

لایه نشانی و مشخصه‌یابی لایه نازک دی سولفید تنگستن به روش کندوپاش RF

مونا حیدری^{۱*}، محمدباقر رحمانی^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران، دانشجوی دکتری

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران، عضو هیئت علمی

چکیده

دی سولفید تنگستن (WS_2) به عنوان یکی از دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه، به دلیل خواص نیمه‌رسانایی قابل تنظیم، پایداری بالا و کاربردهای گسترده در حوزه‌های اپتوالکترونیک، حسگرها و فوتوکاتالیست‌ها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش، لایه‌های نانوساختار WS_2 با ضخامت‌های ۴۰۰ نانومتر و ۲ میکرومتر به روش کندوپاش فرکانس رادیویی (RF sputtering) بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان انتشار (FESEM) رشد عمودی نانو صفحات با مورفولوژی یکنواخت را تأیید کرد و نشان داد که با افزایش ضخامت، طول صفحات همراه با صفحات مورب چسبیده افزایش می‌یابد. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) وجود فاز هگزاگونال خالص را در تمام نمونه‌ها تأیید نمود. بررسی خواص نوری نیز کاهش شکاف نواری از ۲/۲ به ۱/۶ الکترون‌ولت را با افزایش ضخامت آشکار ساخت که به اثرات محدودیت کوانتومی و برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای نسبت داده می‌شود. این یافته‌ها نشان‌دهنده امکان تنظیم دقیق خواص الکترونیکی و نوری WS_2 از طریق کنترل ضخامت لایه هستند و پتانسیل بالای این ماده را در کاربردهای دستگاه‌های اپتوالکترونیکی، حسگرها و فرآیندهای فوتوکاتالیستی برجسته می‌سازند.

کلیدواژه‌ها: دی سولفید تنگستن، لایه نشانی، کندوپاش رادیویی، نانو صفحات

Deposition and Characterization of Tungsten Disulfide Thin Films by RF Sputtering Method

Mona, Heidari¹; Mohammad Bagher, Rahmani²

¹ Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, PhD Student & monaheidari001@gmail.com

² Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, Faculty Member

Abstract

Tungsten disulfide (WS_2), as one of the transition metal dichalcogenides, has attracted considerable attention due to its tunable semiconducting properties, high stability, and wide-ranging applications in optoelectronics, sensors, and photocatalysis. In this study, nanostructured WS_2 layers with thicknesses of 400 nm and 2 μ m were deposited on glass substrates using radio frequency (RF) sputtering. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images confirmed the vertical growth of nanoplatelets with uniform morphology and revealed that increasing the thickness leads to an increase in platelet length along with the attachment of obliquely oriented platelets. X-ray diffraction (XRD) results verified the presence of a pure hexagonal phase in all samples. Optical property investigations also demonstrated a reduction in the bandgap from 2.2 to 1.6 eV with increasing thickness, attributed to quantum confinement effects and interlayer interactions. These findings indicate the feasibility of precisely tuning the electronic and optical properties of WS_2 through thickness control, highlighting the high potential of this material for applications in optoelectronic devices, sensors, and photocatalytic processes..

Keywords: Tungsten Disulfide, Thin Film Deposition, Radio Frequency Sputtering, Nanoplatelet

۱- مقدمه

دی‌کالکوژنایدهای فلزات واسطه ($TMDs^{62}$)، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین خانواده‌های مواد دوبعدی لایه‌ای، به دلیل دارا بودن مجموعه‌ای از خواص الکترونیکی، نوری، مکانیکی و شیمیایی منحصر به فرد، در دهه اخیر مورد توجه گسترده پژوهشگران در حوزه‌های مختلف علوم مواد، نانو فناوری و فیزیک حالت جامد قرار گرفته‌اند (Manzeli et al., 2017; Wang et al., 2012). این مواد خانواده‌ای از ترکیبات لایه‌ای با فرمول عمومی MX_2 هستند، که در آن M نشان‌دهنده فلز واسطه‌ای مانند مولیبدن (Mo)، تنگستن (W)، نیوبیوم (Nb) یا تانتالم (Ta) و X عنصر کالکوژنی مانند گوگرد (S)، سلنیوم (Se) یا تلوریوم (Te) است (Chhowalla et al., 2013). این مواد به دلیل تنوع قابل توجه در خواص الکترونیکی، طیف وسیعی از رفتارها را بروز می‌دهند؛ از نیمرسانایی در ترکیباتی نظیر MoS_2 ، $MoSe_2$ و WS_2 ، تا رفتار فلزی در مواردی مانند NbS_2 و VSe_2 ، و حتی ابررسانایی در ترکیباتی همچون $NbSe_2$ و TaS_2 (Lv et al., 2015; Wilson & Yoffe, 1969).

دی‌سولفید تنگستن (WS_2) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین اعضای نیمرسانای خانواده ($TMDs$) است که ساختاری لایه‌ای دارد. در این ساختار، هر لایه تک‌اتمی شامل یک صفحه از اتم‌های تنگستن است که بین دو صفحه از اتم‌های گوگرد قرار گرفته و به‌صورت کووالانسی به آن‌ها متصل است (واحد $S-W-S$)؛ لایه‌های مجاور نیز از طریق برهم‌کنش‌های ضعیف واندروالسی به یکدیگر پیوند دارند، که این ویژگی امکان لایه‌برداری مکانیکی یا شیمیایی به سمت تک‌لایه‌ها را فراهم می‌کند (Zhao et al., 2013). یکی از ویژگی‌های برجسته (WS_2)، گذار شکاف نواری از نوع غیرمستقیم به مستقیم با کاهش ضخامت به تک‌لایه است. در فرم حجیم، این ماده شکاف نواری غیرمستقیم حدود $1/3$ الکترون‌ولت دارد، اما در تک‌لایه، اثرات محدودیت کوانتومی باعث افزایش انرژی شکاف نواری به حدود $2/0-2/1$ الکترون‌ولت و تبدیل آن به شکاف مستقیم می‌شود؛ این گذار مسئول افزایش چشمگیر بازده کوانتومی فوتولومینسانس در تک‌لایه‌ها نسبت به حالت حجیم است (Gutiérrez et al., 2013; Mak & Shan, 2016; Zhao et al., 2013). این انتقال از غیرمستقیم به مستقیم، همراه با نسبت سطح به حجم بالا، انتقال سریع الکترون و جذب قوی نور مرئی، WS_2 را به کاندیدایی ایده‌آل برای کاربردهایی مانند اپتوالکترونیک، فتوکاتالیز، حسگرها و ذخیره‌سازی انرژی تبدیل کرده است. WS_2 با روش‌های متنوعی از جمله سنتز هیدروترمال، رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، کندوپاش مگنترون، لایه‌برداری مکانیکی، لایه‌برداری شیمیایی، و واکنش حالت جامد سنتز شده است (Mishra et al., 2022). در این پژوهش، نانوصفحات عمودی WS_2 به روش کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی^{۶۳} مستقیماً بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند؛ این فرآیند با کنترل زمان رسوب‌دهی، دو ضخامت متفاوت برای لایه‌ها ایجاد کرد که امکان بررسی تأثیر ضخامت بر خواص ساختاری، نوری و الکترونیکی را فراهم آورده است.

۲- مواد و روش‌ها

لایه‌نشانی دی‌سولفید تنگستن با استفاده از تارگت WS_2 با خلوص بالای ۹۹/۹۹٪ بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انجام گرفت. مورفولوژی سطحی و ساختار نانوصفحات نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM؛ مدل Sigma 300، شرکت Carl Zeiss، آلمان) به‌دقت بررسی شد. شناسایی فازهای بلوری و جهت‌گیری کریستالی مواد از طریق الگوی پراش پرتو ایکس به روش گوشه‌ای (Grazing Incidence XRD) با دستگاه AW-XDM300 (شرکت Asenware، چین) صورت گرفت. خواص اپتیکی نمونه‌ها، شامل طیف جذب نوری و تخمین انرژی شکاف نواری، با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis (شرکت Shimadzu، ژاپن) بررسی شد.

زیرلایه‌های شیشه‌ای ابتدا به‌ترتیب با استون و آب دیونیزه شست‌وشو شدند و سپس به‌مدت ۲۰ دقیقه در مخلوط آب و اتانول (نسبت حجمی ۲:۱) در حمام اولتراسونیک قرار گرفتند. پس از شست‌وشو، زیرلایه‌ها بلافاصله خشک گردیدند و درون

⁶² Transition Metal Dichalcogenides

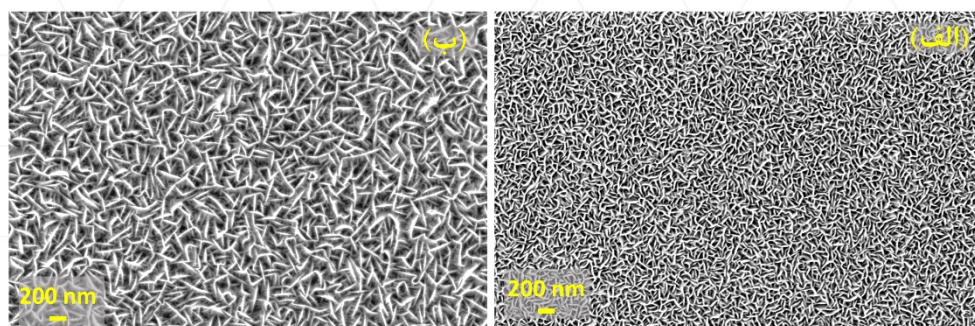
⁶³ RF Magnetron Sputtering

محفظه دستگاه کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی قرار داده شدند. محفظه ابتدا تا فشار پای 5×10^{-5} Torr پمپ شد. برای حذف آلودگی‌های باقی‌مانده، چندین بار گاز آرگون با خلوص بالا به‌صورت پالسی وارد محفظه گردید. سپس گاز آرگون با نرخ جریان ثابت ۸ sccm وارد محفظه شد تا فشار کاری 9×10^{-3} Torr برقرار گردد. پس از پایدار شدن پلاسما، فرآیند پیش‌رسوب‌دهی به مدت ۱۰ دقیقه با شاتر بسته انجام گرفت تا سطح تارگت تمیز شود. در نهایت، با باز شدن شاتر، لایه‌نشانی به‌ترتیب به مدت ۲۰ و ۸۰ دقیقه انجام شد که منجر به تهیه دو نمونه با ضخامت تقریبی ۴۰۰ نانومتر و ۲ میکرومتر گردید. این نمونه‌ها به‌ترتیب WS20 (لایه نشانی ۲۰ دقیقه) و WS80 (لایه نشانی ۸۰ دقیقه) نام‌گذاری شدند.

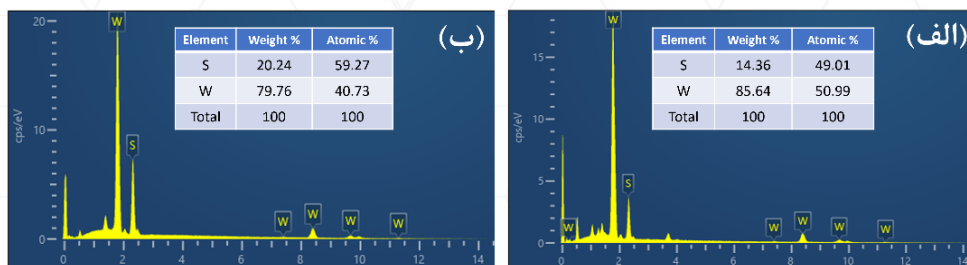
۳- بحث

ریخت شناسی سطح

تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان داده است که نانوصفحات عمودی WS₂ با موفقیت بر روی زیرلایه رشد کرده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۱(الف) مشاهده می‌شود، نمونه WS20 از نانوصفحات عمودی با سطوح وسیع و لبه‌های تیز تشکیل شده است که به‌صورت نامنظم و بدون جهت‌گیری ترجیحی مشخص بر روی سطح پراکنده‌اند. در مقابل، نمونه WS80 (ضخامت تقریبی ۲ میکرومتر) در شکل ۱(ب) دارای نانوصفحات عمودی همراه با شاخه‌های مورب متصل به آن‌هاست و توزیع نسبتاً یکنواختی بر روی سطح زیرلایه نشان می‌دهد. نتایج آنالیز EDS در شکل ۲ ارائه شده است. نسبت اتمی گوگرد به تنگستن (S/W) در نمونه WS20 تقریباً ۱:۱ است (شکل ۲(الف)). این نسبت کمتر از مقدار استوکیومتری ایده‌آل (۲:۱) احتمالاً ناشی از فراریت بالاتر گوگرد در دمای اتاق و جایگزینی جزئی آن با اکسیژن محیط طی فرآیند لایه نشانی است (Perrozzi et al., 2017). با افزایش ضخامت لایه در نمونه WS80، نسبت S/W به حدود ۱/۵:۱ افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده بهبود استوکیومتری با افزایش زمان لایه نشانی است.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه الف) WS20 و ب) WS80

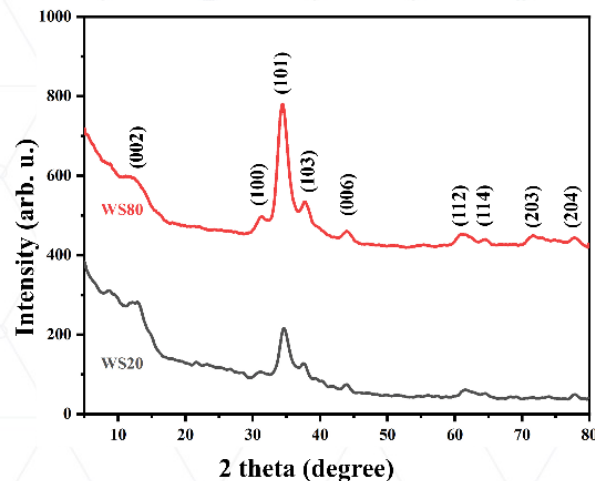


شکل ۲: آنالیز EDS نمونه الف) WS20 و ب) WS80

آنالیز XRD

تمام پیک‌های پراش مشاهده‌شده در الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) شکل ۳، نمونه‌ها کاملاً با فاز هگزagonal (۲H) WS₂ با گروه فضایی P6₃/mmc (مطابق با کارت استاندارد JCPDS No. 08-0237) انطباق دارند (Zhang et al., 2019).

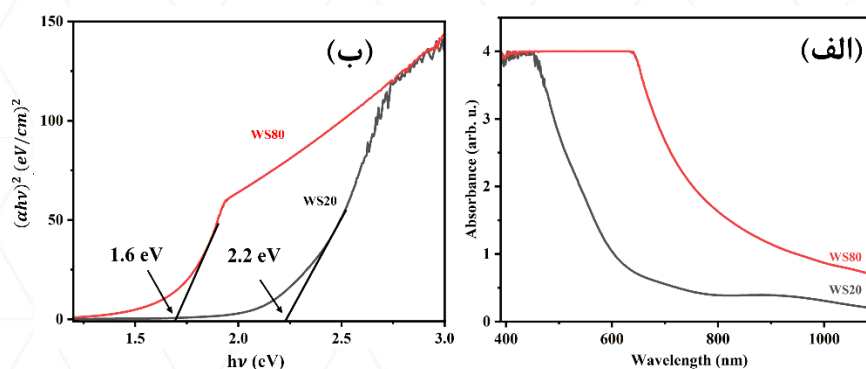
عدم وجود پیک‌های اضافی مرتبط با فازهای ناخالص یا اکسیدها، حاکی از خلوص فازی بالای نمونه‌های تهیه‌شده است. با افزایش ضخامت فیلم WS₂ (از نمونه WS20 به WS80)، پیک‌های پراش تیزتر شده و شدت آن‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده بهبود بلورینگی، افزایش اندازه دانه‌های بلوری و تقویت نظم ساختاری بلندبرد در جهت عمود بر زیرلایه است.



شکل ۳: الگو XRD نمونه های WS20 و WS80

آنالیز UV-vis

طیف‌های جذب نوری نمونه‌ها شکل ۴(الف) جذب قابل‌توجهی در ناحیه فرابنفش و ناحیه مرئی نشان می‌دهند. با افزایش ضخامت لایه از WS20 به WS80، شدت جذب در کل محدوده طیفی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد همچنین، در نواحی طول‌موج بالاتر (۹۰۰-۱۰۰۰ نانومتر)، منحنی جذب برای نمونه ضخیم‌تر (WS80) شیب ملایم‌تری نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از اثرات پراکندگی کمتر باشد. انرژی شکاف نواری نمونه‌ها شکل ۴(ب) با استفاده از روش تاک محاسبه شد. مقادیر به‌دست‌آمده برای نمونه‌های WS80 و WS20 به ترتیب حدود ۲/۲ الکترون‌ولت و ۱/۶ الکترون‌ولت است. این کاهش شکاف نواری با افزایش ضخامت لایه، همخوانی کامل با گذار از رفتار شبه‌تک‌لایه/چندلایه نازک به رفتار نزدیک به حالت حجیم دارد و ناشی از اثرات محدودیت کوانتومی کاهش‌یافته و بهبود بلورینگی است.



شکل ۴: (الف) طیف جذب و (ب) شکاف نواری نمونه های WS20 و WS80

۴- نتیجه‌گیری

نمونه‌های WS₂ با ضخامت‌های ۴۰۰ نانومتر و ۲ میکرومتر به روش کندوپاش RF بر روی زیرلایه شیشه با موفقیت لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM تأیید کرد که نانو صفحات WS₂ به‌صورت عمودی و با مورفولوژی یکنواخت بر روی زیرلایه

شیشه رشد کرده‌اند و با افزایش ضخامت لایه، طول نانو صفحات افزایش یافته و دارای صفحات مورب چسبیده به آن است. EDS نسبت اتمی گوگرد به تنگستن (S/W) در نمونه WS20 تقریباً ۱:۱ که با افزایش ضخامت لایه در نمونه WS80 این نسبت به حدود ۱/۵:۱ افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده بهبود استوکیومتری با افزایش زمان لایه نشانی است. نمونه‌ها دارای ساختار کریستالی هگزاگونال خالص هستند. همچنین، بررسی خواص نوری نمونه‌ها حاکی از کاهش شکاف نواری از ۲/۲ به ۱/۶ الکترون‌ولت با افزایش ضخامت لایه است که این رفتار را می‌توان به اثرات محدودیت کوانتومی در جهت عمود بر صفحات و همچنین افزایش برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای نسبت داد. این نتایج بیانگر امکان تنظیم دقیق خواص الکترونیکی و نوری WS₂ از طریق کنترل ضخامت لایه هستند و پتانسیل بالایی برای کاربرد این ماده در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی، حسگرها و فوتوکاتالیست‌ها فراهم می‌آورند.

۵- مراجع

- Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P., & Zhang, H. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4), 263–275 .
- Gutiérrez, H. R., Perea-López, N., Elías, A. L., Berkdemir, A., Wang, B., Lv, R., López-Urías, F., Crespi, V. H., Terrones, H., & Terrones, M. (2013). Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers. *Nano letters*, 13(8), 3447–3454 .
- Lv, R., Robinson, J. A., Schaak, R. E., Sun, D., Sun, Y., Mallouk, T. E., & Terrones, M. (2015). Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Accounts of chemical research*, 48(1), 56–64 .
- Mak, K. F., & Shan, J. (2016). Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 10(4), 216–226 .
- Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., & Kis, A. (2017). 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, 2, ۱۵–۱۸ .
- Mishra, R. K., Kumar, V., Trung, L. G., Choi, G. J., Ryu, J. W., Mane, S. M., Shin, J. C., Kumar, P., Lee, S. H., & Gwag, J. S. (2022). WS₂ nanorod as a remarkable acetone sensor for monitoring work/public places. *Sensors*, 22(22), 8609 .
- Perrozzi, F., Emamjomeh, S. M., Paolucci, V., Taglieri, G., Ottaviano, L., & Cantalini, C. (2017). Thermal stability of WS₂ flakes and gas sensing properties of WS₂/WO₃ composite to H₂, NH₃ and NO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 812–822 .
- Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699–712 .
- Wilson, J. A., & Yoffe, A. (1969). The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73), 193–335 .
- Zhang, X., Wang, J., Xu, H., Tan, H., & Ye, X. (2019). Preparation and tribological properties of WS₂ hexagonal nanoplates and nanoflowers. *Nanomaterials*, 9(6), 840 .
- Zhao, W., Ghorannevis, Z., Chu, L., Toh, M., Kloc, C., Tan, P.-H., & Eda, G. (2013). Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂. *ACS nano*, 7(1), 791–797 .