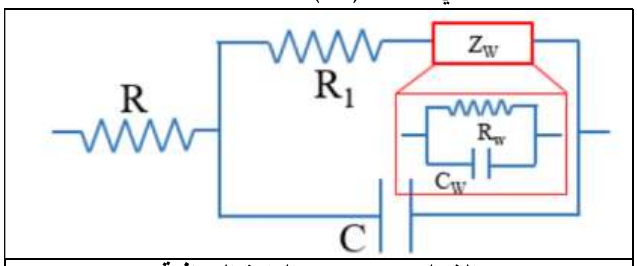


الشكل (14): تغيرات الممانعة العقدية Z مع الكمون المطبق V

مع زيادة الجهد من 1volt إلى 5volt ، لوحظ انخفاض واضح في الجزء الحقيقي R(ω) مما يدل على زيادة كثافة حاملات الشحنة وتنشيط مواقع الطور 1T، بينما بقي الحد الأعظمي للسعة X(ω) في حدود(13 k.Ω) مما يؤكد استقرار قابلية تخزين الشحنة. هذه النتائج تشير إلى أن الخليط $1T/2H–MoS_2$ يمتلك سلوكاً كهربائياً محسناً مناسباً لتطبيقات التراكيب الإلكترونية ذات الطبقات ثنائية الأبعاد.

4-6-الدارة المكافئة:

مع زيادة الكمون المطبق من (1,3,5 volt) نلاحظ تحولًا في قمم استجابة التردد نحو الترددات الأعلى، مما يؤكد العلاقة $\omega \times \tau_p = 1$، وهذا يعني انخفاضاً في عمر حاملات الشحنة وبالتالي الدارة المكافئة تكون مقاومة موصولة بالمتوازي مع عنصر واربورغ، ودارة راندلز المكافئة كما في الشكل (15).



الشكل (15): يبين الدارة المكافئة

وردت عدة أسئلة حول تفسير النهايات (مقاومة واربورغ) في طيوف المقاومة العقدية (مخططات Nyquist) وهنا لتوضيح الإجابات، يجب ان نوضح نحنا ندرس خليط من الطورين (1T/2H)، وان وجود الطور (1T) لا يلغي وجود الطور (2H) وانما يحصل تعايش بين الطورين خصوصا ان طبقات الطور (1T) متداخلة في طبقات (2H) وطبقات (2H) تكون هي الأكثر وهي المسيطرة وخصوصا مع عملية الضغط تصبح طبقات (1T) محصورة ضمن طبقات (2H)، ويصبح دور طبقات (1T) هو تحسين الناقلية وتقليل مقاومة عينة كبريتيد المولبديوم، والطور (1T) ليس مسيطراً على سلوك العينة فوجود طبقات (2H) التي تحاصر طبقات (1T) تحد من نشاطها وفعاليتها الكهربائية، مع الإشارة الى صعوبة فصل الطورين عن بعضهما كذلك النسبة تشكل كل من الطورين، والوصول الى تحديد نسب كل من هذه الاطوار يحتاج قياسات

محددة مثل قياسات (SAXS) وقياسات (TEM/Cryo–EM)، وهذه التقنيات غير متوفرة لدينا، اضافت الى صعوبة اجراءها في مختبرات أخرى (ضمن القطر، او خارج القطر).

5–الاستنتاجات:

1– من طيوف الممانعة العقدية (مخططات Nyquist) تظهر قوساً نصفياً كبيراً دلالة على مقاومة R(ω) مرتفعة وهذا متعلق بالنمط نصف الناقل 2H وعند الترددات العالية قيم R(ω) تنخفض مع زيادة الجهد. هذا التشكيل المزدوج (قوس كبير وانخفاض عام في R(ω) مع الجهد) يشير إلى وجود مناطق ذات سلوك شبه معدني تعود الى النمط (1T) ضمن مصفوفة شبه موصلة (2H).

2– عند الترددات العالية يتم تنشيط مواقع النقل الإلكتروني المرتبطة بالطور المعدني 1T، حيث تمتلك طبقات 1T ناقلية عالية وسهولة في الحركة الإلكترونية عبر طبقات Mo–S ، وبالتالي تنخفض الممانعة. هذا الانخفاض يشير إلى تحول آلية النقل من النقل عبر الحالات المحلية إلى النقل القفزي المحسّن.

3– في مجال الترددات المنخفضة تكون قدرة حاملات الشحنة على الحركة قليلة وتتراكم على حدود الحبيبات، مما يؤدي إلى ارتفاع قيمة المقاومة R(ω) وانخفاض X(ω) ويشير ذلك إلى هيمنة آلية استقطاب الشحنة الفضائية.

4– في مجال الترددات المتوسطة تكون لـ X(ω) قيم عظمى وفي هذا المجال تصبح حاملات الشحنة قادرة على الاستجابة للتردد المطبق دون أن تتمكن من الانتقال الكامل بين الطبقات وهنا يظهر استقطاب الطبقات البينية.

6 –التوصيات:

1– تحضير ودراسة الأطوار البلورية المختلطة والمتعددة فائقة الناقلية من ثنائي كبريتيد المولبديوم (1T, 1T/3R , 3R/2H) كونها مركبات تتميز بخصائص الكترونية مناسبة للتطبيقات الالكترونية الفائقة.

7- References:

1- Huihui Lin, and Yang Meng, Recent progress in atomic-level manufacturing of two-dimensional transition metal dichalcogenides beyond exfoliation and restacking, DOI: 10.1039/D5TA01124H (Review Article) J. Mater. Chem. A, 2025, 13, 13585-13601.

2- Hao Wang, Albert de Kogel , Zerui, Strategies of tailoring 2D MXenes for enhancing Sulfur-Based battery performance, Chemical Engineering Journal , Volume 506, 15 January 2025, 159924, https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159924.

3- Warren L.B. Huey, Joshua E. Goldberger, 11 - Chemical methods for Xenes, 2022, Pages 255-294, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823824-0.00006-X.

4- Kai Chio Chan,Xiang Guan, Teng Zhang, Kailing Lin, Yihe Huang, Mark A. Bissett , The fabrication of Ti3C2 and Ti3CN MXenes by electrochemical etching, Journal of Materials Chemistry A, Issue 37, 2024, DOI https://doi.org/10.1039/D4TA03457K.

5- Hou-Ming Xu, Chao Gu, Xiao-Long Zhang, Xiao Zheng, Min-Rui Gao and Shu-Hong Yu, Phase-Controlled 1T Transition-Metal Dichalcogenide-Based Multidimensional Hybrid Nanostructures, CCS Chem. 2021, 3, 58–68, https://doi.org/10.31635/ccschem.021.202000578.

6- Muhammad Ismail, Youqi Zhu, undefined Hajra, Meishuai Zou, A novel three-dimensional graphitic carbon nitride/palladium phosphide heterojunction photocatalyst for enhanced hydrogen production and treatment of industrial dye-polluted water under visible light irradiation, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10.1016/j.jece.2025.116413, 13, 3, (116413), (2025).

7- Akbar Hojjati-Najafabadi, Reza Behmadi, Yezeng He, Hesam Kamyab, Yasser Vasseghian, Tailoring high-entropy alloys for cutting-edge hydrogen evolution

electrocatalysis, Sustainable Materials and Technologies, 10.1016/j.susmat.2025.e01655, 46, (e01655), (2025).

8- G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. W. Chen and M. Chhowalla, Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS2. Nano Lett., 2011, 11, 5111–5116.

9- Yu Y, Nam GH, He Q, Wu XJ, Zhang K, Yang Z, Chen J, Ma Q, Zhao M, Liu Z, Ran FR, Wang X, Li H, Huang X, Li B, Xiong Q, Zhang Q, Liu Z, Gu L, Du Y, Huang W, Zhang H. High phase-purity 1T'-MoS2- and 1T'-MoSe2-layered crystals. Nat Chem. 2018 Jun;10(6):638-643. doi: 10.1038/s41557-018-0035-6. Epub 2018 Apr 2. PMID: 29610461.

10- Wu L, Dzade NY, Yu M, Mezari B, JP, Unraveling the Role of Lithium in Enhancing the Hydrogen Evolution Activity of MoS2: Intercalation versus Adsorption, ACS Energy Lett. 2019 Jul 12;4(7):1733-1740. doi: 10.1021/acsenergylett.9b00945. Epub 2019 Jun 27. PMID: 31328171.

11- Chao, J., Han, X., Sun, H. et al. Platinum nanoparticles supported MoS2 nanosheet for simultaneous detection of dopamine and uric acid. Sci. China Chem. 59, 332–337 (2016). https://doi.org/10.1007/s11426-015-5492-9.

12- Kochat V, Apte A, Hachtel JA, Kumazoe H, Krishnamoorthy A, Susarla S, Vashishta P, Kalia R, Nakano A, Tiwary CS, Ajayan PM. Re Doping in 2D Transition Metal Dichalcogenides as a New Route to Tailor Structural Phases and Induced Magnetism. Adv Mater. 2017 Nov;29(43). doi: 10.1002/adma.201703754. Epub 2017 Oct 9. PMID: 28990227.

13- Xiaorong GanLawrence Yoon Suk LeeKwok-yin Wong*Tsz Wing LoKwun Hei HoDang Yuan Lei*Huimin Zhao, 2H/1T Phase Transition of Multilayer MoS2 by Electrochemical Incorporation of S Vacancies, ACS Appl. Energy Mater. 2018, 1, 9, 4754–4765, https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00875.

14- M. A. R. Anjum, H. Y. Jeong, M. H. Lee, H. S. Shin and J. S. Lee, Adv. Mater., 2018, 30, 1707105, RuxSe@MoS2 hybrid as a highly efficient electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction, DOI: 10.1039/c9ra02873k.

15- S. Wang, D. Zhang, B. Li, C. Zhang, Z. G. Du, H. M. Yin, X. F. Bi and S. B. Yang, Adv. Energy Mater., 2018, 8, 1801345. MoS2 Coexisting in 1T and 2H Phases Synthesized by Common Hydrothermal Method for Hydrogen Evolution Reaction, https://doi.org/10.3390/nano9060844.

16- 28- H. AlHussein, J. AlShar, S. Othman, H. AlKhamisy, 2023, 170, Study of the electronic properties (structural and optical) of molybdenum disulfide nanostructures MoS2, Aleppo University Research Journal, Basic Sciences Series, Issue, ISSN: 2227-9210.

17- Wei, Helei, Aidong Tan, etc. 2022. "Interface Engineering-Induced 1T-MoS2/NiS Heterostructure for Efficient Hydrogen Evolution Reaction" Catalysts 12, no. 9: 947.