

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای WS_2

نگارنده:

رمضانعلی باغجری

استاد راهنما:

دکتر محمد باقر رحمانی

شهریور ۱۳۹۷

شماره:
تاریخ:

باسمه تعالی

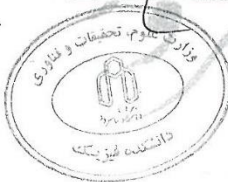


مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای **رمضانعلی باغجری** با شماره دانشجویی **۹۴۳۷۲۸۴** رشته **فیزیک گرایش نانو** تحت عنوان **سنتز و مشخصه یابی نانو ساختارهای WS₂** که در تاریخ **۹۷/۰۶/۱۴** با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> قبول (با درجه: بسیار خوب)				<input type="checkbox"/> مردود
<input checked="" type="checkbox"/> نوع تحقیق: عملی				<input type="checkbox"/> نظری
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء	
۱- استاد راهنمای اول	دکتر محمد باقر رحمانی	استادیار		
۲- استاد راهنمای دوم				
۳- استاد مشاور				
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر احسان ابراهیمی	استادیار		
۵- استاد ممتحن اول	دکتر مرتضی ایزدی فر	دانشیار		
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر سعید حسامی	استادیار		



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: **دکتر سعید حسامی پیله رود**

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم بہ

روح پر فتوح پدرم و تقدیم بہ محضرماد مہربانم، تکیہ گاہ های زندگی ام بہ پاس

تمام زحمت ہا و محبت ہایشان کہ ہرچہ دارم از آنہاست.

بہ تمام آزاد مردانی کہ نیک می اندیشند و عقل و منطق را پیشہ خود نموده و جز

رضای الہی و پیشرفت و سعادت جامعہ، ہدفی ندارند.

دانشمندان، بزرگان، و جوان مردانی کہ جان و مال خود را در حفظ و اعتلای این

مرز و بوم فدا نموده و مینمایند.

تشکر و قدردانی

سپاس خداوند حکیم را که به من سعادت کسب دانش و گذر از این مرحله آموختن را عطا نمود. باد و دفر اوان به روح پر فتوح پدر بزرگوارم و از مادر مهربانم که، همواره دعای خیرشان را پشتیبان من در زندگی و در راه دانش داشتند سپاسگزارم. به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر رحمانی صمیمانه تشکر نمایم که، همواره راه‌ها و راه‌کشای مکارنده در انعام و اکمال پایان نامه بوده اند. همچنین از زحمات بی منت جناب آقای شهیدی، کارشناس محترم آزمایشگاه و آنالیز الکترونیکی فزریک دانشگاه صنعتی شاهرود و تمام دوستانی که در این راه من را یاری کردند کمال تشکر را دارم.

تعمدنامه

اینجانب **رمضانعلی باعجری** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانو فناوری-نانوفیزیک** دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "**سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای WS₂**" تحت راهنمایی **دکتر محمد باقر رحمانی** متعهد می شوم .

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه بیج نوع مدرک یا امتیازی در ه بیج جا ارائه نشده است .
کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

چکیده

دی کالکوژناید های فلزات واسطه (TMD ها)، مانند WS_2 و MoS_2 ، بدلیل کاربرد به عنوان نانومواد نیم رسانای دوبعدی (2D) با ویژگی های الکترونیکی، اپتیکی، مکانیکی و کاتالیزوری منحصر به فرد به صورت وسیعی مورد بررسی قرار گرفته اند. در این پایان نامه، نانوساختارهای دی سولفید تنگستن با روش های آبی-گرمایی و کندوپاش RF سنتز شدند. ویژگی های ساختاری، ترکیب عنصری، ریخت شناسی سطحی و نوری نمونه های سنتز شده به ترتیب با روش های آنالیز XRD، رامان، EDAX، SEM و طیف نگاری UV-Vis مورد مطالعه قرار گرفت. در بخش اول این پایان نامه نانوساختارهای دی سولفید تنگستن از طریق روش آبی-گرمایی با افزودن سه مقدار متفاوت سورفکتانت CTAB با دو پیش ماده متفاوت تیوره و سولفید سدیم به عنوان منابع گوگرد سنتز شد. آنالیز الگوی XRD شکل گیری ساختار بلوری شش گوشه را برای همه نمونه ها نشان داد و طیف نگاری رامان این نتیجه را تایید کرد. آنالیز EDAX حضور عناصر W و S را در نمونه های سنتز شده آشکار سازی کرد. گاف نواری نمونه های تهیه شده با پیش ماده تیوره با افزایش مقدار CTAB در محلول اولیه از مقدار ۳/۹۴ به ۳/۰۴ eV کاهش یافت. در مورد سولفید سدیم با افزایش مقدار CTAB این تغییر از ۳/۲۷ به ۱/۲۷ eV بود. تصاویر SEM شکل گیری نانورقه ها را در نمونه های تهیه شده با پیش ماده سولفید سدیم نشان داد. در بخش دوم، نتایج حاصل از سنتز WS_2 با روش کندوپاش RF گزارش شد. نمونه ها در فشارهای مختلف گاز آرگون بر روی زیرلایه های شیشه در دمای $250^\circ C$ لایه نشانی شدند. همه نمونه ها آمورف بودند. طیف نگاری رامان تشکیل WS_2 را تایید کرد. گاف نواری نمونه ها با افزایش مقدار گاز آرگون در محیط حین فرایند لایه نشانی از مقدار ۳/۳۷ به ۳/۸۴ eV افزایش یافت.

کلمات کلیدی: کالکوژناید های فلزات واسطه؛ دی سولفید تنگستن؛ هیدروترمال؛ کندوپاش

RF؛ نانوساختار 2D

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- باغجری، رمضانعلی، رحمانی، محمد باقر، (۱۳۹۷)، " سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای WS_2 به روش هیدرو ترمال "، کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۷، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) قزوین.

فهرست مطالب

- فصل اول: معرفی دی سولفید تنگستن ۱
- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- فناوری نانو ۲
- ۳-۱- نانو مواد دوبعدی ۳
- ۱-۳-۱- مواد چندلایه و اندروالسی ۵
- ۲-۳-۱- نانو مواد با لایه‌های یونی ۶
- ۳-۳-۱- نانو مواد لایه‌ای با استفاده از رشد لایه روی سطح ۶
- ۴-۳-۱- نانو مواد دوبعدی مصنوعی ۷
- ۴-۱- معرفی ترکیبات کالکوژنی ۷
- ۵-۱- دی سولفید تنگستن WS_2 ۸
- ۱-۵-۱- معرفی و بررسی ویژگی‌های سولفور ۹
- ۲-۵-۱- معرفی عنصر تنگستن ۹
- ۶-۱- ویژگی‌های ساختاری ترکیب دی سولفید تنگستن ۱۰
- ۱-۶-۱- خواص الکترونی ترکیب دی سولفید تنگستن ۱۲
- ۷-۱- کاربردهای مختلف دی سولفید تنگستن ۱۴
- ۱-۷-۱- روان‌سازهای جامد دی سولفید تنگستن ۱۴
- ۲-۷-۱- باتری‌های قابل شارژ لیتیومی ۱۵
- ۳-۷-۱- حسگر ۱۵
- ۴-۷-۱- سلول‌های خورشیدی ۱۶

۱۶-۸-۱- جمع بندی..... ۱۶

۱۷- فصل دوم: مروری بر مقالات..... ۱۷

۱۸-۱-۲- مقدمه..... ۱۸

۱۸-۲-۲- بررسی خواص نانو پودر WS_2 تهیه شده به روش انفجار الکتریکی سیم..... ۱۸

۲۰-۲-۳- تهیه لایه نازک WS_2 به روش لایه نشانی MOCVD..... ۲۰

۲۴-۲-۴- تهیه، شناسایی خواص الکترواستاتیک نانو ساختارهای WS_2 ۲۴

۲۶-۲-۵- سنتز آبی- گرمایی انواع نانو ساختارهای WS_2 ۲۶

۳۰-۲-۶- جمع بندی..... ۳۰

۳۱- فصل سوم : معرفی برخی از روشهای سنتز و دستگاههای مشخصه یابی..... ۳۱

۳۲-۱-۳- مقدمه..... ۳۲

۳۲-۲-۳- روشهای سنتز نانو مواد..... ۳۲

۳۳-۱-۲-۳- سنتز در فاز گاز..... ۳۳

۳۳-۱-۲-۳- الایه نشانی به روش کندوپاش..... ۳۳

۳۷-۲-۲-۳- سنتز در فاز جامد..... ۳۷

۳۷-۳-۲-۳- سنتز در فاز مایع..... ۳۷

۳۸-۱-۳-۲-۳- روش آبی- گرمایی..... ۳۸

۳۹-۳-۳- روشهای مشخصه یابی..... ۳۹

۳۹-۱-۳-۳- ریخت شناسی..... ۳۹

۴۱-۲-۳-۳- طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X..... ۴۱

۴۱-۳-۳-۳- مشخصه یابی ساختاری..... ۴۱

۴۵-۴-۳-۳- مشخصه یابی نوری..... ۴۵

۴۹-۳-۵- طیف‌نگار رامان..... ۴۹

۴۹-۳-۵-۱- پراکندگی، اجزا، مزایا و محدودیت‌ها در طیف‌نگار رامان..... ۴۹

۵۱-۴- جمع بندی..... ۵۱

فصل چهارم: تحلیل و تفسیر نتایج تجربی سنتز نانو ساختارهای دی‌سولفید

تنگستن..... ۵۳

۱-۴- مقدمه..... ۵۴

۲-۴- سنتز و مشخصه‌یابی نانوساختارهای WS_2 به روش آبی-گرمایی..... ۵۴

۴-۲-۱- بررسی و تأثیر مقدار سورفکتانت CTAB در محلول اولیه بر رشد نانو ساختارهای

WS_2 ۵۴

۴-۲-۱-۱- مطالعه‌ی ساختاری..... ۵۶

۴-۲-۱-۲- مطالعه‌ی تفکیک انرژی پرتو X (EDAX)..... ۵۸

۴-۲-۱-۳- مطالعه‌ی طیف‌نگار رامان..... ۵۸

۴-۲-۱-۴- ریخت‌شناسی نمونه‌ها..... ۶۱

۴-۲-۱-۵- ویژگی‌های نوری..... ۶۳

۴-۲-۲- مطالعه‌ی سولفیدسديم در پيش ماده برای محلول ثانویه سنتز WS_2 ۶۴

۴-۲-۲-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه‌های $L1$ ، $L2$ ، $L3$ ۶۵

۴-۲-۲-۲- مطالعه‌ی تفکیک انرژی پرتو X (EDAX)..... ۶۷

۴-۲-۲-۳- ریخت‌شناسی سطحی (SEM)..... ۶۹

۴-۲-۲-۴- ویژگی‌های نوری..... ۷۱

۴-۳- سنتز و مشخصه‌یابی WS_2 به روش کندوپاش..... ۷۲

۴-۳-۱- سنتز و مشخصه‌یابی WS_2 به روش کندوپاش در دمای اتاق..... ۷۲

- ۷۴.....مطالعه‌ی ساختاری.....۱-۱-۳-۴
- ۷۵.....ریخت‌شناسی سطحی (SEM).....۲-۱-۳-۴
- ۷۶.....ویژگی‌های نوری.....۳-۱-۳-۴
- ۷۷.....طیف‌نگاری رامان.....۴-۱-۳-۴
- ۷۷.....رشد نانوساختارهای WS₂ در دمای زیرلایه ۲۵۰ °C تحت اتمسفرهای متفاوت.....۲-۳-۴
- ۷۸.....مطالعه‌ی ریخت‌شناسی سطحی (SEM).....۲-۱-۳-۴
- ۸۱.....مطالعه‌ی ویژگی‌های نوری.....۳-۱-۳-۴
- ۸۲.....طیف‌نگاری رامان.....۴-۱-۳-۴
- ۸۴.....جمع بندی.....۵-۴
- فصل پنجم : نتایج و پیشنهادات**.....۸۵
- ۸۶.....۱-۵ نتیجه گیری.....
- ۸۷.....۲-۵ پیشنهادات.....

فهرست اشکال

- فصل اول: معرفی دی سولفید تنگستن..... ۱
- شکل ۱-۱: به ترتیب از چپ به راست تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوساختارهای (صفر ، یک و دو بعدی) ۳
- شکل ۲-۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از انواع مختلفی از مواد نانو ساختار دوبعدی (الف)، نانو جزیره (ب)، نانوساختارهای شاخه دار (ج)، نانو صفحات (د)، نانو ورقها (ه)، نانو دیوارها (و)، نانو دیسکها [۳] ۵
- شکل ۳-۱: (الف) یک مولکول فولرین، نانو لوله کربنی و گرافیت به ترتیب از چپ به راست گرافن، تک صفحه گرافیتی به عنوان بلوک سازنده ساختارهای کربنی (ب) ساختار شبکه لانه زنبوری (ج) شکل ظاهری براق گرافن تیره [۳] ۷
- شکل ۴-۱: نمای ساختار بلوری و منطقه بریلوئن به ترتیب از راست به چپ، عرضی، از بالا و منطقه بریلوئن ترکیب WS_2 [۷] ۱۱
- شکل ۵-۱: ساختار لایه های WS_2 کره های بنفش بیانگر اتم تنگستن و کره های زرد بیانگر اتم گوگرد هستند [۱۶] ۱۲
- شکل ۶-۱: ساختار نوار محاسبه شده برای تک لایه و توده WS_2 [۲۰] ۱۳
- فصل دوم: مروری بر مقالات ۱۷
- شکل ۱-۲: الگوی XRD نمونه سنتز شده WS_2 [۲۵] ۱۹
- شکل ۲-۲: تصویر XRD نمونه MOS_2 [۲۵] ۱۹

شکل ۲-۳: (الف) تصویر TEM نمونه سنتز شده WS_2 (ب) تصویر SEM نمونه سنتز شده

شکل ۲-۲۵: MOS_2 [۲۵]..... ۲۰

شکل ۲-۴: طرح واره دستگاه MOCVD..... ۲۱

شکل ۲-۵: الگوی XRD لایه‌های نازک لایه نشانی شده در دماهای زیرلایه مختلف [۲۶]..... ۲۲

شکل ۲-۶: تصاویر SEM سنتز شده با روش MOCVD بازمانها و ضخامتهای متفاوت [۲۶]..... ۲۳

شکل ۲-۷: طرح واره‌ای از فرآیند CVD برای رشد نانوساختارها WS_2 [۲۷]..... ۲۴

شکل ۲-۸: تصاویر SEM، EDX، AFM و رامان نانو صفحات WS_2 [۲۷]..... ۲۵

شکل ۲-۹: تصاویر اپتیکی نانو صفحات WS_2 [۲۷]..... ۲۶

شکل ۲-۱۰: تصاویر XRD (الف) نمونه (ا)، (ب) نمونه (ب)، (ج) نمونه (ج) و (د) نمونه (د) [۳۰]..... ۲۸

شکل ۲-۱۱: تصاویر SEM (الف) نمونه (ا)، (ب) نمونه (ب)، (ج) نمونه (ج) و (د) نمونه (د) [۳۰]..... ۲۸

شکل ۲-۱۲: طرح واره از فرآیند شکل‌دهی نمونه WS_2 با مورفولوژی‌های مختلف [۳۰]..... ۳۰

فصل سوم : معرفی برخی از روشهای سنتز و دستگاههای مشخصه یابی..... ۳۱

شکل ۳-۱: تصویر دستگاه لایه نشانی ترکیبی اسپاترینگ و تبخیر حرارتی DST2-T مورد استفاده

در این پایان‌نامه..... ۳۶

شکل ۳-۲: تصویر دستگاه کندوپاش رومیزی مدل DSR1 مورد استفاده در این پایان‌نامه..... ۳۶

شکل ۳-۳: (الف) اتوکلاو (ب) کوره مورد استفاده در پایان‌نامه..... ۳۹

شکل ۳-۴: (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد استفاده در این

پایان‌نامه (ب) طرح واره اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۴۷]..... ۴۱

شکل ۳-۵: طرح واره ای از الگوی پراش پرتو X..... ۴۳

شکل ۳-۶: (A) دستگاه XRD مدل BRUKER-AXS ۴۴

شکل ۳-۷: دستگاه اسپکتروفوتومتر (SHIMADZU (UV-1800 استفاده شده در این پایان

نامه ۴۵

شکل ۳-۸: مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس‌های کپه‌ای و نانو ناشی از اثر

محدودیت کوانتومی [۲۱] ۴۷

شکل ۳-۹: تصویر طرح واره (A) تراز دهنده E_D (B) تراز پذیرنده E_A ۴۸

شکل ۳-۱۰: طرح واره دنباله نواری در جامدات آمورف ۴۸

شکل ۳-۱۱: پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول‌های موجود در ماده [۵۸] ۴۹

فصل چهارم: تحلیل و تفسیر نتایج تجربی سنتز نانو ساختارهای دی‌سولفید

تنگستن ۵۳

شکل ۴-۱: طرح واره مواد اولیه جهت سنتز WS_2 ۵۵

شکل ۴-۲: الگوهای XRD نمونه‌های WS_2 سنتز شده H_3, H_2, H_1 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰

، ۰/۱۸ ، ۰/۲۴ G سورفکتانت CTAB در محلول اولیه ۵۷

شکل ۴-۳: طیف پراش EDAX نمونه‌های H_3, H_2, H_1 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰ ، ۰/۱۸ ، G

۰/۲۴ سورفکتانت CTAB در محلول اولیه ۵۹

شکل ۴-۴: طیف رامان نمونه‌های H_3, H_2, H_1 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰ ، ۰/۱۸ ، ۰/۲۴ G

سورفکتانت CTAB در محلول اولیه ۶۱

شکل ۴-۵: تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه‌های H_3, H_2, H_1 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰ ،

، ۰/۱۸ ، ۰/۲۴ G سورفکتانت CTAB در محلول اولیه ۶۲

- شکل ۴-۶: نمودارهای جذب، عبور و گاف نواری برای نمونه‌های H_1 , H_2 , H_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ G سورفکتانت CTAB در محلول اولیه..... ۶۴
- شکل ۴-۷: الگوی XRD نمونه‌های L_1 , L_2 , L_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ G سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه..... ۶۶
- شکل ۴-۸: طیف پراش EDAX برای نمونه‌های L_1 , L_2 , L_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ G سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه..... ۶۸
- شکل ۴-۹: تصاویر SEM نمونه‌های L_1 , L_2 , L_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ G سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه..... ۷۰
- شکل ۴-۱۰: طیف جذب و گاف نواری نمونه‌های L_1 , L_2 , L_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ G سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه..... ۷۱
- شکل ۴-۱۱: الگوی XRD نمونه S_1 سنتز شده با کندوپاش..... ۷۵
- شکل ۴-۱۲: تصویر SEM نمونه سنتز شده با کندوپاش S_1 ۷۵
- شکل ۴-۱۳: نمودارهای جذب، عبور و گاف نواری نمونه S_1 سنتز شده با کندوپاش RF..... ۷۶
- شکل ۴-۱۴: طیف رامان نمونه S_1 سنتز شده با کندوپاش..... ۷۷
- شکل ۴-۱۵: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده با کندوپاش P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 ۸۰
- شکل ۴-۱۶: نمودارهای جذب، عبور و گاف نواری برای نمونه‌های P_1 , P_2 , P_3 , P_4 و P_5 سنتز شده با کندوپاش RF..... ۸۱
- شکل ۴-۱۷: نمودار طیف رامان برای نمونه‌های P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 سنتز شده با کندوپاش RF..... ۸۳
- فصل پنجم: نتایج و پیشنهادات..... ۸۵

فهرست جداول

- جدول (۱-۱): برخی از ویژگی‌های تنگستن و سولفور ۱۰
- جدول (۱-۲): نمونه‌ها با نامگذاری و مشخصات آنها ۲۷
- جدول (۱-۴): مقادیر پارامترهای نمونه‌های H_1 ، H_2 ، H_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸،
، G_{24} ۰/۲۴ سورفکتانت CTAB در محلول اولیه ۵۶
- جدول (۲-۴): داده‌های خروجی از آنالیز XRD اندازه دانه، کرنش و چگالی در رفتگی نمونه‌های
 H_1 ، H_2 ، H_3 ۵۸
- جدول (۳-۴): مقادیر پارامترهای نمونه‌های سنتز شده L_1 ، L_2 ، L_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰،
، G_{24} ۰/۲۴، G_{18} ۰/۱۸ سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه ۶۵
- جدول (۴-۴): داده‌های خروجی از آنالیز XRD اندازه دانه، کرنش و چگالی در رفتگی نمونه‌های
 L_1 ، L_2 ، L_3 ۶۷
- جدول (۵-۴): پارامترهای اسپاترینگ نمونه S_1 سنتز شده ۷۴
- جدول (۶-۴): پارامترهای اسپاترینگ نمونه‌های P_1 ، P_2 ، P_3 ، P_4 و P_5 سنتز شده
..... ۷۸

فصل اول: معرفی دی سولفید تگستن

۱-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه‌ی سامانه‌های نانو ساختار انجام شده است، بخصوص با کوچک‌تر شدن اجزای تشکیل‌دهنده‌ی قطعات الکترونیکی، بررسی نانو ساختارها اهمیت زیادی در زمینه‌ی علوم و صنعت پیدا کرده است. خواص فیزیکی این نانو ساختارها، به‌ویژه خواص ساختاری، نوری، سطحی، الکترونی و نوری آن‌ها، به رفتار فیزیکی و شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. از این‌رو، محاسبه حالت‌های فیزیکی و شیمیایی الکترونی مواد و تعیین ساختار نواری انرژی در آن‌ها از مهم‌ترین مباحث پژوهشی نظری و تجربی در علوم فیزیک و شیمی است. لذا این پایان‌نامه به بررسی ویژگی‌های ساختاری، نوری و سطحی ترکیب تنگستن دی‌سولفید می‌پردازد. تنگستن دی‌سولفید یک ترکیب دوتایی از عنصرهای تنگستن گروه (VIB) و گوگرد گروه (VIA) است. این ترکیب دارای ساختار شش‌گوشی است. ترکیب WS_2 به دلیل داشتن ساختار بلوری لایه‌ای و در نتیجه کاربردش در صنعت دارای اهمیت فراوان است. از مهم‌ترین کاربردهای WS_2 استفاده در باتری‌های قابل شارژ لیتیومی است. همچنین از آن به عنوان ماده‌ی فعال در فوتونیک، الکترونیک و حسگرهای گازی استفاده می‌شود. از دیگر کاربردهای آن به عنوان روان‌کننده‌ی جامد است. این ترکیب یک روان‌کننده‌ی بسیار عالی با ضریب اصطکاک ناچیز است. به دلیل اهمیت کاربردی این ترکیب در این تحقیق برآنیم به مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی ساختاری آن بپردازیم.

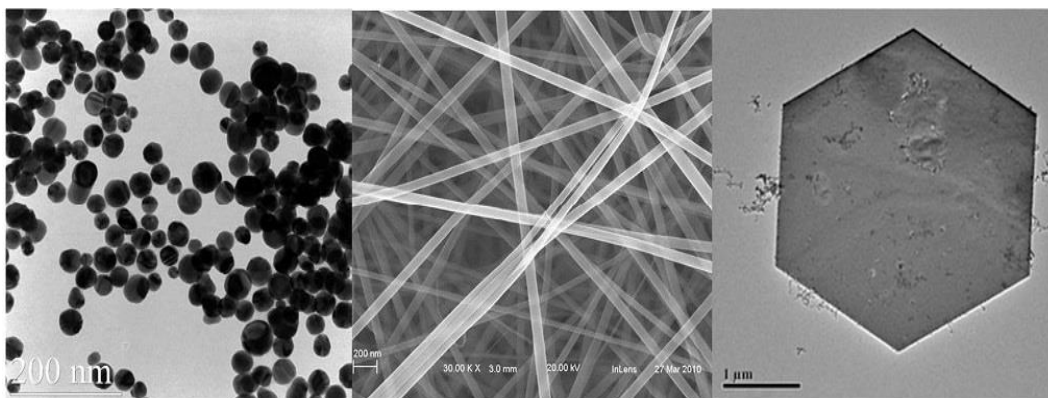
۱-۲- فناوری نانو

در سال‌های اخیر، نانوفناوری به یکی از مهم‌ترین و مهیج‌ترین زمینه‌های پیشرو در علم فیزیک، شیمی، مهندسی و زیست‌شناسی تبدیل شده است و نویدبخش آن است که در آینده‌ای نزدیک موفقیت‌های زیادی پیش روی ما قرار گیرد؛ به‌طوری‌که در گستره‌ی وسیعی از کاربردها جهت‌گیری پیشرفت‌های فنی را تغییر خواهد داد. پیشوند نانو در عبارت نانو فناوری به معنای یک میلیاردم (10^{-9}) است. نانو فناوری با ساختارهای مختلف ماده که دارای ابعادی از مرتبه یک میلیاردم متر هستند،

سروکار دارد. وقتی اندازه یا ابعاد ماده از یک اندازه بزرگ یا ماکروسکوپیک (مثلاً یک متر) به اندازه خیلی کوچک (مثلاً یک میکرون) کاهش می‌یابد. در ابتدا خواص ماده بی‌تغییر می‌ماند، سپس تغییرات کوچکی آغاز می‌شود در نهایت وقتی اندازه به کمتر از 100 nm می‌رسد تغییرات چشمگیری در خواص ماده به وقوع می‌پیوندد. اگر یک بعد تا محدوده نانومتری 100 nm کوچک شود و ابعاد دیگر بزرگ باقی بمانند ساختار حاصل چاه کوانتومی؛ و اگر دو بعد تا این حد کوچک شود و بعد دیگر بزرگ بماند ساختار حاصل سیم کوانتومی؛ و سرانجام هنگامی که سه بعد به محدود نانومتری برسد یک نقطه کوانتومی خواهیم داشت [۱].

۱-۳- نانو مواد دوبعدی

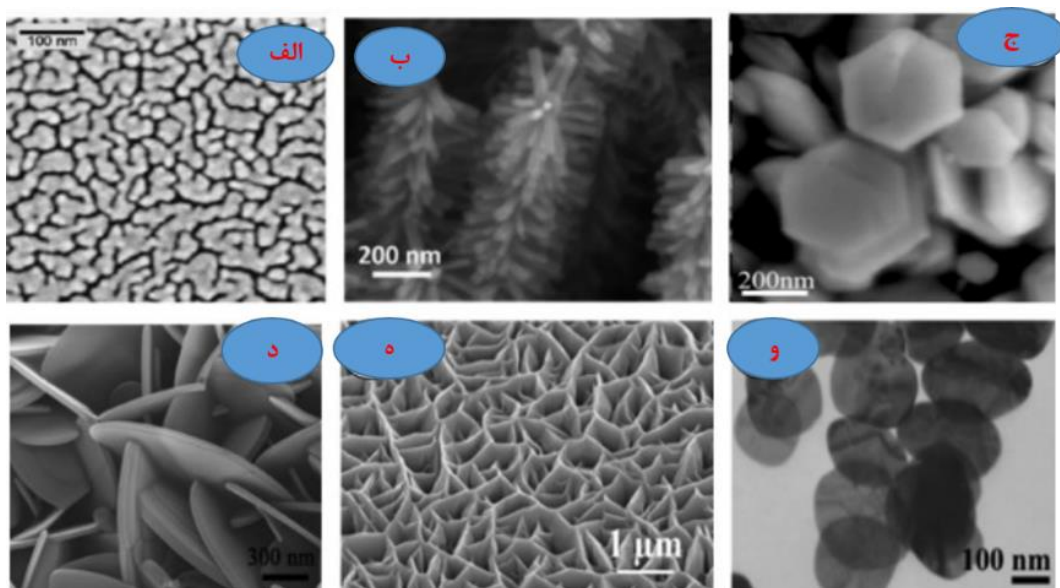
نانومواد بر اساس تعداد ابعادی که نانو ساختارها در محدوده نانومتری قرار می‌گیرند طبقه‌بندی می‌شوند. برای مشخص شدن این مطلب در شکل ۱-۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی تعدادی از نانو ساختارها نشان داده شده است. این سه نوع ساختار هم از جهت سنتز و هم از جهت خواص کاربردها تفاوت اساسی باهم دارند به‌طور کلی خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی، سطحی، الکترونیکی، اپتیکی و... این ساختارها با یکدیگر تفاوت‌های اساسی دارند. و کاربردهایشان نیز متفاوت است. لایه‌های نازک، شاخه‌ای از فیزیک حالت جامد و در دسته‌بندی ساختارهای نانویی است که در سال‌های اخیر گسترش زیادی پیدا کرده است.



شکل ۱-۱: به ترتیب از چپ به راست تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختارهای (صفر، یک و دو بعدی)

خواص نانویی ساختارها بسیار متفاوت‌تر از حالت کپه‌ای آن‌هاست؛ برای اینکه در یک نمونه سه‌بعدی هر یک از ذرات همواره تحت تأثیر نیروهایی هستند که از تمام جهات به آن‌ها وارد می‌شود. در صورتی که در لایه‌نازک این‌چنین نیست و حالت‌های انرژی متفاوت از حالت حجمی است در ۹۰ سال گذشته لایه‌های نازک اهمیت فراوانی پیدا کرده‌اند. و ویژگی‌های آن‌ها باعث شده است که این سیستم‌ها در زمینه اپتیک، الکترونیک، اپتو الکترونیک، مغناطیس، میکرو الکترونیک، ابررسانایی، نیم‌رساناها و... کاربردهای فراوانی داشته باشد [۲].

پس از نقاط کوانتومی، نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها، مواد دوبعدی در حالت ورقه‌ای با ضخامتی در حدود فاصله چند اتمی، بخش بزرگی از مواد در مقیاس نانو را در برمی‌گیرند. این مواد در حالت کپه‌ای خود لایه‌های روی هم چیده شده‌ای را تشکیل می‌دهند که بین صفحات اتمی پیوندی از نوع برهم‌کنش ضعیف و اندروالسی وجود دارد. از این‌رو تک لایه‌ها با ضخامتی در مقیاس اتمی از چنین ساختارهایی قابل استخراج است. بهترین نمونه آن گرافیت است که از تعداد زیادی تک لایه‌های گرافیتی تشکیل شده است. ویژگی‌های جالب مواد دو بعدی فقط به خاطر درک سازوکار رشد نیست، بلکه برای گسترش دادن کاربردهای نوآورانه در کاتالیزورهای نوری، حسگرها، نانو راکتورها، است. نانو ساختارهای مهم، مانند ساختار جزیره‌ای یا پیوندگاه‌ها، نانو صفحات، نانو ریسک‌ها، ساختارهای شاخه‌دار، نانو منشورها، نانو ورق‌ها، و نانو دیوارها هستند، که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۳].



شکل ۱-۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از انواع مختلفی از مواد نانو ساختار دوبعدی (الف)، نانوجزیره (ب)، نانو ساختارهای شاخه‌دار (ج)، نانو صفحات (د)، نانو ورق‌ها (ه)، نانو دیوارها (و)، نانو دیسک‌ها [۳]

۱-۳-۱- مواد چندلایه و اندروالسی

این مواد از معروف‌ترین ساختارهای دوبعدی چندلایه‌ای است که می‌توان لایه‌های دوبعدی پایدار با ساختار بلوری از آن‌ها تهیه کرد. نوع پیوند اتم‌ها در یک تک لایه، پیوندی است که در بین اتم‌های همسایه برقرار است. در نتیجه اتم‌ها در صفحه به یکدیگر مقیدند و هر لایه با لایه بالاتر و پایین‌تر خودش با پیوند ضعیف و اندروالسی متصل می‌شود. با وجود انرژی ضعیف پیوندهای و اندروالسی می‌توان به راحتی لایه را از یکدیگر جدا کرد. از معروف‌ترین مواد لایه‌ای و اندروالسی گرافین^۱ است. در اواخر سال ۲۰۰۴ میلادی پژوهشگران دانشگاه منچستر و مرکز الکترونیک چرنوگلوکا^۲ در روسیه روشی برای جداسازی صفحات گرافینی از گرافیت با استفاده از یک نوار چسب معمولی پیدا کردند. این پژوهشگران توانستند ویژگی‌های الکترونی گرافین را اندازه‌گیری کنند و ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها را به صورت تجربی

1 Graphene

2 Chernogluca

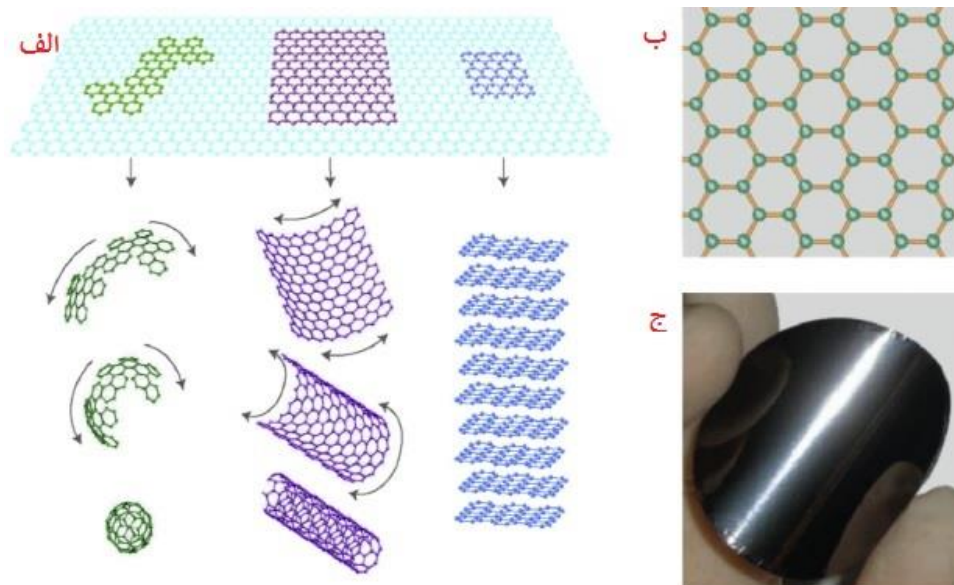
نشان دهند [۴]. دسته دیگری از خانواده سیستمهای دوبعدی، فلزات واسطه کالکوژنایدی^۱ می باشند که توسط عناصر واسطه دی کالکوژنایدی ساخته شده اند و دارای ترکیب شیمیایی MX_2 می باشند. M نشان دهنده عنصر واسطه فلز و X نشان دهنده عناصر دی کالکوژناید است. در بخش های بعد به معرفی یکی از مواد این گروه یعنی ساختار دی سولفید تنگستن پرداخته خواهد شد.

۱-۳-۲- نانو مواد با لایه های یونی

در این مواد، معمولاً یون های آنیون و کاتیون مانند پتاسیم، کلسیم و اکسیژن وجود دارد. با قرار دادن این مواد در یک محلول اسیدی می توان آن ها را به صورت لایه لایه از یکدیگر جدا کرد. ترکیب های یونی مثل سدیم سولفات پتاسیم و آمونیوم نیترات وجود دارد که یون های سازنده آن ها از دو یا چند اتم یکسان یا متفاوت تشکیل شده است. این پوشش ها بسیار متراکم بوده و چگالی بالایی دارند و به عنوان پوشش های چند لایه با دانسیته بالا نیز شناخته می شوند. استفاده از این نوع پوشش ها روی قطعات صنعتی باعث بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی آن ها و همچنین دوام قطعات شده است. از مهمترین پوشش های می توان به پوشش ها AlN/ZrN ، CrN/AlN و TiN/CrN اشاره کرد.

۱-۳-۳- نانو مواد لایه ای با استفاده از رشد لایه روی سطح

این مواد مطابق شکل ۱-۳ در آزمایشگاه با لایه نشانی بر روی یک بستر خاص تولید می شوند و معروف ترین آن ها "بور نیتريد" است که ساختاری شبه گرافن دارد با این تفاوت که اتم ها، یک درمیان بور و نیترات هستند. از ویژگی های مهم بور نیتريد می توان به ساختار لانه زنبوری، گاف بالا در حدود $5/97 eV$ ، عایق بودن و نداشتن پیوندهای آویزان اشاره کرد. این عامل ها بور نیتريد را به گزینه مناسبی به عنوان زیر لایه تبدیل می کند [۳، ۵].



شکل ۱-۳: (الف) یک مولکول فولرین، نانو لوله کربنی و گرافیت به ترتیب از چپ به راست. گرافن، تک صفحه گرافیتی به عنوان بلوک سازنده ساختارهای کربنی (ب) ساختار شبکه لانه زنبوری (ج) شکل ظاهری براق گرافن تیره [۳]

۱-۳-۴- نانو مواد دوبعدی مصنوعی

در محیط آزمایشگاه می توان اتمها را با شکل های دلخواه در جایگاههای مختلف قرار داد، بنابراین ساخت شبکه دوبعدی مصنوعی مورد توجه قرار گرفته است. فیزیک این روش نیز بسیار جالب است. به عنوان مثال اگر برهم کنشها با استفاده از مدل هوپر^۱ که یک روش شیمیایی برای سنتز نانو ساختار دوبعدی است، ساخته شود؛ می توان برهم کنشهای کولنی بین ذرات را به برهم کنشهای دوقطبی - دوقطبی تبدیل کرد که برهم کنشها فوق العاده قوی می شوند، فاصله شبکه ای افزایش می یابد و اشکال مختلفی از جمله شبکه لانه زنبوری، مربعی، مثلثی و غیره پدید می آید.

۱-۴- معرفی ترکیبات کالکوژنی

عناصر گروه VIA جدول تناوبی به جزء اکسیژن را عناصر کالکوژنی نامند. هر ترکیبی که شامل حداقل یکی از عناصر گروه ۶ یعنی VIA جدول تناوبی و یک عنصر فلزی کاتیون دار باشد، ترکیبات

/ Huber

کالکوژنی می‌باشند. از جمله ترکیبات نیم‌رسانای کالکوژنی می‌توان به ZnS , $SnSe_2$, MOS_2 , WS_2 ، CdS_2 ، WSe_2 اشاره نمود.

تک‌لایه‌های دی‌کالکوژنی فلزات واسطه^۱ (TMDs)، طیف گسترده‌ای از خواص واحد الکتریکی، نوری و گرمایی را ایجاد می‌کند، که در نمونه‌های کپه‌ای آن‌ها وجود ندارد. دی‌سولفید تنگستن از مهم‌ترین نمونه مطالعاتی TMD است، پایداری شیمیایی و انعطاف‌پذیری مکانیکی خوبی از خود نشان می‌دهد که خاصیت نیم‌رسانایی ذاتی آن جریان روشن/خاموش بالایی در ترانزیستورها از نوع TMDs تک‌لایه (WS_2 ، MOS_2 ، $MOSe_2$ ، WSe_2) با یک گاف نواری مستقیم ایجاد می‌کند. TMD دوبعدی، ضمن برخورداری از خواص مکانیکی خوب و تحرک بالای حامل‌ها کاندیدای مناسبی برای لایه‌های انعطاف‌پذیر محافظت‌کننده به شمار می‌رود؛ مواد TMDs مانند WS_2 ، WSe_2 و MOS_2 دارای چنین خواصی هستند [۶].

۱-۵- دی‌سولفید تنگستن WS_2

دی‌سولفید تنگستن یک ترکیب دوتایی از عنصرهای تنگستن (گروه VIB) و گوگرد (گروه VIA) است. این ترکیب یک نیم‌رسانا است [۷]. TMDها موادی با لایه‌های معدنی هستند که این لایه‌ها با نیروی واندروالسی ضعیف یکدیگر را نگه می‌دارند و با فرمول شیمیایی MX_2 ($M=Mo, W, Nb, Re$) (X=S, Se) نشان داده می‌شوند [۸]. از این میان، ترکیبات MOS_2 و WS_2 به دلیل کاربردهای زیادی که در صنعت دارند مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. WS_2 یک جامد لایه‌ای مشکلی-خاکستری-نقره‌ای است. چگالی و جرم مولکولی این ترکیب به ترتیب برابر 7500 Kg/m^3 و g/mol است. این ترکیب یک ماده بی‌اثر و غیر سمی است و نقطه ذوب آن برابر $1250^\circ C$ می‌باشد [۹]. ساختار لایه‌ای ترکیب WS_2 دارای کاربردهای فراوانی از قبیل روان‌کننده جامد، استفاده در باتری‌های قابل شارژ لیتیومی، LEDها، حسگرهای گازی، سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای تابشی

است؛ که به دلیل اهمیت آن، تحقیقاتی نیز بر حالت تک لایه و نانوی این ترکیب نیز انجام شده است. لذا قبل از بررسی ویژگی‌های WS_2 ، معرفی و ویژگی‌های عناصر تشکیل دهنده آن مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۱-۵-۱- معرفی و بررسی ویژگی‌های سولفور

گوگرد یا سولفور با نماد شیمیایی S نام عنصری است که در جدول تناوبی با عدد اتمی ۳۶ جای گرفته است. گوگرد یک نافلز است که بیشتر به شکل بلورهای زرد رنگ موجود در کانی‌های سولفید و سولفات شناخته شده است. جرم اتمی این عنصر برابر $32/065 \text{ g.mol}^{-1}$ است. طبق مقیاس پائولینگ الکترونگاتیوی گوگرد ۲/۵۸ است. گوگرد در آب حل نمی‌شود ولی در دی‌سولفید کربن حل می‌شود. حالت‌های معمول اکسیداسیون این عنصر -2 ، $+2$ ، $+4$ و $+6$ است که -2 و $+4$ کاهنده‌اند و تمایل رسیدن به $+6$ که پایدارتر است را دارند. گوگرد بلوری به صورت حلقه گوگردی S_8 نشان داده می‌شود. این عنصر همچنین خواص نوری و الکتریکی غیرمعمول دارد. آنالیز پرتو ایکس نشان می‌دهد که گونه غیر متبلور و بی‌نظم ممکن است که ۸ اتم در هر ساختار پیچشی ستاره مانند داشته باشد. گوگرد می‌تواند به دو حالت بلورکی راست‌گوشی (گوگرد هشت وجهی) یا بلور تک‌میلی به دست آید که اولی در دماهای معمولی پایدارتر می‌باشد.

۱-۵-۲- معرفی عنصر تنگستن

تنگستن یک عنصر شیمیایی در گروه ۶ جدول تناوبی است. دارای نماد W و عدد اتمی ۷۴ است. جرم اتمی تنگستن برابر $183/84 \text{ g.mol}^{-1}$ و طبق مقیاس پائولینگ الکترونگاتیوی آن ۲/۳۶ است. رایج‌ترین عدد اکسایش تنگستن $+6$ است؛ اما تنگستن حالت اکسیداسیون از -2 تا $+6$ را بروز می‌دهد. تنگستن در هوای آزاد تا دمای 350°C پایدار است. اما در دماهای بالاتر از 400°C شروع به اکسید شدن می‌کند. تنگستن دارای بالاترین نقطه ذوب (3422°C)، دارای خواص مکانیکی خوب در دمای بالا، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین و سختی مناسب در بین فلزات است.

تقریباً نیمی از تولید تنگستن برای تولید مواد سخت مصرف می‌شود؛ کمتر از ۱۰ درصد در سایر ترکیبات شیمیایی استفاده می‌شود. آلیاژهای تنگستن در گلوله‌های توپ، نارنجک، موشک و نیز برای ساخت گلوله‌های انفجاری فراصوت بکار می‌رود. چون تنگستن استحکام خود را در دماهای بالا حفظ می‌کند و دارای نقطه ذوب بالاست، در مواردی که درجه حرارت بالایی دارند، از قبیل لامپ، لامپ اشعه کاتد، و رشته‌های درون لوله خلأ، المنت حرارتی، و نازل موتور موشک‌ها، پروژه‌های هوا - فضا و دمای بالا مانند برق، حرارت، و برنامه‌های کاربردی جوشکاری، به ویژه جوشکاری آرگون کاربرد دارد. در جدول ۱-۱ برخی از ویژگی‌های تنگستن و سولفور بیان شده است.

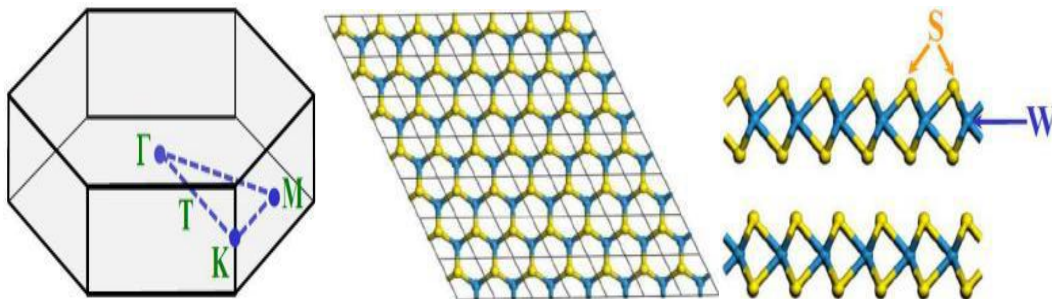
جدول (۱-۱): برخی از ویژگی‌های تنگستن و سولفور [۹]

ویژگی‌ها	سولفور	تنگستن
گروه	۱۶	۶
دمای ذوب k	۳۸۸/۳۶	۳۶۹۵
نقطه جوش k	۷۱۷/۸۷	۵۸۲۸
الکترونگاتیویته	۲/۵۸	۲/۳۶
الکترون دوستی	۲۰۰	۷۸/۶
ظرفیت	۶	۶
انرژی یونش kJ/mol	۹۹۹/۶	۷۷۰
شعاع اتمی	۸۸	۱۹۳

۱-۶- ویژگی‌های ساختاری ترکیب دی‌سولفید تنگستن

دی‌سولفید تنگستن دارای ساختار شش‌گوشی با گروه فضایی $P6_3/mmc$ است [۱۰]. در این ساختار، هر لایه تنگستن، در بین دولایه کالکوزن محدود شده است. تناسب کلی لایه‌ها در این ساختار به صورت سه‌گوشی است. در یک صفحه ساختار سه‌گوشی، پیوندهای کووالانسی قوی بین فلز و اتم‌های

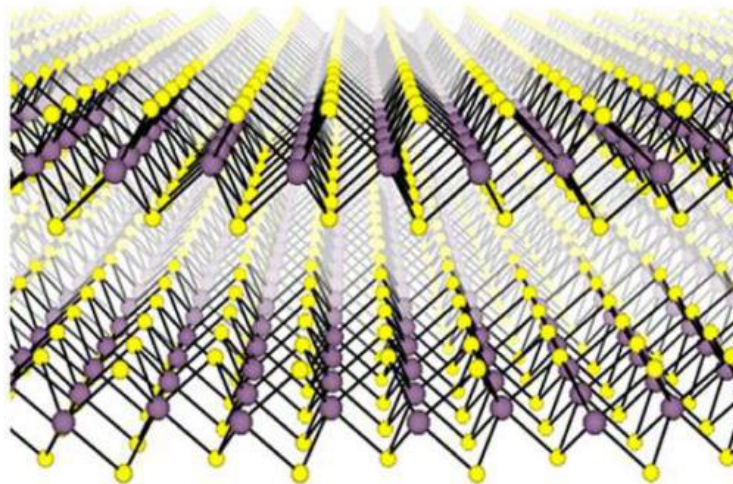
کالکوزن (پیوند ضعیف و اندروالسی در بین لایه‌هایشان است) وجود دارد. در این ساختار فلزات دوکالکوزنی به دلیل ساختار شبه گرافنی با پیوند داخلی بین لایه‌ای به لغزش صفحه‌ها کمک می‌کنند. به خصوص هنگامی که جهت لغزش با صفحات فلزات، موازی باشد [۱۱]. این ترکیب از صفحات S-W تشکیل شده که بر روی هم قرار گرفته‌اند و صفحات مجاور با نیروی ضعیف و اندروالسی باهم اندرکنش می‌کنند. این صفحات به گونه‌ای هستند که هر صفحه شامل سه لایه است، به این صورت که یک لایه W بین دو لایه S قرار گرفته است. ثابت‌های شبکه این ترکیب که به صورت تجربی به دست آمده‌اند برابر با $a = 3/154 \text{ \AA}$ و $c = 12/362 \text{ \AA}$ می‌باشند [۱۲]. مختصات مربوط به هر یک از اتم‌های تنگستن و گوگرد در این ساختار به صورت $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ و $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ است [۱۳]. بردارهای بسیط در این ساختار $a_1 = (a, 0, 0)$ ، $a_2 = (-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0)$ و $a_3 = (0, 0, c)$ می‌باشد. حجم سلول بسیط در ساختار شش‌گوشی برابر $\frac{\sqrt{3}}{2} a_2 c$ است. در شکل ۴-۱ ساختار بلوری و منطقه بریلوئن این ترکیب نشان داده شده است [۱۴، ۱۰].



شکل ۴-۱: نمای ساختار بلوری و منطقه بریلوئن به ترتیب از راست به چپ، عرضی، از بالا و منطقه بریلوئن ترکیب WS_2 [۷]

در سال ۱۹۹۲ میلادی تنه^۱ و همکارانش برای اولین بار دریافتند که تنگستن دی‌سولفید دارای ساختاری لایه‌لایه به نام فولر^۲ است [۱۵]. در شکل ۵-۱ لایه‌های انباشته شده بر روی هم WS_2 نشان داده شده است.

1 Tenne
2 Fuller



شکل ۱-۵: ساختار لایه‌های WS_2 کره‌های بنفش بیانگر اتم تنگستن و کره‌های زرد بیانگر اتم گوگرد هستند [۱۶]

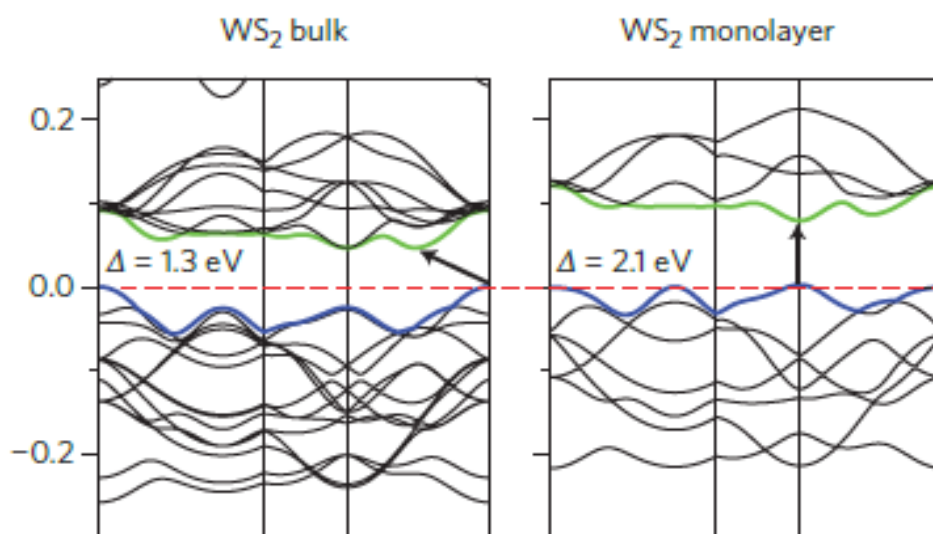
لایه‌های انباشته‌شده بر روی هم در این ساختار به‌گونه‌ای هستند که اتم‌های تنگستن در امتداد محور انباشتگی، با یک دوره تناوب بعد از اتم‌های گوگرد قرار گرفته‌اند، که این موجب می‌شود لایه به‌طور کامل از حالت مسطح خارج شود و شکلی زیگزاگ به خود بگیرد. داده‌های مربوط به پراش الکترون نشان می‌دهد که اتم‌های فلز در این ساختار با فاصله کوتاه W-W برابر 2.74 \AA قرار گرفته‌اند [۱۶]. محاسبات اصول اولیه نیز نشان می‌دهد لبه‌های زیگزاگی غنی از سولفور هستند و پاسخ نوری تولید می‌کنند. این منابع نوری در مقیاس نانو می‌تواند کاربردهای متنوعی با خاصیت انعطاف‌پذیری، شفاف بودن و انرژی پایین در دستگاه‌های الکترونیکی داشته باشد. در کاربردهای مختلف به رفتارهای متفاوتی از این مواد نیاز است؛ به همین دلیل تک‌لایه، چندلایه و نانولوله‌های این ترکیب ساخته شده‌اند [۱۷].

[۱۸]

۱-۶-۱- خواص الکترونی ترکیب دی‌سولفید تنگستن

این سؤال اساسی که یک ماده رساناست یا خیر از اهمیت اساسی برخوردار است، زیرا وجود یک گاف انرژی بنیادی خواص ماده را به‌طور عمیقی تحت تأثیر قرار خواهد داد. در واقع اندازه گاف نواری

بیانگر رسانایی الکتریکی ماده و معیار دسته‌بندی مواد به گروه‌های رسانا، نیم‌رسانا و عایق است. اخیراً دی‌سولفید تنگستن، به دلیل خواص الکتریکی و اپتیکی خود مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. WS_2 در حالت کپه‌ای یک نیم‌رسانای نوع n را با نوار انرژی غیرمستقیم 1.3 eV و لایه‌نازک آن دارای گاف انرژی 2.1 eV می‌باشد که می‌تواند در دستگاه‌های کلیدزنی کم‌توان مفید باشد [۱۲، ۱۹]. شکل ۱-۶ ساختار نواری محاسبه شده بر اساس گاف انرژی را برای WS_2 حجیم و تک‌لایه نشان می‌دهد [۲۰].



شکل ۱-۶: ساختار نواری محاسبه شده برای تک‌لایه و توده WS_2 [۲۰]

همچنین WS_2 دارای یک جذب بالاتر از 10^5 cm^{-1} می‌باشد که شرط لازم برای لایه‌نازک سلول‌های خورشیدی است، مشخص می‌کند که WS_2 یک نیم‌رساناست. رسم ساختار نواری WS_2 پدیده نوارهای تودرتو را در نواحی وسیعی از منطقه بریلوئن نشان می‌دهد که این قابلیت ساختار نواری منجر به پاسخ نوری بزرگ و قله‌هایی در رسانندگی نوری می‌شود [۱۹، ۲۱]. یکی دیگر از خواص الکترونی، چگالی حالت‌هاست. چگالی حالت‌های الکترون در یک بار برابر با تعداد حالت‌های الکترون در یک بازه معین انرژی است. این تابع در فرآیندهای الکترونی به ویژه در پدیده‌های تراپردی بسیار مهم است.

۱-۷-کاربردهای مختلف دی سولفید تنگستن

لایه‌های فلزات انتقالی کالکوژن نیم‌رسانا با فرمول MX_2 توانایی زیادی برای کاربردهای بالقوه‌شان در روان‌سازی جامد، سلول‌های خورشیدی و ترانزیستورهای اثر میدانی دارند. همچنین دی سولفید تنگستن یک ماده فوتورسانا است که می‌تواند برای کاربردهای فوتو ولتائی و کاتالیز نوری استفاده شود [۲۲، ۲۳].

۱-۷-۱- روان‌سازهای جامد دی سولفید تنگستن

روان‌سازهای جامد بر پایه فناوری نانو به‌طور مستقیم یا به‌صورت افزودن به روان‌سازهای مایع، استفاده می‌شوند. روان‌سازهای جامد ترکیبات معدنی لایه‌ای، مانند دی سولفید تنگستن می‌باشند که می‌توانند به شکل فولرین درآیند. روان‌سازها اصطکاک و فرسودگی بین تمامی سطوح را کاهش می‌دهند. روان‌سازهای جامد در شرایط دما، فشار بالا، محیط‌های رادیواکتیو و فعال شیمیایی به‌خوبی عمل می‌کنند و به صورت پودر خشک، پوشش یا افزودنی به روان‌ساز مایع، مورد استفاده قرار می‌گیرند. زمانی که از این مواد در روغن یا گریس روان‌کننده استفاده می‌شود، کاهش شدیدی در اصطکاک و مقاومت سایشی سطوح لغزنده مشاهده می‌شود. مهم‌ترین مزایای استفاده از نانو ذرات دی سولفید تنگستن را می‌توان کاهش اصطکاک در فرآیند نورد^۱ و استفاده از این ذرات به‌عنوان جداساز^۲ که سبب برطرف نمودن تماس سطحی بین دو فلز می‌گردد برشمرد. فلزات لایه دار مانند گرافیت، MOS_2 و WS_2 در روان‌سازهای جامد به‌عنوان افزودنی در روان‌سازهای مایع استفاده می‌شوند.

ویژگیهای WS_2 به‌عنوان یک روان‌ساز جامد عبارتند از:

✓ این ترکیب یک روان‌کننده بسیار عالی با ضریب اصطکاک ناچیز $0.03/0.1$ است که بسیار مقاوم در برابر دماهای بالا، فشار و اشعه زیاد است.

✓ این روان‌کننده در دماهای بالا تا دمای $800^{\circ}C$ قابل استفاده است. درحالی که دیگر روان

1 Spacer
2 Rolling

کننده‌ها در چنین شرایطی از بین می‌روند. در محدوده دماهای پایین نیز تا دمای 190°C - قابل کاربرد است در صورتی که دیگر روان کننده‌ها در چنین شرایطی متبلور شده و یخ می‌بندند. ✓ این ترکیب در خلأ کامل مثل فضا کاربرد دارد در صورتی که دیگر روان کننده‌ها در چنین شرایطی فرار هستند.

✓ WS_2 تحت فشار بالا نیز دارای کاربرد است و به دلیل داشتن لایه‌های تودرتو و تجدید شدن متوالی موجب روانکاری مطلوب و کاهش هزینه در صنعت می‌شود این روان کننده در صنایع نظامی، هوافضا، خودروسازی و غیره استفاده می‌شود [۲۴].

۱-۷-۲- باطری‌های قابل شارژ لیتیومی

یکی دیگر از کاربردهای WS_2 استفاده از آن به‌عنوان کاتد در باتری حالت جامد قابل شارژ لیتیومی است [۳۶]. بر اثر واکنش‌های شیمیایی اکسید و احیا مولد جریان الکتریسیته هستند. هر پیل ولتایی از دو الکتروود تشکیل شده است که بین آن‌ها با الکتروولیت پر می‌شود. الکتروولیت محلولی رسانا شامل یون‌ها است. معمولاً ترکیبات الکتروفعال درون الکتروولیت حل می‌شوند که می‌توانند با الکتروودها واکنش شیمیایی بدهند و انرژی شیمیایی را با انتقال بار در سطح مشترک الکتروود-الکتروولیت به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. لیتیوم از طریق یک واکنش تبدیل که در آن دی‌سولفید تنگستن تجزیه می‌شود ذخیره می‌شود و سولفید لیتیوم به‌صورت یک سلول تخلیه می‌شود. این واکنش شامل انتقال حداقل دو الکتروود به ازای هر اتم تنگستن می‌شود. از این خاصیت در ابزارهای الکتریکی دیگر چون LED ها استفاده می‌شود.

۱-۷-۳- حسگر

در سال‌های اخیر مواد دوبعدی به خاطر محدوده وسیع ویژگی‌های نوری و الکتریکی که دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند درحالی که گرافیت یکی از موادی است که مورد مطالعه قرار گرفته است اما به دلیل نداشتن پهنای باند کنار گذاشته شده است و به جای آن استفاده از موادی چون

MOS₂ و WS₂ پیشنهاد می‌شود که هر دو دارای پهنای گاف قابل ملاحظه‌ای می‌باشند. این مواد به عنوان مواد فعال و حسگرهای گازی استفاده می‌شود [۲۲, ۲۳].

۱-۷-۴- سلول‌های خورشیدی

تغییر پهنای نوار از طریق ایجاد یک اتصال ناهمنام دو نیم‌رسانا یک روش خیلی مفید در علم نیم‌رساناهاست که در کاربردهای مهمی مانند سلول‌های خورشیدی، ابزارهای الکترونیکی و فوتونیک و آشکارسازهای تابش به کار می‌رود با افزایش تکنولوژی نیم‌رساناهای دوبعدی چون WS₂، MOS₂ و غیره پیشرفتهای اخیر در تهیه لایه‌های نازک، تکنیک لایه‌برداری و تغییر و دست‌کاری مواد دوبعدی این مواد بیش از گذشته مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند و در موارد زیادی که به برخی از آن‌ها اشاره شد، کاربرد دارند [۲۲, ۲۳].

۱-۸- جمع بندی

در این فصل مقدمه‌ای از علوم نانو فناوری بیان شد، سپس توضیح مختصری از طبقه‌بندی جامدات و نانو مواد دوبعدی بیان شد. این مواد دارای ابعاد مختلف (صفر، یک، دو) هستند و با توجه به اینکه در نانو فناوری نسبت سطح به حجم آنها بالا است؛ از این رو ویژگیها و خواص فیزیکی ساختار آنها تغییر قابل توجهی خواهند داشت. سپس در ادامه به تشریح دی‌کالکوژنایدها و نیم‌رساناها به خصوص ترکیب دی‌سولفید تنگستن و عناصر تشکیل دهنده و ویژگیهای آن پرداخته شد. وجود ویژگی‌های منحصر به فرد دی‌سولفید تنگستن، این ترکیب دارای کاربردهای صنعتی و تجاری فراوانی از جمله استفاده در روان‌کننده و باتریهای لیتیومی، حسگرها، سلولهای خورشیدی می‌باشد. از اینرو علاقه محققان و پژوهشگران زیادی به این ترکیب جلب شده است.

فصل دوم: مروری بر مقالات

۲-۱- مقدمه

روش های مختلفی برای سنتز نانوساختارها و انباشت لایه ها استفاده می شود که از این میان می توان به غوطه وری، سل-ژل، آبی-گرمایی، کندوپاش، اکسایش حرارتی، رسوب شیمیایی فاز بخار و اسپری نام برد. روش های سنتز و لایه نشانی بر ویژگی های فیزیکی از قبیل ساختار بلوری و ریخت شناسی سطحی ماده تأثیر بسزایی دارد. با تغییر در برخی پارامترهای ترمودینامیکی رشد می توان در ویژگی های لایه نازک تغییر ایجاد کرد. این فصل به مروری بر مقالات مشابه در این تحقیق اختصاص دارد؛ که به بررسی خواص ساختاری، نوری و سطحی دی سولفید تنگستن به روش آبی-گرمایی، روش انفجار الکتریکی، رسوب شیمیایی فاز بخار^۱ (CVD)، رسوب دهی شیمیایی بخار آلی فلزی^۲ (MOCVD) و با تغییر پارامترهای رشد و لایه نشانی پرداخته می شود.

۲-۲- بررسی خواص نانو پودر WS₂ تهیه شده به روش انفجار الکتریکی سیم

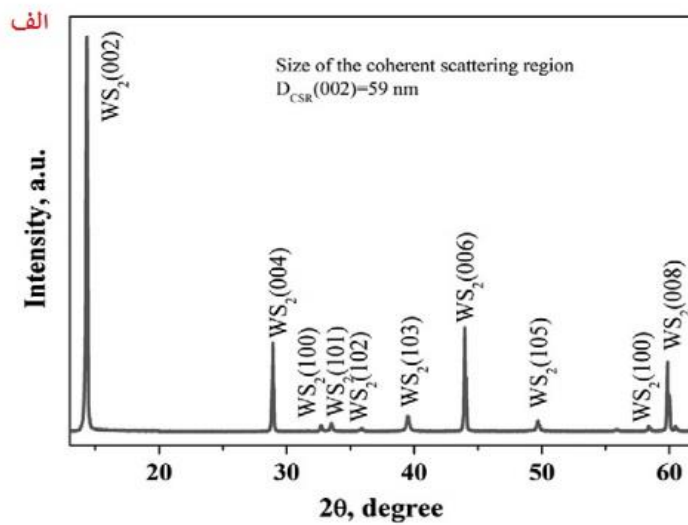
دستگاه انفجار الکتریکی سیم با استفاده از عبور برق با ولتاژ و جریان بالا از سیم فلزی، آن را در محیط مایع به نانو ذرات تبدیل می کند. در این روش، هر نوع سیم نازک رسانا را می توان به نانو ذرات تبدیل کرد. در سال ۲۰۱۱ میلادی آن^۳ و همکاران او نانو ذرات دی سولفید مولیبدن و دی سولفید تنگستن را با روش انفجار سیم الکتریکی تهیه کردند [۲۵]. در این روش نانو پودر W و Mo با تبخیر الکتریکی سیم های W و Mo در گاز حامل آرگون و عنصر سولفور که با نسبت تناسب عنصری ۱/۲ به مخلوط اضافه شده بود، تهیه گردید. این مخلوط به صورت یک قرص استوانه ای با قطر ۳۲ mm و ارتفاع ۱۰-۲۰ mm تراکم شد. برای سنتز دی سولفید، قرص ها بر روی راکتور مورد نظر قرار گرفت. واکنش فلز و گوگرد توسط جریان الکتریکی اعمال شده بر یک سیم پیچ فلزی در جو آرگون در فشار ۳۰ at آغاز شد. نتایج اولیه نشان می دهد که محصولات در واکنش سوختن برای نانو پودرهای S-W و S-MO دارای

¹Chemical vapor deposition

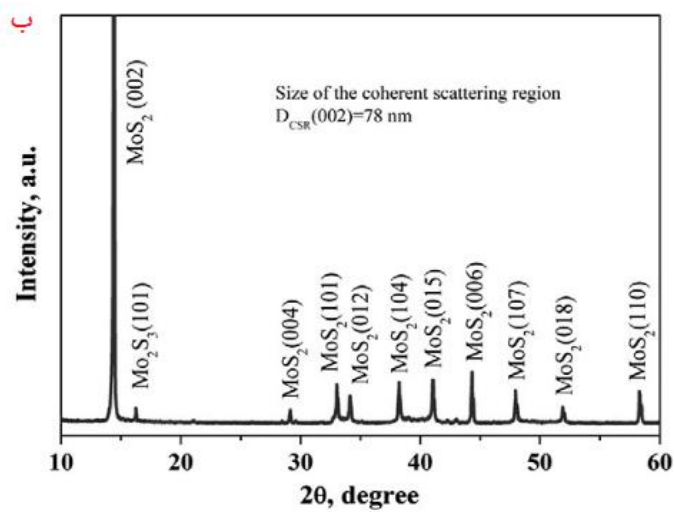
²Metal-organic CVD

³V. An

ساختار ریز و لایه‌های انباشته شده بلوری می‌باشد. برای بهبود و دستیابی به لایه‌های انباشته شده بهتر، باید فرایند ذوب کردن در هنگام سوختن نمونه‌ها با تأخیر بیشتری صورت پذیرد. بر اساس آنالیز XRD در شکل ۱-۲ و ۲-۲ فازهای اصلی در محصولات واکنش‌های بالا شش‌گوشی هستند. گروه فضایی آن‌ها $P6_3mmc$ می‌باشد. شدت قله‌های اصلی الگوهای XRD نشان‌دهنده بلورهای کشیده و دراز با یک ساختار بلوری لایه‌دار است.

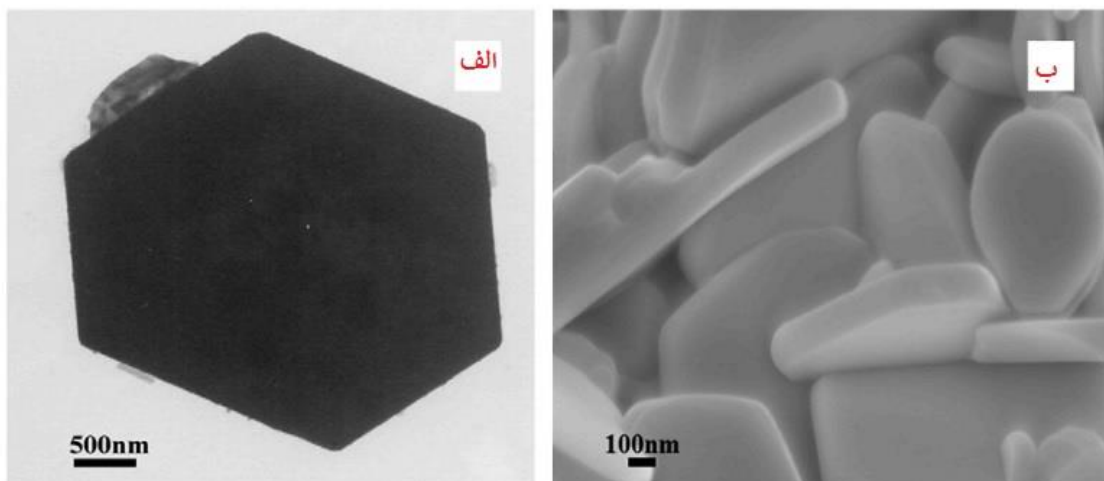


شکل ۱-۲: الگوی XRD نمونه سنتز شده WS₂ [۲۵]



شکل ۲-۲: تصویر XRD نمونه MoS₂ [۲۵]

در شکل ۳-۲ تصویر TEM ذرات پودری با شکل شش گوشه دی سولفید تنگستن نشان داده شده است. ضخامت ذره‌ها تقریباً ده‌ها نانومتر است و میانگین پهناي آنها بین صدها نانومتر تا ده میکرون است. و همچنین تصویر SEM که تولید محصولات احتراق است ساختار لایه‌دار MOS_2 را نشان می‌دهد.

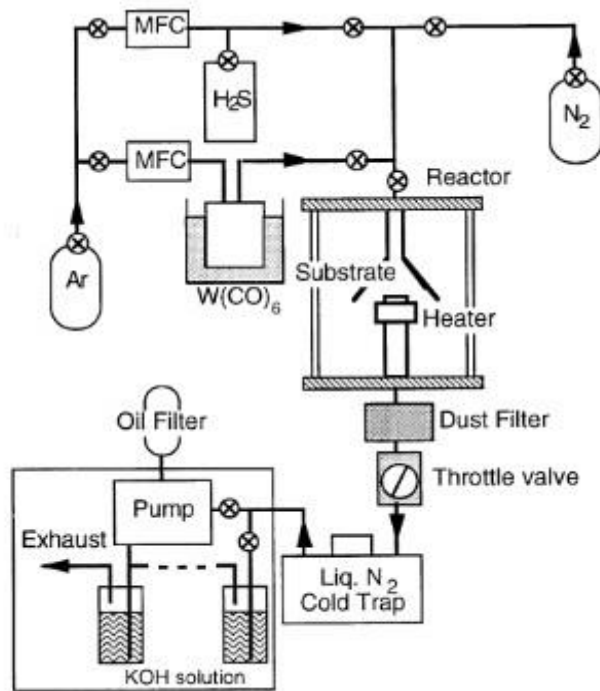


شکل ۳-۲: (الف) تصویر TEM نمونه سنتز شده WS_2 (ب) تصویر SEM نمونه سنتز شده MOS_2 [۲۵]

بر اساس نتایج XRD و TEM فازهای اصلی در محصولات شش گوشه می‌باشند. نشان می‌دهد تهیه نانو پودرهای دی سولفید تنگستن و دی سولفید ملیبدن به خوبی موفقیت آمیز بوده است. همچنین شکل ۳-۲ (ب) تصویر SEM ساختار لایه‌دار MOS_2 را نشان می‌دهد.

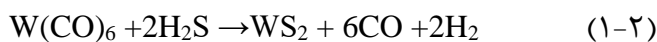
۳-۲- تهیه لایه‌نازک WS_2 به روش لایه نشانی MOCVD

چونگ^۱ و همکاران او لایه‌های نازک WS_2 را به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار آلی فلزی به وسیله واکنش H_2S با $(W(CO)_6)$ تهیه کردند [۲۶]. دستگاه MOCVD، برای لایه‌نشانی لایه‌های نازک فلزات واسطه دی‌کالکوژناید به کار برده شده است. شکل ۴-۲ طرحی از این دستگاه را نشان می‌دهد که متشکل از ورودی، خروج گاز به طور دستی، راکتور و شارسنج است.



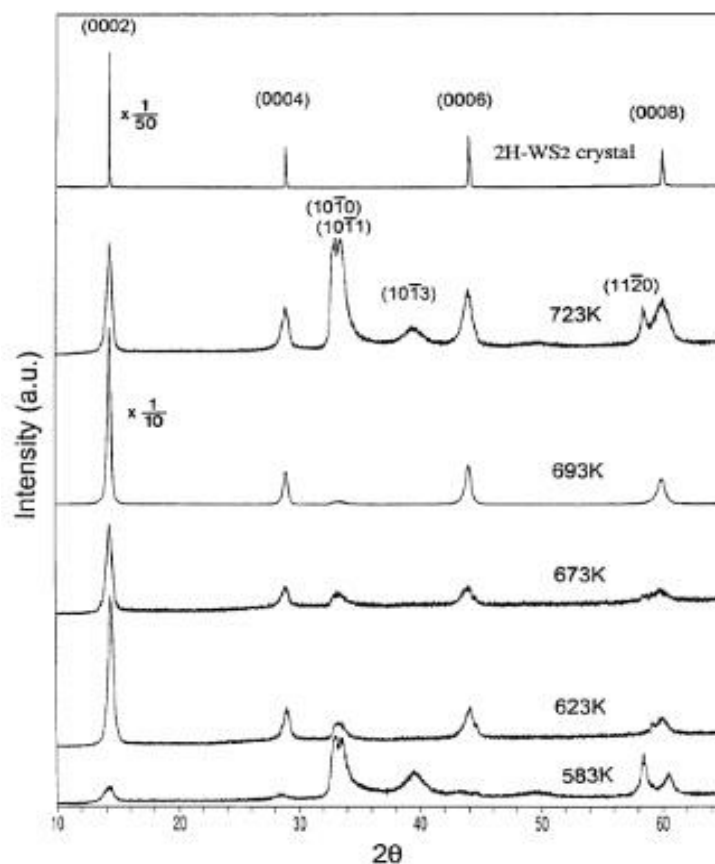
شکل ۲-۴: طرح واژه دستگاه MOCVD

برای لایه‌نشانی دی‌سولفید تنگستن، از هگزا کربنیل تنگستن ($W(CO)_6$) و سولفید دی‌هیدروژن H_2S به‌عنوان منبع سولفور، بر اساس واکنش شیمیایی زیر استفاده شده :



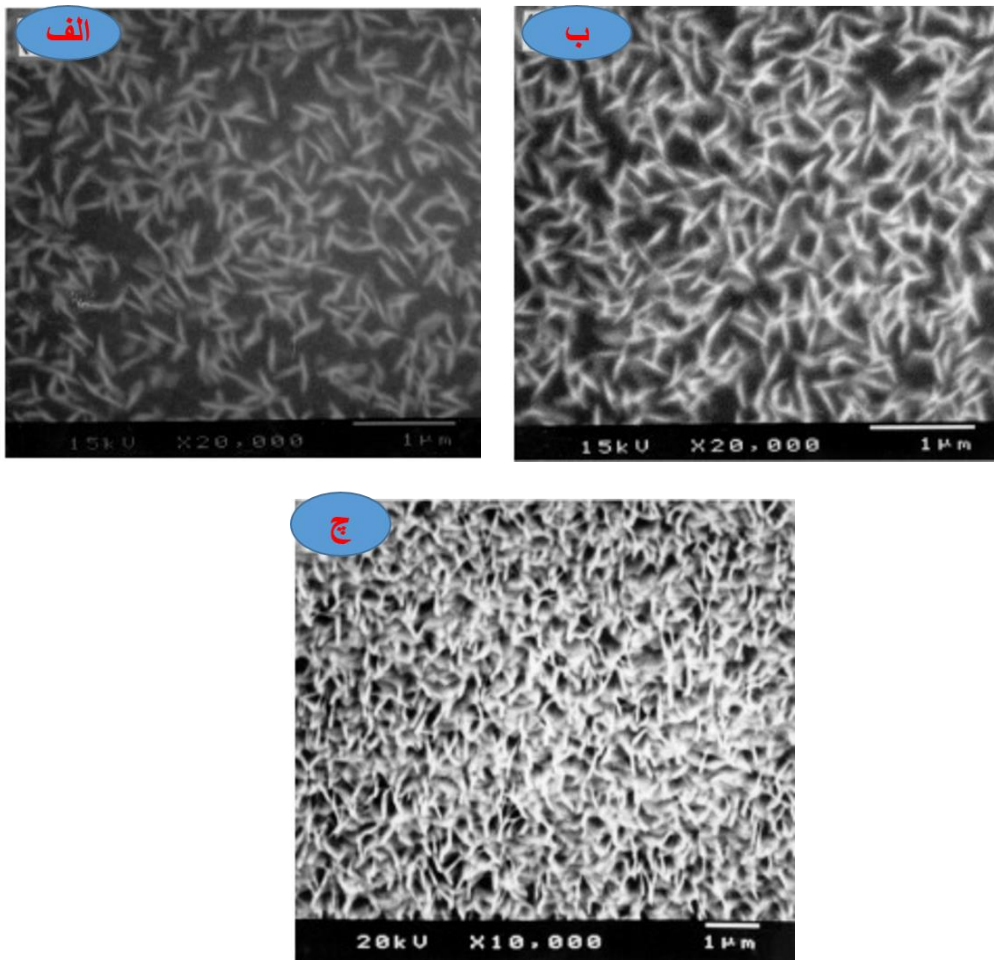
H_2S به یک خط گاز با فشار قابل تنظیم بین 7×10^2 و $4/2 \times 10^4$ پاسکال و $W(CO)_6$ غوطه‌ور در یک حمام گرم و ثابت، تبخیر می‌شود. هر دو ماده منبع با گاز حامل آرگون خشک با جریان $W(CO)_6$ و $Ar(H_2S)$ و Ar که به‌طور جداگانه و مستقل کنترل شده‌اند، توسط یک دستگاه دارای چند ورود و خروج انتقال پیدا کردند. به‌طور معمول ۴۰٪ H_2S و $W(CO)_6$ در فشار بخار $2/3 \times 10^2$ و در دمای محلول غوطه‌ور 343 k ، در جریان آرگون مخلوط شدند. نسبت نرخ (RS/W) ، که به شکل $W(CO)_6$ نشان داده می‌شوند، در فشار راکتور (P_r) ثابت نگه‌داشته می‌شود و دمای زیرلایه (T_s) نیز تغییر می‌کند. مواد منبع قبل از اینکه وارد راکتور شوند باهم مخلوط شده‌اند. راکتور، شامل قیف ورودی گاز، نگهدارنده زیرلایه و گرم‌کننده و ظرف استوانه‌ای شکل است که از کوارتز ذوب‌شده ساخته

شده است. زیرلایه که از جنس ویفرهای تک‌بلور سیلیکونی (Si) است با استفاده از یک لامپ هالوژنی کوچک از زیر گرم می‌شود و قادر به گرم شدن تا 900 K است. دما با ترموکوپل نوع K که به‌طور مستقیم متصل به زیرلایه است، اندازه‌گیری می‌شود. در رشد لایه به روش MOCVD، محلول‌ها باید تجزیه حرارتی شده و واکنش بدهند تا لایه‌های نازک بر روی زیرلایه‌ها لایه‌نشانی شود. شکل ۲-۵ الگوهای XRD های نازک لایه نشانی شده در دماهای زیرلایه مختلف از 583 K تا 723 K با پارامترهای ثابت دیگر $P_r = 0.75\text{ Pa}$ و $R_{s/w} = 0.164$ را نشان می‌دهد. زیرا لایه‌نشانی برای هر نمونه ۱۰ دقیقه بوده است. مجموعه‌های مشابه از قله‌های پراش در دماهای مختلف زیرلایه، در لایه‌های نازک WS_2 رشد داده به روش MOCVD نیز مشاهده می‌شود. ظاهراً این قله‌ها نشان می‌دهد که لایه‌های نازک، شامل بلورها با صفحه اصلی‌شان به موازات زیرلایه است.



شکل ۲-۵: الگوی XRD لایه‌های نازک لایه نشانی شده در دماهای زیرلایه مختلف [۲۶]

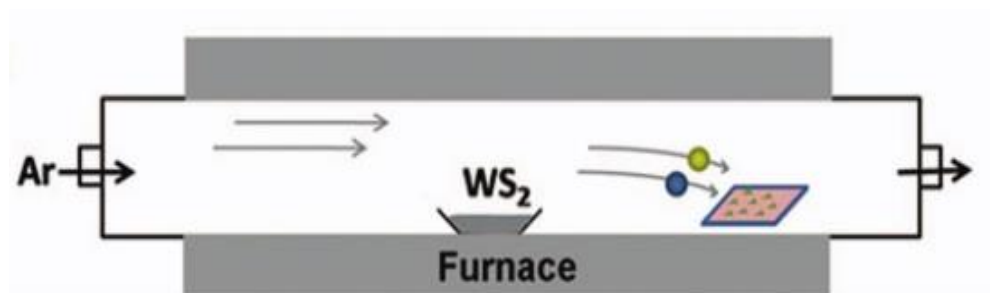
در شکل ۶-۲ تصاویر SEM مشاهده شده از سطوح نازک فیلم پس از زمان رسوب ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه به ترتیب ۶۵، ۱۷۰ و ۳۵۰ nm است. با ادامه افزایش زمان رسوب برای تهیه نمونه‌های ضخیم‌تر، اگرچه ضخامت از زمان موقعیت رسوب به طور قابل توجهی تغییر می‌کند؛ تعداد کریستال‌های سوزن مانند را نشان می‌دهد که جهت بلورک‌های سوزن مانند تصادفی نیست شکل ۶-۲ (الف). متوسط ضخامت‌ها به ترتیب ۶۵، ۱۷۰ و ۳۵۰ nm در زوایای ۳۰، ۶۰ و ۹۰ درجه با یکدیگر قرار می‌گیرند. شکل ۶-۲ (ب). با افزایش بیشتر ضخامت، کریستال‌های ساقه‌ای با طول از ۱۰۰ تا ۴۰۰ nm توسعه می‌یابند تراکم کریستال‌های ساقه‌ای به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد، اما اندازه آن تقریباً یکسان باقی می‌ماند (شکل ۶-۲ ج).



شکل ۶-۲ تصاویر SEM سنتز شده با روش MOCVD بازماندها و ضخامتهای متفاوت [۲۶]

۲-۴-تهیه، شناسایی خواص الکترواستاتیک نانو ساختارهای WS₂

در سال ۲۰۱۴ فن^۱ و همکاران او رشد مستقیمی از نانولوله‌های WS₂ و نانو فیلم‌های WS₂ بر روی زیرلایه را با روش رسوب شیمیایی فاز بخار گزارش دادند [۲۷]. نانو ساختارهای WS₂ بر روی بستر SiO₂/Si (۳۰۰ nm) در یک کوره لوله افقی با استفاده از روش رسوب فاز بخار، بدون هیچ کاتالیزور در طرح واره ۲-۷ نشان داده شده، سنتز شد. پودر WS₂ در مرکز داغ از کوره قرار داده شد. لایه SiO₂/Si با محلول پیرانا^۲ (در شیمی نامحلولی شامل اسید سولفوریک و هیدروژن پروکساید است، همیشه نسبت اسید سولفوریک بیشتر از هیدروژن پروکساید است.) استاندارد تمیز شده و در فاصله ۱۴ cm دور از مرکز داغ قرار داده شد.

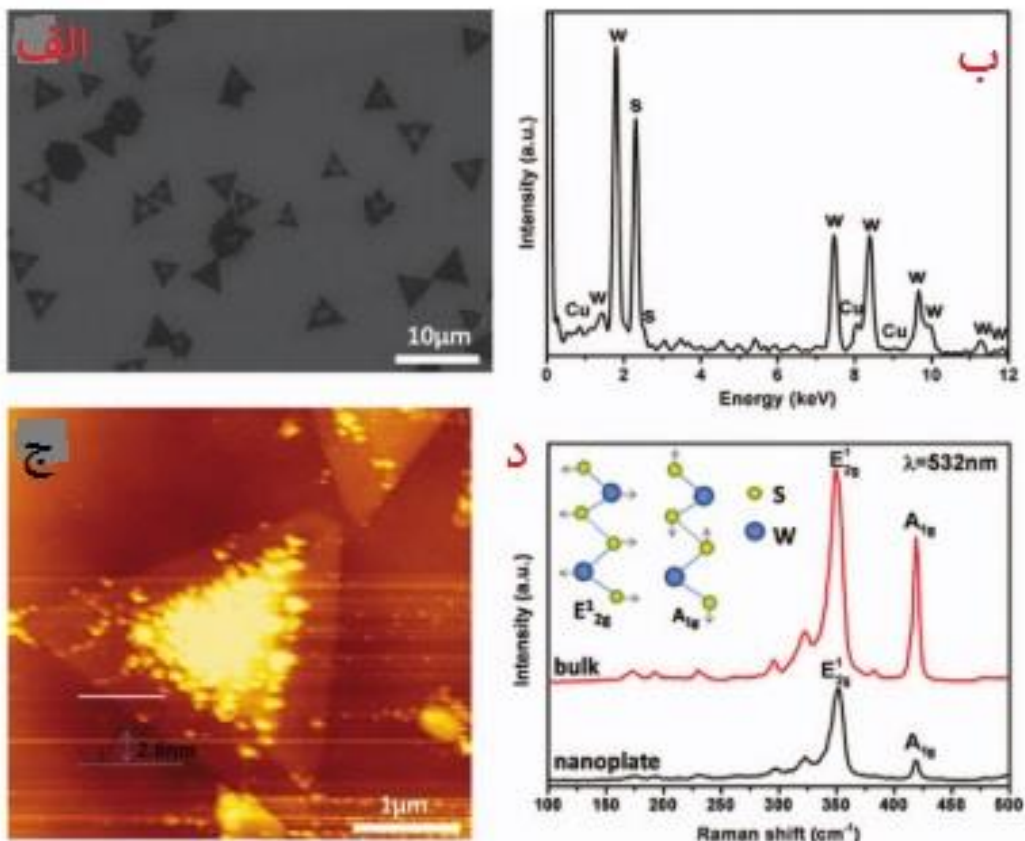


شکل ۲-۷: طرح واره‌ای از فرآیند CVD برای رشد نانو ساختارها WS₂ [۲۷]

مواد، در منبع گرم شده در درجه حرارت رشد (۹۵۰-۱۰۰۰ °C) با آهنگ ۲۵ °C/min و برای یک یا نیم ساعت قبل از خنک‌سازی در دمای اتاق برای رشد ولایه نشانی با فشار رشد (Pa) ۱۱۰ با جریان گاز Ar-H₂ به مقدار ۱۵۰ sccm و جریان گاز H₂ به فلوی (۵٪) در طول این روش از سنتز، نگهداری شد. شکل ۲-۸(الف) تصویر SEM نمونه WS₂ است که در دمای ۱۰۰۰ °C و برای مدت ۳۰ دقیقه داخل راکتور قرار داده شده است. نانو صفحات WS₂ ساخته شده به صورت مثلثی بر روی زیرلایه SiO₂/Si با ابعاد جانبی تا چند میکرومتر دیده می‌شود. و ترکیب عنصری نانو صفحات WS₂ توسط آنالیز EDX

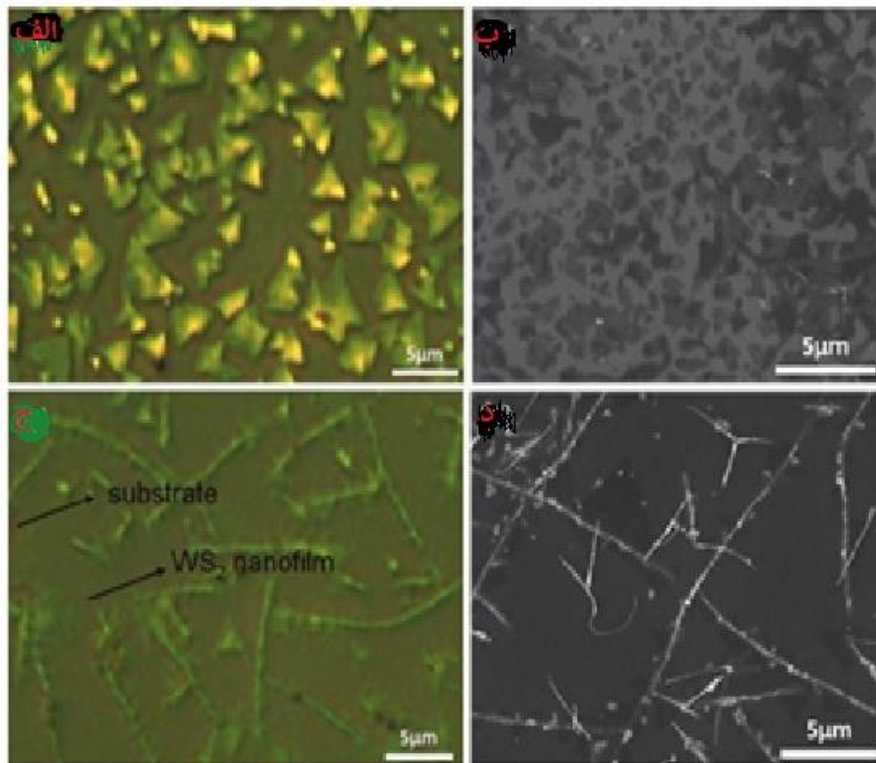
1 Ying Ping FAN
2 Piranha

در شکل ۲-۸ (ب) نشان داده شده است. مقادیر اتمی از S و W به ترتیب ۶۶/۶٪ و ۳۳/۴٪ است که در توافق خوبی با فرمول WS_2 هستند و ساخت موفق نانو صفحات WS_2 را نشان می‌دهد شکل ۲-۸ (ج). تصویر AFM نانو صفحات WS_2 مثلثی منفرد با ضخامت تقریباً ۲/۶ nm متناظر با ۴ لایه از WS_2 را نشان می‌دهد. که یک سنتز موفق از نانو صفحات نازک از طریق سازوکار بخار-جامد را می‌باشد. به منظور بررسی ساختار بلوری و کیفیت نانولوله‌های WS_2 چندلایه طیف‌نگاری رامان مورد بررسی قرار گرفت شکل ۲-۸ (د). برای ساختار بلوری WS_2 ، دو حالت غالب E_{2g} و A_{1g} دینامیکی شبکه وجود دارد. حالت A_{1g} نشان دهنده جابجایی خارج از فضای اتم‌های S است و حالت E_{2g} شامل جابجایی هوا در اتم‌های W و S است. حالت‌های E_{2g} در $349/7\text{ cm}^{-1}$ و A_{1g} در $416/7\text{ cm}^{-1}$ چند لایه و در حالت فله WS_2 در $350/3\text{ cm}^{-1}$ (E_{2g}) و $418/9\text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}) قرار دارد.



شکل ۲-۸: تصاویر SEM، EDX، AFM و رامان نانو صفحات WS_2 [۲۷]

در طول فرآیند رشد، پودر WS_2 تحت دمای بالا حرارت داده شد و به W و S تجزیه شد که در دمای پایین مجدداً ترکیب شد. در مرحله رشد اولیه، هسته به طور تصادفی بر روی زیرلایه SiO_2/Si تشکیل می‌شود. با شکل‌گیری مراکز هسته، اتم‌های W و S ورودی به دلیل پیوندهای موجود تمایل به پیوند کووالانسی با لبه هسته پیدا می‌کند.



شکل ۲-۹: تصاویر اپتیکی نانو صفحات WS_2 [۲۷]

در تصویر میکروسکوپ نوری اپتیکی شکل ۲-۹ (الف) برخی از نانو صفحات باهم ادغام شده‌اند. شکل ۲-۹ (ب)، سطوح زیادی از نانو لایه‌های WS_2 با چند صد میکرومتر به طور هم‌زمان ساخته شدند. شکل ۲-۹ (ج-د)، در مقایسه با (الف-ب) با فاصله‌های مختلف بر روی همان زیرلایه لایه‌نشانی شده‌اند. با مقایسه می‌توان نتیجه گرفت که دما نقش مهمی در ریخت شناسی نانو ساختار WS_2 دارد.

۵-۲- سنتز آبی-گرمایی انواع نانو ساختارهای WS_2

روش آبی-گرمایی، به دلیل مزایای استفاده از محیط زیست، فرآیند ساخت ساده و خلوص بالا به

عنوان یکی از روشهای مناسب است. نانو ساختارهای مختلف از طریق روش آبی-گرمایی با افزودن سورفکتانتها شامل $CTAB^1$ ، PEG^2 ، HMT^3 سنتز شده‌اند. تلاش‌های زیادی برای سنتز مورفولوژی‌های مختلف WS_2 با کمک سورفکتانتها انجام شده‌است. اما اثرات سورفکتانتها بر تشکیل مورفولوژی و مکانیزم رشد آنها دقیقاً گزارش نشده است [۲۸، ۲۹].

چاو^۴ و همکاران او با استفاده از طریق روش آبی-گرمایی با اضافه کردن سورفکتانت‌های مختلف، نانو ساختارهای مختلفی از WS_2 تهیه کردند [۳۰]. تنگستات سدیم، هیدرو کلراید هیدروکسیل و تیواره در آب دیونیزه حل شد. و سورفکتانت اضافه شد. مقدار pH مخلوط با استفاده از، اسید هیدروکلریک یا آمونیاک در ۶ تنظیم شد. سرانجام محلول در دمای $180^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. محصول پس از خنک‌سازی و شستشو در هوا به مدت ۱۰ ساعت در دمای $60^\circ C$ نگهداری شد. برای توصیف بهتر نمونه‌ها، بدون $CTAB$ ، با $CTAB$ (۰/۱۸ g، ۰/۲۴ g) و PEG (۰/۱۸ g) به ترتیب I، II، III و IV نام‌گذاری شدند، پارامترهای انجام شده در این سنتز در جدول ۱-۲ آورده شده است.

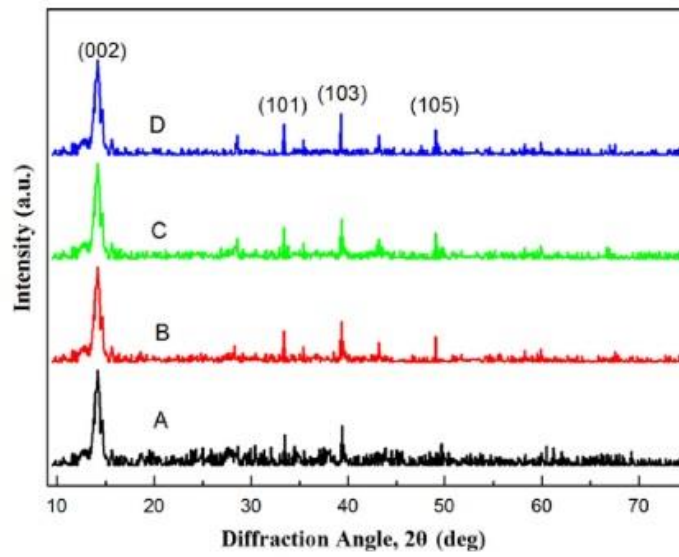
جدول (۱-۲): نمونه‌ها با نام‌گذاری و مشخصات آنها [۳۰]

Samples	Morphology	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (mol)	$NH_2OH \cdot HCl$ (mol)	CH_4N_2S (mol)	Surfactant	Distilled water (ml)	pH	Hydrothermal condition
I	Nanoparticles	0.005	0.01	0.02	-	30	6	$180^\circ C$, 24 h
II	Nanorods	0.005	0.01	0.02	CTAB 0.18 g	30	6	$180^\circ C$, 24 h
III	Nanosheets	0.005	0.01	0.02	CTAB 0.24 g	30	6	$180^\circ C$, 24 h
IV	Nanofibres	0.005	0.01	0.02	PEG 0.18 g	30	6	$180^\circ C$, 24 h

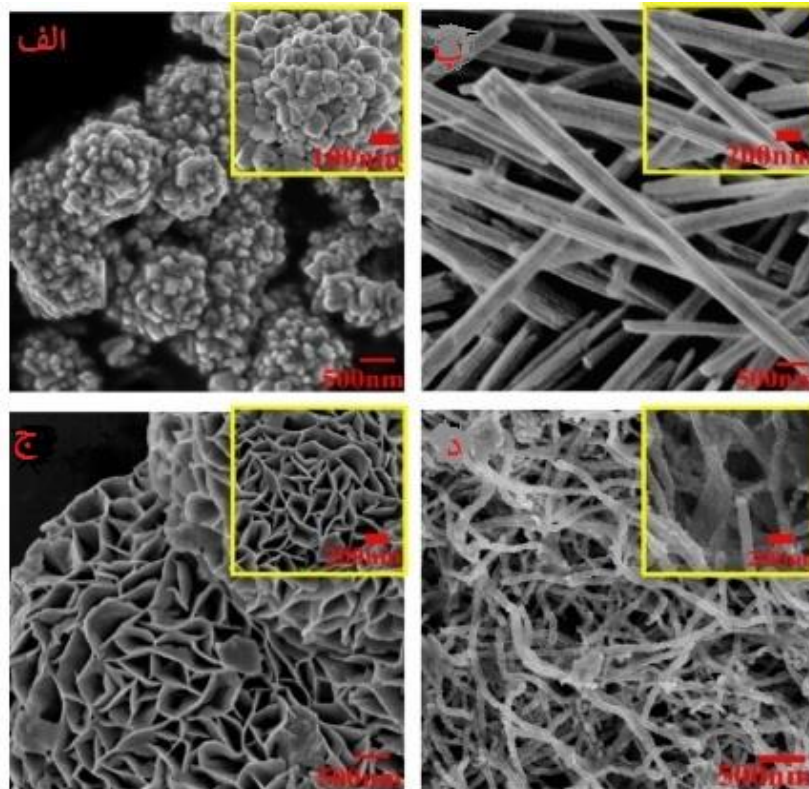
الگوهای XRD از نمونه‌های WS_2 در شکل ۱۱-۲ بدون در نظر گرفتن سورفکتانتها، عملاً مشابه می‌باشند. قله‌های پراکندگی به خوبی فاز شش‌گوشی WS_2 برای هر کدام از $CTAB$ ، PEG یا بدون سورفکتانت تأیید می‌شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده سورفکتانتها بر ساختار و خلوص نمونه‌های

1 Cetyl tri methyl ammonium bromide
 2 Polyethylene glycol
 3 Hexamethylene tetra amine
 4 G. Tang, H. Tang

سنتز شده تأثیر نمی گذارند.

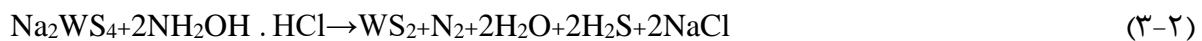
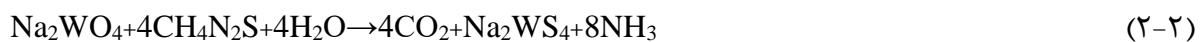


شکل ۲-۱۰: تصاویر XRD (الف) نمونه (I)، (ب) نمونه II، (ج) نمونه III و (د) نمونه IV. [۳۰]



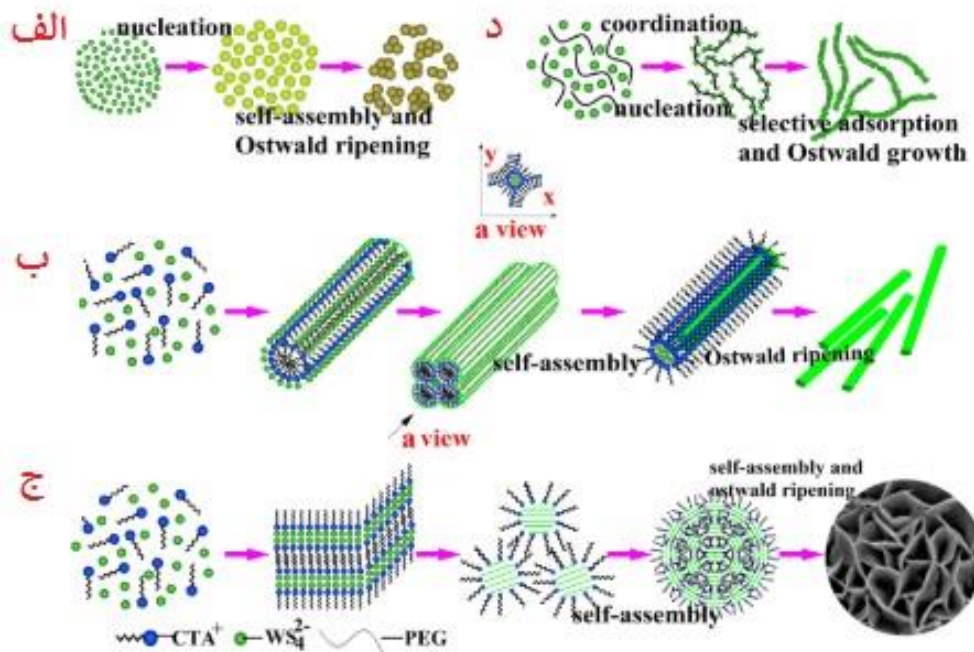
شکل ۲-۱۱: تصاویر SEM (الف) نمونه (I)، (ب) نمونه II، (ج) نمونه III و (د) نمونه IV. [۳۰]

تصاویر SEM نمونه‌های به‌دست‌آمده در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است. بدون سورفکتانت، در نانو ذرات غیرمنظم و کلوخه‌ای با قطر بین ۱۰۰-۲۰۰ nm است شکل (الف) ۲-۱۱). نانو میله با عرض حدود ۳۰۰ nm و طول چند میکرومتر را نشان می‌دهد شکل (ب) ۲-۱۱). نانو صفحات شکل (ج) ۲-۱۱). نمونه IV مقدار زیادی از آن نانو ساختارهای الیاف مانند با قطر متوسط ۱۵۰-۱۰۰ nm را نمایش می‌دهد شکل (د) ۲-۱۱). سازوکار رشد بلور در محلول، اغلب آن قدر پیچیده است که فرایند تبلور واقعی همچنان نامشخص است. واکنش‌های محتمل در فرایند رشد به صورت زیر است.



شکل ۲-۱۲ طرح واره‌ای از فرایند تشکیل WS_2 در مورفولوژی‌های مختلف را نشان می‌دهد. در مرحله اولیه، مقدار زیاد نانو ذرات کوچک هسته WS_2 به صورت خودبه‌خودی از انحلال فراوان یونهای WS_4^{2-} شکل می‌گیرد. زیرا افزایش انرژی شبکه بیش از جبران انرژی سطحی است، آنتالپی آزادی این سیستم پس از رشد بیشتر ذرات، منفی شد. هسته بلورک اولیه شروع به رشد نانوبلورهای بزرگ‌تر کرد. با افزایش زمان، بسیاری از هسته‌های جدید بلورک به‌طور مداوم تشکیل و نانو ذرات نامنظم ظاهر می‌شوند. هنگامی که افزودنی اضافه نشد، واحدهای رشد نانو ذرات و نانو کره‌های WS_2 به‌دست‌آمده است شکل (الف) ۲-۱۲). چاو وهمکاران او اعتقاد داشتند که اضافه کردن سورفکتانت نقش مهمی در قالب فرآیند تشکیل WS_2 داشته و مورفولوژی‌های مختلف را تشکیل دهد. سورفکتانت می‌تواند انرژی رابط و جهت‌گیری بلوره‌ها را تحت تأثیر قرار دهد. مولکول‌های CTAB دارای یکسر آب‌دوست و یکدم آب‌گریز، و تمایل به جمع‌آوری لایه‌های میله‌ای مختلف بسته به غلظت و درجه حرارت‌های مختلف دارند. در آزمایش آن‌ها، زمانی که مقدار ماده CTAB ۰/۱۸ گرم اضافه شد نانو میله WS_2 به دست آمد شکل ۲-۱۲ (ب). بر اساس مطالعات قبلی، شکل‌گیری نانو میله WS_2 ممکن است از تشکیل لایه‌های میله‌ای ایجاد شود. فرآیند تشکیل و تکامل نانو ساختارها به سه مرحله فرایند اولیه سازی، فرایند خود گردآوری

(تجمع گرا) و فرایند رشد بلور (عمل آوری اوستوالد) تقسیم می‌شود. با اضافه کردن 0.24 g CTAB نانو صفحات WS_2 به دست آمد شکل ۲-۱۲ (ج). علاوه بر این، الیاف نانو WS_2 با PEG سورفکتانت به دست می‌آید شرایط آزمایش مشابه می‌باشند.



شکل ۲-۱۲: طرح واره از فرآیند شکل‌دهی نمونه WS_2 با مورفولوژی‌های مختلف [۳۰]

۲-۶- جمع بندی

در این فصل به مطالعه و بررسی بعضی از روشهای سنتز ونحوه تولید انواع نانو ساختارها ولایه نشانی ترکیب دی‌سولفید تنگستن، از قبیل تهیه نانو پودردی‌سولفید تنگستن به روش انفجار الکتریکی، لایه نشانی با روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار آلی فلزی، روش رسوب شیمیایی فاز بخار وروش آبی-گرمایی که دیگران انجام داده اند؛ اشاره شد. در مجموع پیشنهاد می‌شود روش آبی -گرمایی برای تهیه نانو ساختارهای WS_2 به دلیل سادگی، سرعت انجام، دمای پایین و هزینه‌های نسبتاً کم آن بسیار مناسب است. واینکه با تغییر خواص ماکروسکوپی به میکروسکوپی ترکیب دی‌سولفید تنگستن، تغییرات قابل توجهی در صنعت و پیشرفت علم وتکنولوژی بخصوص در زمینه الکترونیک و اپتو الکترونیک خواهد داشت.

فصل سوم : معرفی برخی از روشهای سنتز و

دستگاههای مشخصه یابی

۳-۱- مقدمه

امروزه استفاده از لایه‌های نازک در تکنولوژی مدرن گسترده شده است. روش‌های بکار برده شده برای سنتز و لایه‌نشانی لایه‌نازک به دو روش فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شود. روش‌های فیزیکی شامل رسوب‌گذاری بخار فیزیکی، سایش لیزری، روآراستی با پرتو مولکولی و کندوپاش و روش‌های شیمیایی شامل رسوب شیمیایی فاز بخار، رسوب‌دهی شیمیایی بخار آلی فلزی، لایه‌نشانی بخار شیمیایی و روآراستی با لایه اتمی، اسپری پیرولیز، سل ژل، پوشش‌دهی چرخشی و غوطه‌وری می‌باشد [۳۱]. نانو مواد و لایه‌های نازک، خواص منحصر به فردی را در مقایسه با نمونه‌های کپه‌ای از خود نشان می‌دهند که باعث تغییر جدی در وسایل مورد استفاده ما شده است. شکل‌گیری چنین ویژگی‌هایی نیاز به کنترل دقیق ساختار، نوع مواد، نوع ناخالصی، نوع و چگالی نقایص ساختاری در هنگام فرایند سنتز و لایه‌نشانی دارد. برای بررسی ساختارهای نانو مواد و لایه‌های نازک، روش‌های مختلفی به کار گرفته می‌شود. در این فصل مطالعه روش‌های سنتز و لایه‌نشانی و روش‌های مشخصه‌یابی پرداخته می‌شود. در این پایان‌نامه از روش آبی-گرمایی که جزء روش‌های شیمیایی و روش کندوپاش که جزء روش‌های فیزیکی می‌باشند، استفاده شده است. همچنین برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌نگاری تفکیک انرژی پرتو X (EDAX)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌نگاری نوری (UV-Vis) و طیف‌نگاری رامان بهره گرفته شده است.

۳-۲- روش‌های سنتز نانو مواد

روش‌های گوناگونی جهت سنتز نانو مواد طراحی شده‌اند. انتخاب روش بهینه بستگی به عوامل مختلفی دارد که از جمله مهمترین آن‌ها، می‌توان به خواص مورد نظر محصول اشاره نمود. بعد از تعیین خصوصیات محصول، با توجه به توانایی روش در کنترل اندازه، شکل، توزیع و درجه کلوخه‌ای، هزینه و میزان تولید، یک روش مناسب جهت سنتز نانو ذره انتخاب می‌شود [۳۲]. بر اساس مراحل سنتز، روش‌های تولید نانو مواد را می‌توان به سه گروه واکنش‌های در فاز گاز، جامد و مایع تقسیم بندی نمود.

۳-۲-۱- سنتز در فاز گاز

روش‌های سنتز در فاز گاز در واقع شامل تبخیر یک یا چند پیش‌ماده و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل مواد نانومتری است. در این روش‌ها به دلیل کنترل دقیق شرایط سنتز، توانایی کنترل اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی به خوبی امکان‌پذیر است. از این روش‌ها معمولاً به منظور تولید نانو ذرات فلزی و سرامیکی استفاده می‌شود. یکی از مفیدترین تقسیم‌بندی‌هایی که برای این روش‌ها انجام گرفته، دسته‌بندی بر حسب فاز پیش‌ماده و منبع انرژی است که توسط آن یک حالت فوق اشباع ایجاد می‌شود. از روش‌های سنتز در فاز گاز با پیش‌ماده جامد می‌توان به چگالش فاز گازی، سایش پالسی لیزری و ایجاد تخلیه الکتریکی اشاره کرد. همچنین برای پیش‌ماده مایع می‌توان به تراکم شیمیایی فاز بخار، اسپری پیرولیز، لیزر پیرولیز و پیرولیز لحظه‌ای با استفاده از شعله اشاره کرد [۳۳، ۳۴].

۳-۲-۱-۱- لایه‌نشانی به روش کندوپاش

آزمایشاتی بر روی محصول لایه‌های WS_2 با استفاده از اهداف دی‌سولفید تنگستن فشرده شده به وسیله کندوپاش یون، ابتدا توسط هیرانو^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۵ انجام شد [۳۵]. اولین نتایج درباره کندوپاش RF لایه‌های نازک WS_2 توسط رگولا و همکارانش در سال ۱۹۹۶ اعلام شد. کندوپاش RF لایه‌های کالکوجنایدهای فلزی می‌تواند با شیوه‌های مختلف، اهداف $MmXn$ در آرگون یا مخلوط آرگون و گاز ترش، هدف فلزی در مخلوط آرگون و هیدروژن سولفید، کندوپاش مگنترون فلزی یا اکسید فلزی با سولفید کردن ثانویه انجام شود. خیلی اوقات، فیلم‌های دی‌سولفید تنگستن به دست آمده بوسیله کندوپاش مگنترون با یک درجه بلورینگی پایین، مشخص می‌شوند که کاربردشان را در سلول‌های خورشیدی و پوشش‌های روان کننده محدود می‌کند. برای اینکه شکل ساختار بلورین کامل شود، نیاز است که عملیات گرمایی در یک محیط خنثی یا خلأ انجام شود [۳۶]. استفاده از گازهای ترش سمی در واکنش کندوپاش مگنترون، به ایمنی محیط زیست این روش آسیب می‌رساند [۳۷].

در میان روش‌های دستیابی لایه‌ها و پوشش‌های دی‌سولفید تنگستن، مثل ساییدگی لیزری، انباشت فاز گازی، و رسوب‌گیری شیمیایی، کندوپاش RF یکی از موثرترین و پرکاربردترین روش‌ها است. [۳۶، ۳۷]. کندوپاش^۱ یکی از انواع روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار^۲ (PVD) است که بطور عمده برای تولید لایه‌نازک از نانو تا میکرو می‌باشد. فرایند کندوپاش عبارتست از کندوپاش اتم‌های یا مولکولهای منبع یا هدف و ایجاد یک لایه‌نازک با یونهای یک گاز خنثی که در پلاسما ایجاد شده و در میدان ایجادکننده پلاسما شتاب می‌گیرند. مانند سایر روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا، روش کندوپاش نیز شامل سه مرحله تبخیر ماده منبع، انتقال بخار از منبع به جسم و تشکیل لایه نازک روی جسم با انباشت بخار منبع مورد نظر است. در روش کندوپاش، برای این‌که ماده منبع به فاز بخار درآید، از برهم‌کنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده منبع برخورد می‌کنند استفاده می‌شود. ماده منبع که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات با انرژی $50-1000$ eV به سطح منبع، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند و در میدان ایجادکننده پلاسما شتاب می‌گیرند. جسم مورد نظر به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع نقش آند را دارد، بنابراین لایه‌ای از جنس منبع روی آن انباشته می‌شود. این روش برای ایجاد پوشش و ساخت لایه‌های نازکی که کاربردهایی مانند اپتیکی، ذخیره‌سازی مغناطیسی و غیره دارند، استفاده می‌شود [۳۸، ۳۹].

متداول‌ترین روش کندوپاش مغناطیسی است که در آن میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال می‌شود که باعث می‌شود در حالت نورانی الکترون‌ها به جای طی مسیر مستقیم، به صورت مارپیچی حرکت کنند و علاوه بر این‌که الکترون‌ها پرا انرژی‌تر می‌شوند، مسیر بیشتری را طی می‌کنند و اتم‌های بیشتری را یونیزه می‌کنند. بنابراین میدان مغناطیسی، پلاسما را در اطراف سطح هدف محدود می‌کند که این دام الکترونی آهنگ برخورد بین الکترون‌ها و مولکول‌های گاز را که مسئول کندوپاش هستند، افزایش می‌دهد و سبب می‌شود که لایه‌نشانی در فشارهای پایین‌تر قابل انجام شود.

¹Sputtering
²Physical vapor deposition

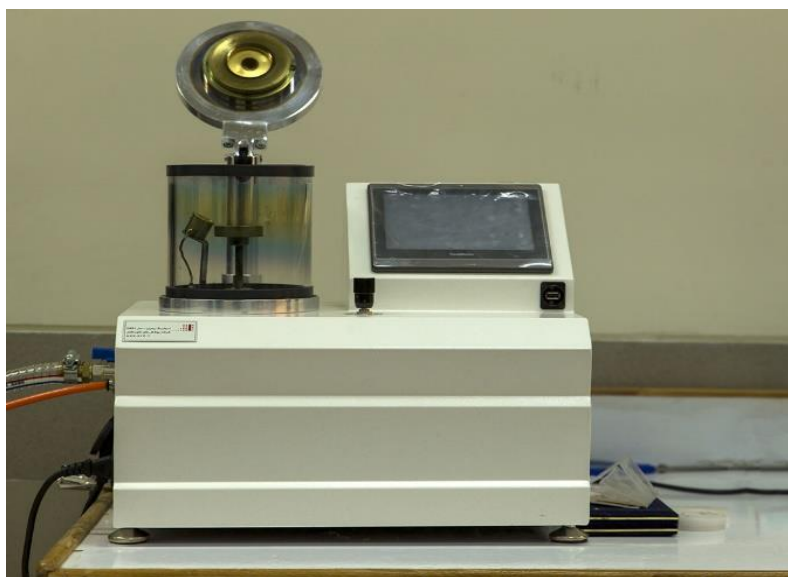
میدان مغناطیسی با افزایش چگالی پلاسما، چگالی جریان در هدف یا کاتد را افزایش می‌دهد و در نتیجه آهنگ کندوپاش افزایش می‌یابد. به دلیل پایین بودن فشار گاز، ذرات کنده شده فضای محفظه را بدون برخورد طی می‌کنند که منجر به افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌شود. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها، قابلیت لایه‌نشانی در مقیاس بزرگ را داراست. بنابراین برای کاربردهای صنعتی به طور گسترده، به منظور افزایش آهنگ لایه‌نشانی از کندوپاش مغناطیسی استفاده می‌شود. چنانچه ولتاژ منبع تغذیه DC باشد، کندوپاش مستقیم نام دارد و معمولاً برای لایه‌نشانی فلزات به کار گرفته می‌شود. برای لایه‌نشانی مواد عایق و نیمه‌رسانا از پتانسیل فرکانس رادیویی RF استفاده می‌شود. برای برخی کاربردها به جای این که پلاسما، هدف را کاملاً احاطه کند، استفاده از پرتو یونی راحت‌تر است که کندوپاش پرتو یونی نامیده می‌شود. در کندوپاش واکنشی که کاربردهای الکترونیکی دارد، از گازهایی مانند O_2 ، N_2 و H_2S استفاده می‌شود. از آن جایی که در روش کندوپاش، ماده‌ای که به عنوان منبع لایه‌نشانی است، به جای فرایند شیمیایی یا تبخیر حرارتی، با استفاده از تغییر تکانه از سطح هدف به فاز گاز وارد می‌شود؛ بسیاری از مواد که طی یک فرایند شیمیایی قابل تولید نیستند یا برای تبخیر حرارتی به حرارت زیادی نیاز دارند، با استفاده از روش کندوپاش می‌توانند لایه‌نشانی شوند. مهمترین ویژگی و مزیت فرایند کندوپاش این است که هر ماده‌ای می‌تواند با این روش تبخیر و لایه‌نشانی شود.

کاربردهای کندوپاش را می‌توان لایه‌نشانی، حکاکی، آنالیز و تولید نانوذرات فلزی یا نانوذرات نیمه‌رسانا تحت شرایط کنترل شده دسته‌بندی کرد؛ محصولات زیادی با استفاده از کندوپاش به طور صنعتی تولید می‌شود که از آن جمله می‌توان به لایه نوری آمورف برای ادوات نوری مجتمع، نورتاب‌ها در نمایشگرها، ادوات حافظه نوری، خازن و مقاومت‌های لایه‌نازک، دیسک‌های ویدئویی، الکترولیت‌های جامد، لیزرهای لایه نازک، تفلون در صنایع خانگی، آلومینیم و فلزات دیرگداز به عنوان رسانا و انواع عایق در صنایع ریزمدار و الکترودهای شفاف روی زیرلایه‌های شفاف اشاره کرد [۴۰، ۴۱]. در این پایان‌نامه برای سنتز لایه‌نازک WS_2 تحت شرایط متفاوت از دستگاه کندوپاش مدل DST2-T با ماده هدف دی‌سولفید تنگستن ۹۹/۹۹۹٪ استفاده شد (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱: تصویر دستگاه لایه نشانی ترکیبی اسپاترینگ و تبخیر حرارتی DST2-T مورد استفاده در این پایان نامه

از دستگاه کندوپاش رومیزی مدل DSR1 شکل ۳-۲ برای پوشش طلا نمونه‌های سنتز شده به روش آبی-گرمایی و کندوپاش برای آنالیز با دستگاه SEM شده است.



شکل ۳-۲: تصویر دستگاه کندوپاش رومیزی مدل DSR1 مورد استفاده در این پایان نامه

۳-۲-۲- سنتز در فاز جامد

در این روش مواد توسط آسیاب‌های ماهواره‌ای، لرزشی، سایشی و غیره ریز می‌شوند. از این روش می‌توان در تولید انبوه نانو مواد استفاده نمود، اما محصول دارای ناخالصی است. این ناخالصی می‌تواند از طریق محیط آسیاب و همچنین گلوله‌ها وارد محصول شود. از طرف دیگر توزیع اندازه ذرات یکنواخت نیست و مشکل کلوخه‌ای نیز وجود دارد [۴۲, ۴۳]. در روش مکانوشیمیایی^۱ آسیاب تنها به عنوان یک وسیله خردایش عمل نمی‌کند، بلکه به عنوان یک راکتور شیمیایی دما پایین نیز در نظر گرفته می‌شود. این فرآیند یک روش جدید و مقرون به صرفه برای تولید طیف وسیعی از نانو پودرها است. در حین آسیاب کردن، واکنش شیمیایی بین مواد رخ می‌دهد. واکنش بین مواد که اغلب برای انجام نیاز به دماهای بالا نیاز دارد، می‌تواند هنگام آسیاب کردن در دمای پایین فعال شوند. به عبارت دیگر می‌توان گفت روش مکانوشیمیایی شامل فعال‌سازی مکانیکی فاز جامد جهت انجام واکنش‌های شیمیایی در حین آسیاب کردن و یا عملیات حرارتی بعد از آن می‌باشد [۴۴].

۳-۲-۳- سنتز در فاز مایع

سنتز در فاز مایع نانو مواد، بر پایه چینش اتم‌ها و مولکول‌ها به منظور دستیابی به نانو ساختار است. عمدتاً سنتز در فاز مایع شامل رشد نانو ذرات در یک واسطه مایع حاوی انواع واکنش‌گرها است. در این روش معمولاً محصولات جانبی و زائد بعد از واکنش ایجاد می‌شوند. به منظور خارج نمودن ناخالصی‌های باقیمانده از محصولات و نیز جلوگیری از ورود آلودگی‌ها، پس از سنتز مراحل خاصی باید انجام پذیرد [۴۵]. در سنتز در فاز مایع، پارامترهایی را که پارامترهای سنتز نامیده می‌شوند؛ مانند دما، درجه اسیدی یا بازی، غلظت واکنش دهنده‌ها و زمان را باید به طور مطلوبی با فاکتورهایی مانند فوق اشباع، سرعت جوانه‌زنی، رشد و ضریب نفوذ ارتباط داد تا بتوان از امکان تولید محصول مطلوب مطمئن شد [۴۶]. از جمله روش‌های سنتز در فاز مایع می‌توان به روش هم رسوبی، میکروامولسیون، سونوشیمیایی، آبی-

^۱ Mechanic chemistry

گرمایی، احتراقی و سل-ژل اشاره کرد. روش‌های سنتز در فاز مایع به علت داشتن ویژگی‌هایی مانند سادگی در فرآیند، هزینه پایین پیش‌ماده و تجهیزات و زمان فرآیندی کوتاه و خلوص بالای محصولات مورد توجه است.

۳-۲-۳-۱- روش آبی-گرمایی

در روش آبی-گرمایی (هیدروترمال) در مقیاس آزمایشگاهی عمدتاً از اتوکلاو استفاده می‌شود که بسته به روش انواع مختلفی دارد. در این نوع فرایند واکنش دهنده‌ها در داخل حلال ظروف جداگانه با غلظت خاصی که وابسته به ضرایب تناسب عنصری واکنش مد نظر است، کاملاً حل می‌شوند. برای این کار معمولاً از همزن‌های مغناطیسی، استفاده می‌شود. بهترین نوع همگنی مربوط به التراسونیک‌ها می‌باشد که اختلاط محلول را توسط امواج ماورای صوت انجام می‌دهند. پس از تهیه پیش ماده‌ها آنها در یک بشر جداگانه ریخته و سپس بعد از هم‌خوردن اولیه و با زمانی نسبتاً کم، در داخل محفظه اتوکلاو قرار می‌گیرند. پس از استفاده از اتوکلاو در فشار و دمای معین، نمونه حاصل از داخل محفظه اتوکلاو خارج شده و خشک می‌شود. در برخی از موارد بالاخص در مورد سنتز نیم‌رساناها، کاتالیزور و امیترها، کلسینه و خشک کردن را در اتمسفر کنترل شده شامل گازهای خنثی، اکسیژن و نیتروژن انجام می‌دهند.

روش آبی-گرمایی یکی از قوی‌ترین و پرکاربردترین روش‌های از پائین به بالا برای تولید نانو ساختارها است، که به علت سادگی و مقرون به صرفه بودن امروزه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها، نیتريد-ها با نانو ساختارهایی از قبیل نانولوله، نانوسیم، نانومیله و غیره با استفاده از این روش تهیه می‌شوند.

از مزایای روش آبی-گرمایی می‌توان به بازدهی بالا، کنترل پذیری مطلوب، آسان بودن مراحل رشد، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کم‌تر، آسیب‌رسانی کم‌تر به محیط زیست اشاره کرد. یکی از اصلی‌ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی‌دهی به سیستم است. به طور معمول در روش آبی-گرمایی از کوره برای حرارت‌دهی به سیستم استفاده می‌شود. استفاده از کوره و انتقال حرارت

رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در محدوده ابعادی بسیار وسیعی می شود. از این رو امروزه از روش های دیگری نیز برای حرارت دهی یکنواخت تر استفاده می شود. از جمله این روش ها می توان به حرارت دهی به کمک امواج ماکروویو و حرارت دهی به کمک میدان مغناطیسی و آن اشاره کرد [۴۷]. در شکل ۳-۱ اتوکلاو و کوره ای استفاده شده در این پایان نامه نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: (الف) اتوکلاو (ب) کوره مورد استفاده در پایان نامه

۳-۳- روش های مشخصه یابی

۳-۳-۱- ریخت شناسی

میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از بهترین روش های آنالیزی است که امروزه در حوزه های مختلف کاربردهای فراوانی دارد. این میکروسکوپ امکان بررسی و آنالیز شیمیایی، ترکیب، سطح و ریزساختار داخلی را در ابعاد میکرونی و نانومتری فراهم آورده است. بررسی ها با این میکروسکوپ در کل به دو گروه میکروسکوپی و اسپکتروسکوپی تقسیم می شود که مورد اول برای بررسی فازها، ذرات،

مورفولوژی و غیره است و حالت دوم برای بررسی های شیمیایی لایه های بیرونی همچون سطح به کار برده می شود.

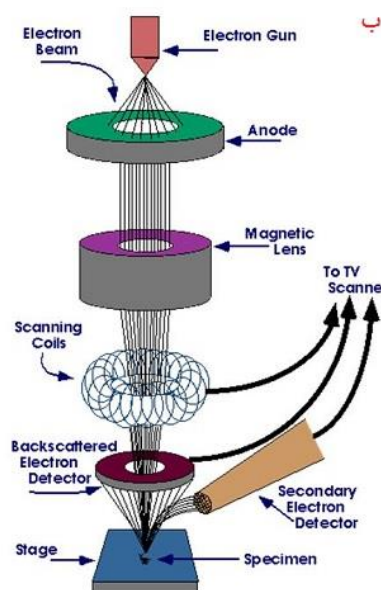
بر خلاف میکروسکوپ های الکترونی روبشی^۱ (SEM) که منبع باریکه آن الکترونها گسیلی بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود، در میکروسکوپ های الکترونی روبشی اثر میدانی^۲ (FESEM) از یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون ها ایجاد می گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. علاوه بر الکترونها ثانویه الکترونها پس پراکنده شده نیز وجود دارند. پرتو الکترونها ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه بوده، در صورتی که پرتو الکترونها پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشد [۴۸]. در آماده سازی نمونه مواد غیر رسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شود. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه های ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا مانند آب، محلول های پاک کننده آلی و فیلم های روغنی باقی مانده باشند.

1 Scanning Electron Microscopy

2 Field Emission Scanning Electron Microscopy

۳-۳-۲- طیف نگاری تفکیک انرژی پرتو X

الکترونهاست استفاده شده از فیلامنت (کاتد) در تفنگ الکترونی دستگاه SEM با انرژیهای زیادی شتاب داده می شوند تا با نمونه هدف (آند) برخورد کنند. در عمل، در سطح ناحیه‌ای که الکترونها تابانده شده‌اند پرتوهای X- که مشخصه اتم‌های آن منطقه هستند، گسیل می شوند. با تحلیل انرژیها، اتمها را می توان تعیین هویت نمود و با محاسبه پرتوهای X- می توان چگالی اتمها را در نمونه بدست آورد. این روش مهم، بنام روش تحلیل تفکیک انرژی پرتو X- به EDX^۱ معروف است. شکل ۳-۴ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل FESEM; Hitachi S-4160 مورد استفاده در این پایان نامه به همراه طرح واره از آن را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴: (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد استفاده در این پایان نامه (ب) طرح واره اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۴۸]

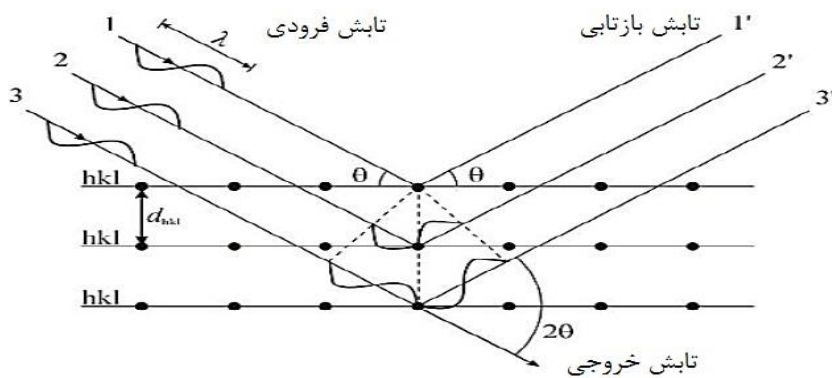
۳-۳-۳- مشخصه یابی ساختاری

ثابت‌های شبکه و هندسه آن، شناسایی مواد مجهول، جهت‌گیری بلوری، نقص‌ها، تنش‌ها و غیره

^۱ Electron Diffraction X-ray

به کار می‌رود. با توجه به اطلاعات طبقه‌بندی شده موجود در این روش به آسانی می‌توان نوع فازها و حتی میزان نسبی آن‌ها را از روی پیک‌های تفرق تعیین کرد.

در صورتی الکترونیهای وابسته به اتمهای یک بلور توسط پرتو ایکس به نوسانات متناوب تحریک شوند، تعداد زیادی منابع نوری با فرکانس یکسان با پرتو فرودی شده، ایجاد می‌کند. موج‌های پراکنده شده با یکدیگر تداخل نموده و در صورتی که فاز بین دو پرتو متوالی مضرب درستی از 2π یا اختلاف راهشان مضرب درستی از طول موج باشد (رابطه ۳-۱)، بیشینه‌ی شدت حاصل می‌شود. بدین ترتیب نقاط تاریک و روشن به دست می‌آید. این نقاط روشن دارای شدت‌های مختلف می‌باشد که مقدار آن به عامل پراکندگی اتم‌ها یعنی به تعداد و توزیع الکترونی در اتم‌ها و به عامل ساختار که مربوط به پیکربندی یاخته اولیه است بستگی دارد [۴۹]. شکل ۳-۵ نقش پراش پرتو X از سطح یک بلور را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.54 \AA به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح را جاروب کند. به کمک الگوی پراش بدست آمده می‌توان پارامترهای مهمی از نانو ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد^۱ (JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را یافت. همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورکها، چگالی دررفتگی‌ها، کرنش‌ها، فاصله بین صفحات بلوری و ثابت شبکه‌ای ماده مورد نظر را به شرح زیر محاسبه کرد.



شکل ۳-۵: طرح وارہ ای از الگوی پراش پرتو X

به منظور تعیین ثابت های شبکه ای یک بلور یا بسبلور لازم است از فاصله بین صفحات بلوری

(d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می توان از قانون براگ، رابطه ۱-۳ به صورت [۵۰]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (1-3)$$

استفاده کرد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl ، θ_{hkl} زاویه پراش، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو X است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه زیر برای ساختارهای

شش گوشه [۵۱]:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{4}{3} \frac{l^2}{c^2} \quad (2-3)$$

و همچنین ساختار مکعبی

$$D^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3-3)$$

می توان به ترتیب ثابتهای شبکه ای a و c را برای ساختار شش گوشه و a را برای ساختار مکعبی ماده مورد نظریافت. علاوه بر ثابتهای شبکه ای می توان به کمک فرمول شرر (۳-۴) و رابطه ویلیامسون هال

(۳-۵) [۵۱، ۵۲]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-3)$$

$$\beta \cos(\theta) = \frac{0.9\lambda}{d} + 2A\epsilon \sin(\theta) \quad (5-3)$$

ابعاد بلورکها را به ازای هر قله پراش را پیدا کرد. در این فرمول λ طول موج پرتو x و β تمام پهنا در نیمه بیشینه^۱ (FWHM) قله پراش در زاویه 2θ و A هم عدد ثابت معمولاً برابر با یک است.

میزان کرنش (ϵ) لایه و چگالی دررفتگی لایه ها به ترتیب با رابطه های زیر محاسبه می شوند [۵۱, ۵۳]:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (6-3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (7-3)$$

شکل ۳-۶ دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker-AXS به کار گرفته شده در این پایان نامه را نشان می دهد.



شکل ۳-۶: (a) دستگاه XRD مدل Bruker-AXS

۳-۳-۴- مشخصه‌یابی نوری

به کمک طیف عبور اپتیکی لایه های نازک و روابط فیزیکی وابسته می‌توان به برخی از خصوصیات ماده از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری و دنباله نواری نمونه پی برد. علاوه بر طیف عبور اپتیکی، طیف بازتابی لایه های نازک نیز می‌تواند اطلاعاتی از لایه مورد نظر در خصوص میزان بازتاب آنها در ناحیه طول موجی مرئی و فروسرخ ارائه نماید. این کار غالباً توسط دستگاه طیف سنج نوری انجام می‌گیرد. شکل ۳-۷ دستگاه طیف نگار نوری مدل Shimadzu (UV-1800) به کار رفته در این پایان‌نامه را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷: دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu (UV-1800) استفاده شده در این پایان‌نامه

چنانچه نوری با فوتون‌هایی با انرژی $h\nu$ بر ماده ای نیمرسانا فرود آید بسته به بزرگی انرژی آن ممکن است از نمونه عبور کرده، بازتاب شده و یا جذب شود. در صورتی که انرژی فوتون‌های فرودی بیشتر از گاف نواری باشد جذب و در صورتی که کمتر باشد عبور و یا بازتاب می‌شود. فرایند جذب در نیمرساناها تابع نوع گاف نواری (مستقیم و یا غیرمستقیم) ماده مورد نظر است. غالباً این پدیده توسط رابطه تاک:

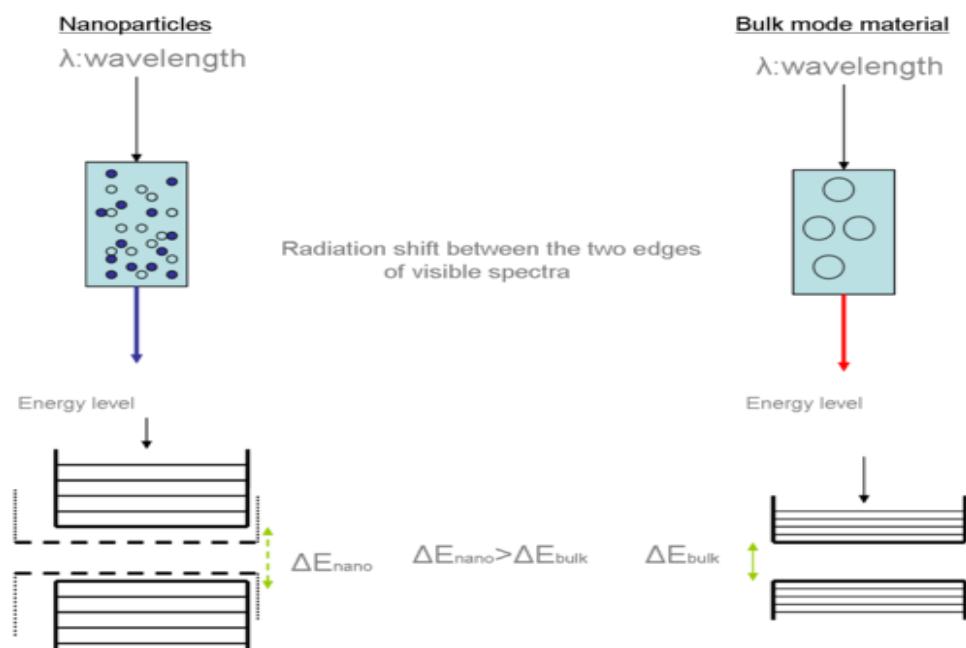
$$(ahv)^m = A(hv - E_g) \quad (7-3)$$

بیان می‌شود [۵۲, ۵۴]. در این رابطه A یک مقدار ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد، $m=2$ و در صورت غیرمستقیم بودن، $m=0.5$ خواهد بود. از این معادله می‌توان در خصوص تعیین بزرگی گاف نواری و نیز نوع آن از طریق برون یابی بخش خطی نمودار $(ahv)^m$ بر حسب hv در انرژی‌های بالا با محور افقی ($ahv=0$) استفاده کرد. برای به دست آوردن ضریب جذب از قانون بیر-لمبرت استفاده شد [۵۵]:

$$a = 2.3.3 \frac{A}{t} \quad (8-3)$$

که در این رابطه A جذب اپتیکی، t ضخامت نمونه و a نیز ضریب جذب نوری است. با معلوم شدن ضریب جذب اپتیکی نمونه می‌توان بزرگی و نوع گاف نواری (E_g) آن را بدست آورد. عوامل گوناگونی می‌تواند برگاف نواری ماده نیم‌رسانا تاثیر بگذارند از آن جمله می‌توان به پدیده‌های محدودیت کوانتومی و دنباله نواری ناشی از ناخالصیها و ناراستیهای بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیده‌ها پرداخته شده است.

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آنها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه‌ای دارند [۵۴]. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچکتر از (۵۰ nm)، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می‌باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه‌ای افزایش می‌یابد شکل ۳-۸. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول موج‌های کوتاهتر (انتقال به سوی آبی) می‌گردد.

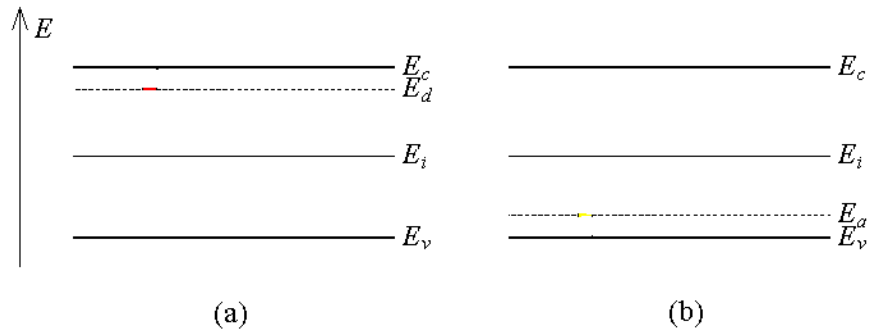


شکل ۳-۸: مقایسه ترازهای انرژی بین دو لبه نواری مواد در مقیاس‌های کپه‌ای و نانو ناشی از اثر محدودیت کوانتومی [۲۱]

در یک بلور واقعی ناکاملی‌هایی وجود دارد که ممکن است به صورت نواقص ذاتی (تهی‌جاها، نواقص پاد-نقطه‌ای^۱ و...) بوده و یا ناکاملی‌های غیرذاتی (ناخالصی‌های شیمیایی^۲) در ساختار بلوری وارد شوند. وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می‌گردد. این ترازها می‌توانند شکل ۳-۹ نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند.

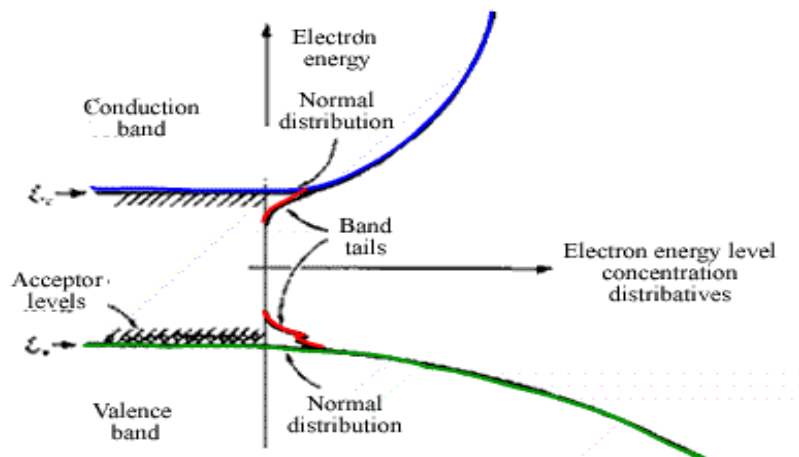
ترازهای انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی E_d (انرژی یونش بخشنده) از لبه نوار رسانش E_c اندازه‌گیری می‌شود [۵۶]. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم‌های بالا می‌تواند منجر به شکل‌گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیم‌رسانا شود.

1/Anti-site Defeects
2/Chemical impurities



شکل ۳-۹: تصویر طرح واره (a) تراز دهنده E_d (b) تراز پذیرنده E_a

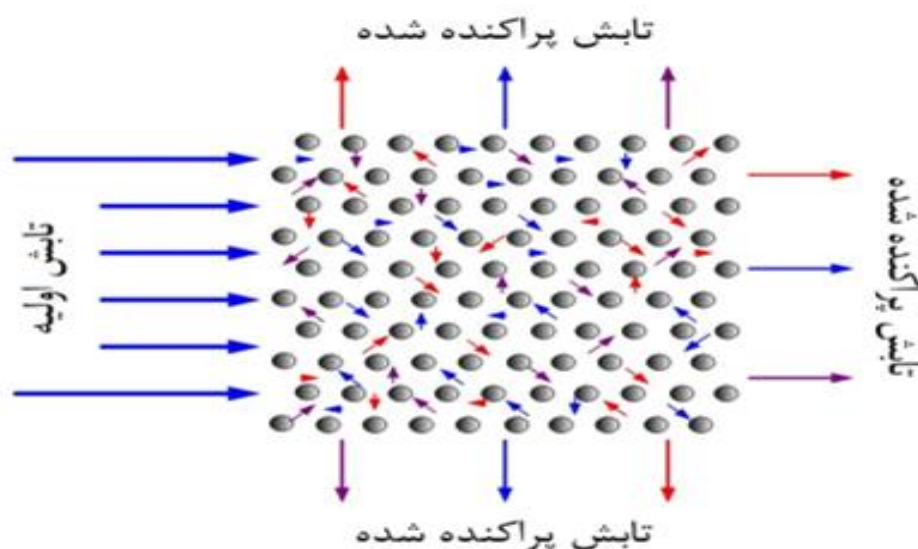
مطابق شکل ۳-۱۰ برای یک شبکه کاملاً متناوب توابع موج الکترونی در سراسر ماده پیوسته‌اند و انرژی‌های مجاز آنها در نوارهای انرژی معینی که با گاف‌های انرژی ممنوع از یکدیگر جدا می‌شوند قرار دارند. اگر پتانسیل با تناوب کاتوره‌ای، مانند مواد آمورف، برقرار باشد تصویر نواری هنوز به قوت خود باقی می‌ماند، زیرا تاثیر عمده بر الکترون از نظم کوتاه برد حاصل می‌شود و این نظم در مواد آمورف همچنان وجود دارد. این تناوب موضعی باز هم نوارهای انرژی مجاز و ممنوع ایجاد می‌کند. ولی غیبت نظم بلند برد، این اثر را دارد که لبه‌های نوارها را پهن می‌کند و به صورت دنباله در می‌آورد [57].



شکل ۳-۱۰: طرح واره دنباله نواری در جامدات آمورف

۳-۳-۵- طیف‌نگار رامان

در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان^۱ کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول‌های خاص به دلیل پراکندگی غیر کشسان^۲ متفاوت از طول موج تابش اولیه است. میزان اختلاف در طول موج‌ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می‌کند. [۵۸]. طیف سنجی رامان^۳ یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است که با شناسایی مولکول‌ها سر و کار دارد. این روش کاربردهای گسترده‌ای در شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی و تعیین ساختار شیمیایی برخی ترکیبات دارد. طبق شکل ۳-۱۱ زمانی که یک تابش الکترومغناطیسی از یک محیط شفاف عبور می‌کند، گونه‌های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده می‌کنند [۵۹].



شکل ۳-۱۱: پراکنده شدن تابش فرودی در اثر برخورد با مولکول‌های موجود در ماده [۵۹]

1 C.v.raman

2 Inelastic Scattering

3 Raman Spectroscopy

۳-۳-۵-۱-پراکندگی، اجزاء، مزایا و محدودیت ها در طیف نگار رامان

در اثر برخورد نور با ماده، با توجه به طول موج تابش پراکنده شده دو نوع پراکندگی رایلی^۱ و رامان^۲ خواهیم داشت. پراکندگی رایلی به وسیله ذراتی ایجاد می شود که اندازه آنها به مراتب کوچکتر از طول موج تابش باشد. در اثر این نوع پراکندگی طول موج تابش تغییر نمی کند و تحت عنوان پراکندگی کشسان^۳ هم دسته بندی می شود. پراکندگی رامان با طول موج بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه، استوکس^۴ و طول موج کوتاهتر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه با نام آنتی استوکس^۵ شناخته می شوند [۶۰]. اگرچه اسپکتروسکوپ رامان یک ابزار بسیار قدرتمند برای مطالعه گرافن، MOS₂ و WS₂ تک لایه و چندلایه عمدتاً هنوز هم ناشناخته است. پراکندگی رامان طیف سنجی رامان نه تنها می تواند تعداد لایه ها، بلکه پروب جزئیات دقیق در ساختار نوار الکترونیک و پراکندگی فونون از طریق پراکندگی رامان رزونانس شناسایی کند [۶۱-۶۷]. مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن تشکیل می دهند. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثراً لیزری هستند. متداولترین منابع لیزری عبارتند از لیزر یون آرگون با طول موج های (۴۸۸ nm و ۵۱۴/۵)، یون کریپتون با طول موج های نزدیک به (۵۳۱ nm و ۶۴۷)، هلیوم نئون با طول موج ۶۳۲/۸ nm، لیزر دیودی با طول موج (۷۸۲ nm و ۸۳۰) و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm است. در این پایان نامه از منبع لیزری با طول موج ۵۳۲ نانومتر در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است. آنالیز میکروسکوپ رامان، یک روش قدرتمند، سریع و غیر مخرب است که امکان میکرو آنالیز شیمیایی و تصویربرداری شیمیایی (تهیه نقشه شیمیایی) را فراهم می کند. عدم نیاز به آماده سازی نمونه، در جامد، مایع، گاز، ایجاد طیف های واضح با مقدار هم پوشانی و ترکیب کمتر نسبت به روش های آنالیز مادون قرمز، عدم تخریب نمونه، تهیه اطلاعات از ترازهای ارتعاشی و چرخشی پیوندهای مولکولی، تشخیص فاز کریستالی و عدم تداخل آب در طیف های

1 Rayleigh Scattering

2 Raman Scattering

3 Elastic

4 Stokes

5 anti-Stokes

رامان نسبت به IR از مزایای طیف‌نگاری رامان هستند.

محدودیت‌های رامان، حساسیت ذاتی کم (حدوداً از هر ۱ میلیون فونون تنها یکی از آنها دچار تفرق رامان خواهد شد)، احتمال بالای ایجاد پراش فلورسانس نسبت به پراش رامان، پرتوهای حاصل از اثر فلورسانس مواد که در زمینه طیف قرار می‌گیرند و تشخیص پیکهای رامان را با مشکل روبرو می‌کنند، نیاز به منابع لیزری و فیلترهای گران قیمت، امکان مخرب بودن با تمرکز بیش از حد پرتو در یک نقطه از نمونه می‌باشند.

۳-۴- جمع بندی

در این فصل به معرفی برخی از روشهای سنتز ولایه نشانی، مانند کندوپاش و آبی-گرمایی پرداخته شد. همچنین توضیح مختصری دربارهٔ دستگاه‌های مشخصه یابی، و دستگاه‌های استفاده شده در این پایان نامه از قبیل کندوپاش، FESEM، XRD، EDAX، طیف‌نگار UV-Vis، طیف‌نگار رامان داده شد. و نیز نحوه بدست آوردن برخی از کمیت‌های مهم از جمله اندازه بلورک، کرنش و گاف نواری اشاره شد.

فصل چهارم: تحلیل و تفسیر نتایج تجربی سنتر نانو

ساختارهای دی سولفید یگسنتین

۴-۱- مقدمه

در این پایان نامه از روش آبی-گرمایی برای تهیه نانو ذرات دی سولفید تنگستن با اضافه کردن CTAB در مقادیر متفاوت و همچنین برای تهیه محلول اولیه از تیوره و برای محلول ثانویه از سولفید سدیم استفاده شد. این روش برای تهیه نانو ساختارهای WS_2 به دلیل سادگی، سرعت انجام، دمای پایین و هزینه‌های نسبتاً کم آن بسیار مناسب است. همچنین با استفاده از روش کندوپاش برای تهیه لایه‌های نازک دی سولفید تنگستن در جو آرگون و اتمسفرهای متفاوت و لایه‌نشانی زیرلایه در دمای اتاق و دمای $250^\circ C$ از هدف $99/999\%$ WS_2 با زیرلایه شیشه استفاده شد. در ادامه پس از آماده سازی نمونه‌ها به مطالعه ویژگی‌های ساختاری، نوری، و ریخت‌شناسی سطح آن‌ها با استفاده از آنالیزهای XRD ، SEM ، EDAX ، طیف نگار UV-Visible و طیف نگار رامان پرداخته شد.

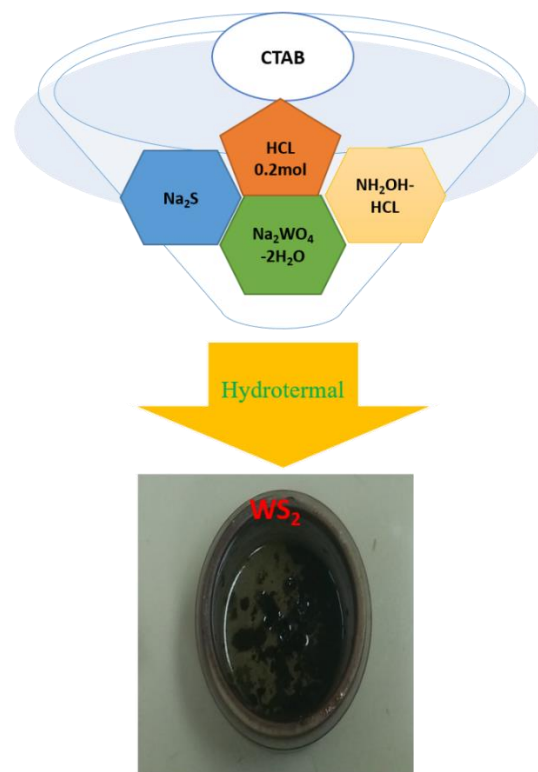
۴-۲- سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای WS_2 به روش آبی-گرمایی

۴-۲-۱- بررسی و تأثیر مقدار سورفکتانت CTAB در محلول اولیه بر رشد نانو

ساختارهای WS_2

تمام وسایل و لوازم قبل از سنتز، جهت حذف آلودگیها به شرح زیر کاملاً شستشو داده و تمیز شدند. ابتدا با آب و مایع صابون شستشو و در محلول آب دوبار تقطیر در $80^\circ C$ حرارت داده شد. سپس در محلول اتانول و آب دوبار تقطیر شده قرار داده و اجازه داده شد تا بجوشد. و در انتها نیز داخل بشر بزرگتر حاوی محلول رقیق شده HCL با آب دوبار تقطیر شده در دستگاه التراسونیک قرار داده شد و سپس توسط پمپ باد خشک گردید. نانو ساختارهای دی سولفید تنگستن به شرح زیر به صورت پودر سنتز شدند. ۳۰ ml آب دوبار تقطیر شده و پیش ماده‌های تهیه شده، شامل ۱/۶۵ g سدیم تنگستات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)، ۰/۶۹۵ g هیدروکسیل آمین هیدرو کلرید ($NH_2OH \cdot HCL$) و ۱/۶۴۵ g تیوره ($CH_4 \cdot N_2S$) و CTAB به که همگی از شرکت مرک آلمان و با خلوص بالا تهیه شده اند. به ترتیب

در بشر ۱۰۰ ml ریخته شد. و روی همزن مغناطیسی پر قدرت در دمای اتاق قرار داده شد تا پس از کمی هم خوردن (تازمانی که محلول شفاف شود) حل شدند و pH محلول، با اضافه کردن اسید رقیق شده 0.2 M HCL در مقدار ۶ تنظیم شد. پس از اتمام مراحل محلول به داخل اتوکلاو انتقال داده و در دمای 180°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. پس از خنک شدن در دمای اتاق، رسوبات به دست آمده چندین مرتبه با آب و اتانول توسط دستگاه سانتریفیوژ شستشو داده شد تا ذرات معلق درون محلول جداسازی شوند. در نهایت نانو مواد و پودرهای به دست آمده در دمای 60°C به مدت ۱۰ ساعت خشک‌سازی شد. در شکل ۴-۱ طرح واره مراحل سنتز مشاهده می‌شود. در انجام سنتزهای بعدی تمام این مراحل یکسان می‌باشد و تنها تغییر، پس از حل شدن کامل پیش ماده‌ها، CTAB به مقدار 0.18 g و 0.24 g کم کم به آن اضافه شد. برای توصیف بهتر نمونه‌ها، نمونه بدون سورفکتانت، با 0.18 g و با 0.24 g CTAB به ترتیب H_1 ، H_2 ، H_3 نامگذاری شدند. در جدول ۴-۱ مقادیر پارامترهای نمونه‌ها نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: طرح واره مواد اولیه جهت سنتز WS_2

جدول (۴-۱): مقادیر پارامترهای نمونه‌های H₁، H₂، H₃ به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g، سورفکتانت CTAB در محلول اولیه

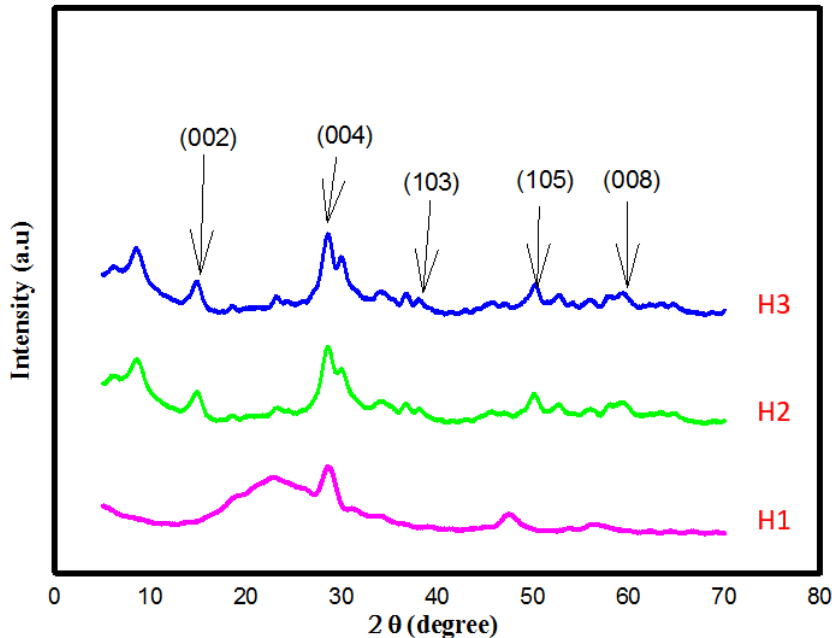
نمونه	مورفولوژی	حجم محلول	pH محلول	وضعیت هیدروترمال	پیش ماده‌ها	CTAB
H ₁	نانوکره	۳۰ mL	۶	۱۸۰ °C ، ۲۴ h	Na ₂ WO ₄ - 2H ₂ O, NH ₂ OH- HCL, CH ₄ N ₂ S	---
H ₂	نانومیله و نانو صفحه	۳۰ mL	۶	۱۸۰ °C ، ۲۴ h	Na ₂ WO ₄ - 2H ₂ O, NH ₂ OH- HCL, CH ₄ N ₂ S	۰/۱۸ گرم
H ₃	مخلوط نانومیله و نانوذرات	۳۰ mL	۶	۱۸۰ °C ، ۲۴ h	Na ₂ WO ₄ - 2H ₂ O, NH ₂ OH- HCL, CH ₄ N ₂ S	۰/۲۴ گرم

۴-۲-۱-۱- مطالعه ساختاری

شکل ۴-۲ الگوهای XRD نمونه های آماده شده با غلظت های مختلف CTAB را نشان می دهد. قله های پراکندگی با کارت استاندارد JCPDS No. 08-0237 مطابقت داشت. نشان داد که نمونه های WS₂ در ساختار بلوری شش گوشه، با ثابت شبکه $a = 3.15400$ و $b = 3.15400$ و $c = 12.36200$ رشد یافته اند. [۲۸، ۳۰]. رشد نمونه ها در راستای ترجیحی (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۳)، (۱۰۵) و (۰۰۸) تشکیل یک ساختار لایه ای را برای نمونه ها نشان می دهد. قوی تر بودن شدت قله ها در نمونه H₃ نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه می باشد. در راستای آسان رشد نمونه ها در جهت (۰۰۴) می باشد. شکل ۴-۲ نشان می دهد که نمونه ها صرف نظر از مقدار سورفکتانت در محلول اولیه عملاً مشابه هم می باشند. نتایج نشان می دهد که سورفکتانت اثر کمی بر ساختار و خلوص نمونه های سنتز شده در شرایط مصنوعی داشته است [۳۰]. قله های کوچک دیگری در الگوی XRD دیده می شود که اولین قله مربوط به تری اکسید تنگستن WO₃ می باشد و بقیه می تواند مربوط به W₃S₆ با کارت (JCPDS Card # 96-591-0004) و W₂S₄ با کارت (JCPDS Card # 96-900-9146) با ساختار راست گوشه و (WS₂) با

کارت (JCPDS 01-084-1399) با ساختار بلوری شش گوشه باشد. با این حال با توجه به نمودار شدت

قله‌های مربوط به فاز WS_2 قوی تر می‌باشد.



شکل ۴-۲: الگوهای XRD نمونه‌های WS_2 سنتز شده H_3 , H_2 , H_1 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول اولیه

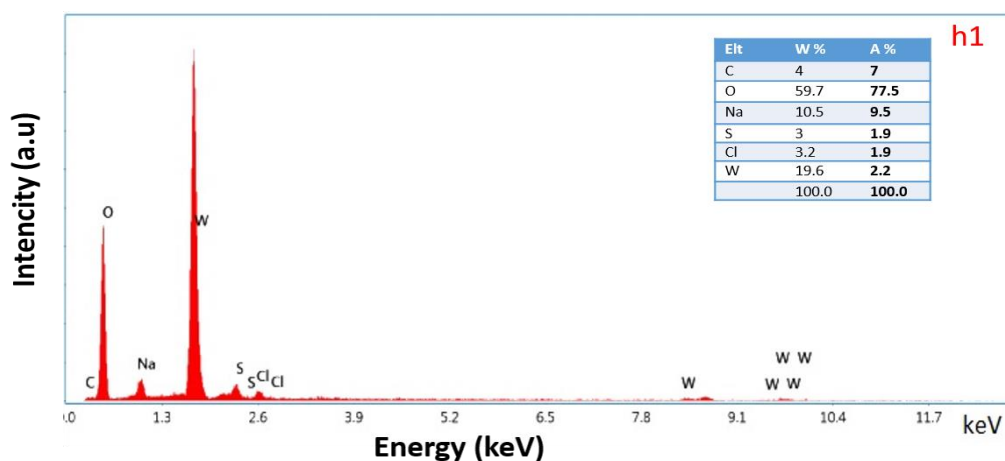
در جدول ۴-۲ داده‌های استخراج شده از آنالیز XRD برای نمونه‌های H_1 ، H_2 ، H_3 در راستای ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴) آورده شده است. با استفاده از رابطه شرر (۳-۴) برای نمونه‌های H_1 ، H_2 ، H_3 اندازه بلورک‌های نانوذرات، کرنش و چگالی دررفتگی در راستای ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴) محاسبه گردید و در جدول ۴-۲ قرار داده شد. تغییرات در اندازه بلورک‌های محاسبه شده در جدول ۴-۲ می‌تواند مربوط تشکیل ناکامل ساختار بلوری دی سولفید تنگستن و نقصها با تغییر کرنش باشد. وجود کرنش داخلی می‌تواند عاملی برای تکمیل مراکز نقص باشد. وجود انرژی کرنش اگر از یک مقداری بیشتر شود می‌تواند باعث تخریب پیوند در فصل مشترک شود و ایجاد پدیده ای به نام نا آراستی های بلوری یا دررفتگی کند. همانطور که مقدار سورفکتانت محلول پیش ماده افزایش می‌یابد، میزان بلوری شدن WS_2 افزایش می‌یابد، شدت قله‌ها به تدریج بهبود یافته و نشان دهنده بهبود بلورینگی نانوساختارهای

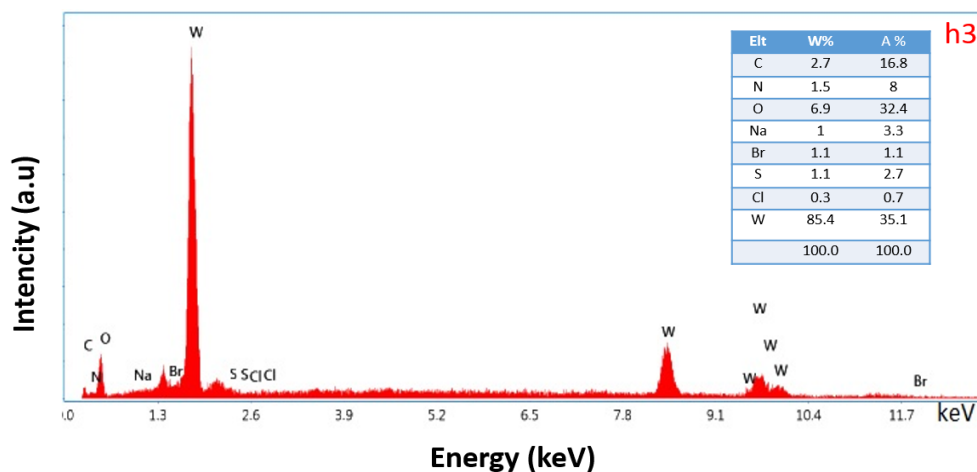
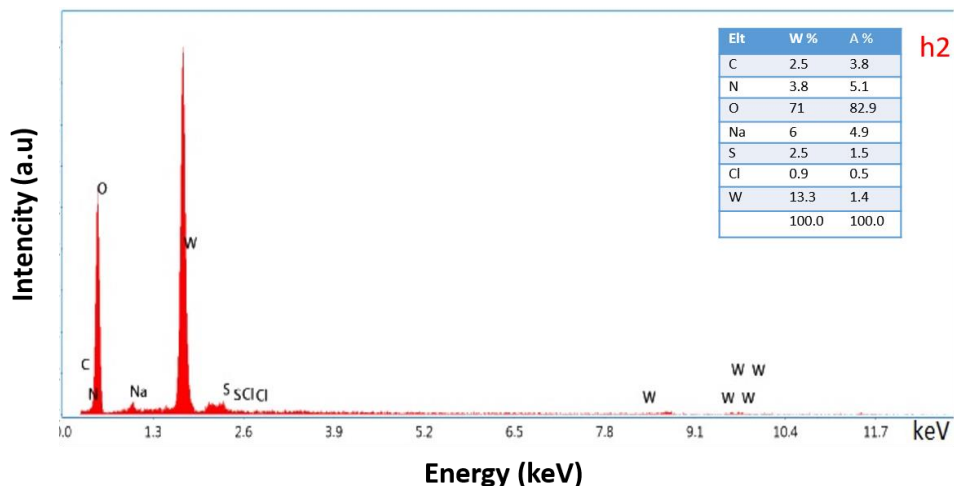
WS₂ است.

جدول (۲-۴): داده های خروجی از آنالیز XRD اندازه دانه، کرنش و چگالی در رفتگی نمونه های H₁، H₂، H₃

نمونه	Hkl	2θ	چگالی در رفتگی (cm ⁻²)	کرنش	اندازه بلورک (nm)
H ₁	(۰۰۲)	۱۴/۱۵	۰/۲۸۶۹	۰,۰۱۰۶	۱/۸۶۶
	(۰۰۴)	۲۸/۸۸	۲/۰۳۴۷	-۰,۰۲۱۲	۰/۷۰۱
H ₂	(۰۰۲)	۱۴/۱۵	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۴۸	۱۰/۰۴
	(۰۰۴)	۲۸/۸۸	۰,۰۰۰۲	-۰,۰۰۰۶	۵۹/۲۲
H ₃	(۰۰۲)	۱۴/۱۵	۰,۰۲۶۲	۰,۰۰۷۸	۶/۱۶۸
	(۰۰۴)	۲۸/۸۸	۰,۰۰۱۸	-۰,۰۰۱۵	۲۳/۳۲

۲-۱-۲-۴- طیف‌نگار تفکیک انرژی پرتو X (EDAX)





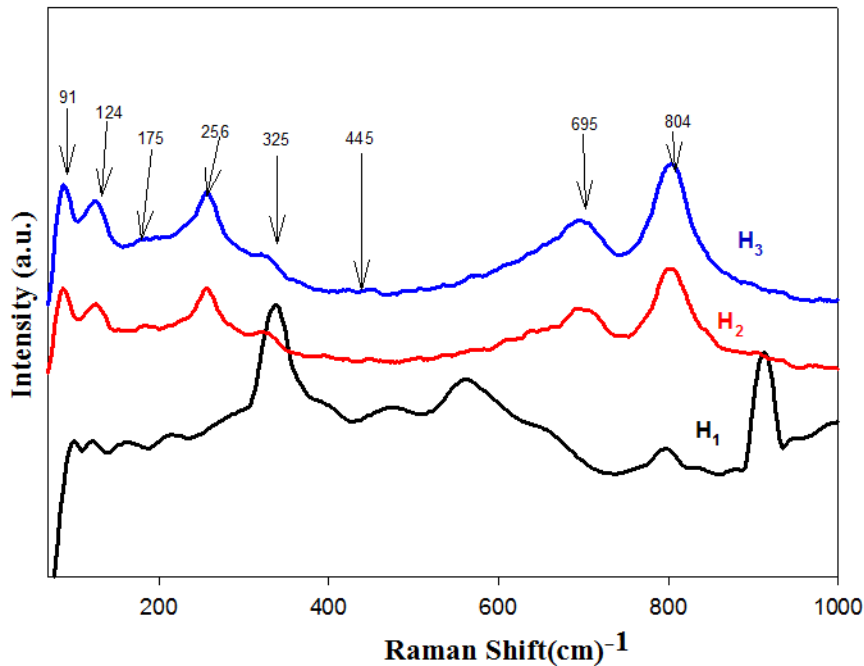
شکل ۳-۴: طیف پراش EDAX نمونه‌های H_3 , H_2 , H_1 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول اولیه

تجزیه و تحلیل عناصر نمونه‌ها، طیف EDAX برای نمونه‌های مختلف WS_2 در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. حضور عنصر گوگرد (S) و تنگستن (W) به عنوان عناصر اصلی در همه آنالیزها مشاهده می‌شود. حضور عناصر دیگری در مقدار کم مربوط به پیش ماده‌ها می باشد. البته با حضور بالای اکسیژن (O) احتمال تشکیل WO_3 بیشتر است. علاوه بر این شدت نسبی قله‌ها نشان می‌دهد که نسبت اتمی S به W برای نمونه‌ها کمتر است که این به علت بالا بردن دما و حرارت در سنتز برای جداسازی عناصر از مواد و تشکیل ترکیب WS_2 می‌باشد که قبل از تشکیل کامل ترکیب، به دلیل دمای پایین

گوگرد مقداری از عنصر زودتر جدا شده، و اکسید شده است. از اینرو کمتر وارد واکنش می‌شود که برای جبران می‌توان از باز پخت مجدد این ترکیب با پودر گوگرد در کوره حرارتی (CVD) استفاده کرد [۶۸].

۴-۲-۱-۳- مطالعه‌ی طیف‌نگاری رامان

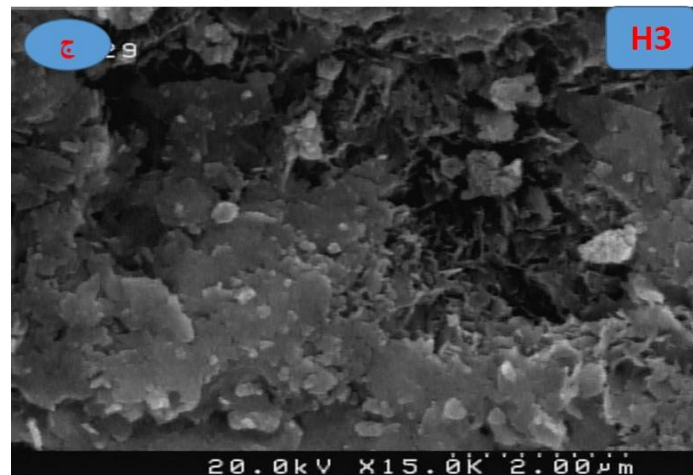
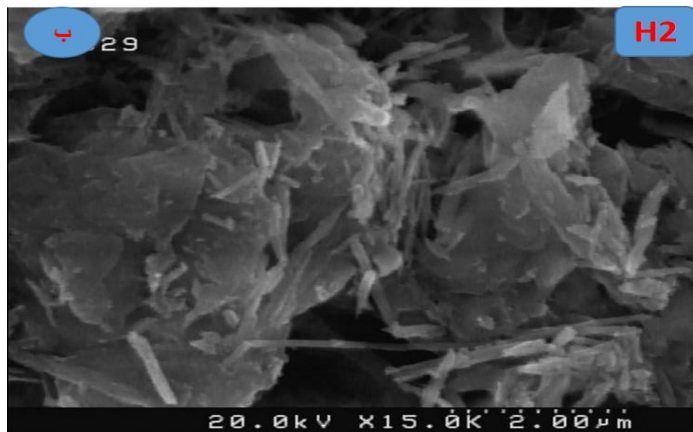
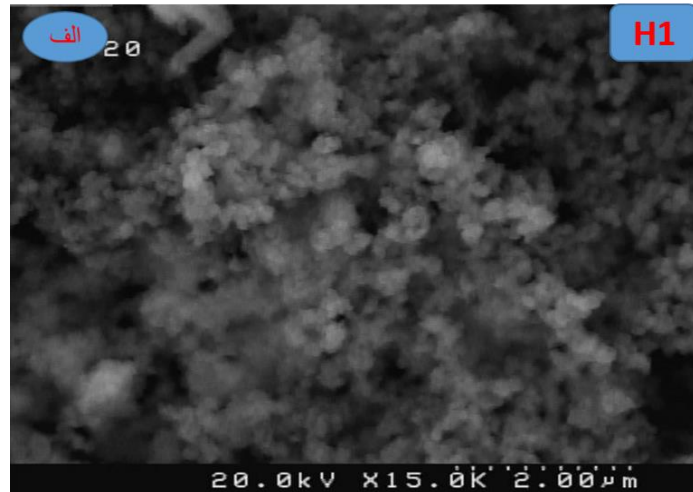
اولین حالت‌های مد WS_2 در (E_g) 348 cm^{-1} و (A_{1g}) 418 cm^{-1} می‌باشد و حدود 70 cm^{-1} است که به ترتیب مربوط به حالت‌های شبکه و بیرون ارتعاشات شبکه است. و همچنین یک حالت منطقه لبه که توسط اختلال فعال می‌شود که به عنوان حالت آکوستیک طولی LA در نقطه (M) است. فونون‌های طولی آکوستیک (M) LA حرکات جمعی درون صفحه اتم‌ها در شبکه هستند. نماد (M) اشاره به جهت خاص و مقدار شتاب بار از فونون در پراکندگی فونون در نقطه M منطقه بریلوئن ظاهر می‌شود. قله‌های اضافی به ترکیب چند فونون این حالت‌ها مربوط می‌شوند [۶۹-۷۱]. در شکل ۴-۴ ۴ قله‌های رامان ثبت شده برای WS_2 در موقعیت‌های (E_g) 325 cm^{-1} ، (E_{2g}) 265 cm^{-1} ، (B_{1g}) 695 cm^{-1} ، (M) LA 175 cm^{-1} ، (B_{1g}) 804 cm^{-1} قرار دارند و همچنین قله‌های دیگری که مربوط به دیگر ترکیبات WS_2 و مخلوط این ترکیبات، مانند ترکیب با کربن دیده می‌شود. که تقریباً مطابق با گزارش دیگران می‌باشد و به معنای تشکیل ساختار بلوری است. مدهای (M) LA 175 cm^{-1} ، (E_{2g}) 264 cm^{-1} و (E_g) 325 cm^{-1} وابسته به تشکیل پیوند WS_2 می‌باشند [۷۲].



شکل ۴-۴: طیف رامان نمونه‌های H_3 , H_2 , H_1 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول اولیه

۴-۲-۱-۴- ریخت شناسی نمونه‌ها

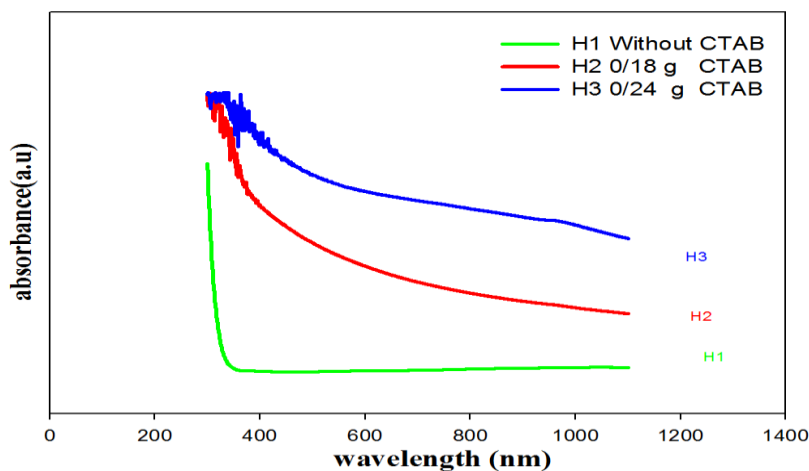
به منظور مطالعه ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از دستگاه SEM استفاده شد. شکل ۴-۵ نشان دهنده سه مورفولوژی متفاوت از نانو پودرهای WS_2 که با استفاده از مقادیر متفاوت سورفکتانت تهیه شده‌اند را نشان می‌دهد. شکل ۴-۵(الف) نانوکره‌ها و نانو ذرات با یک‌سری دانه‌های به هم چسبیده WS_2 با ابعاد حدود نانو متری به صورت کاملاً متراکم تشکیل شده است. در شکل ۴-۵(ب) تصویر SEM از مقادیر زیادی نانو صفحه و نانومیله WS_2 با طول حدوداً میکرومتری و ضخامت نانومتری تشکیل شده است. در شکل ۴-۵(ج) تصویر آنالیز SEM را مخلوطی از نانو صفحه، نانو میله‌ها و نانو ذرات WS_2 را نشان می‌دهد. در این شکل تصویر سطح نمونه H_3 ظاهراً به علت اضافه شدن بیش از مقدار مناسب سورفکتانت باعث عدم یکنواختی سطح در این نمونه شده است. خوردگی در سطح بیشتر پیدا شده و نانو ذرات سنتز شده به صورت در هم ریخته و مخلوط دیده می‌شوند. تغییر مورفولوژی در نمونه‌ها از H_1 تا H_3 به مرور با افزایش CTAB تاثیر بر ساختار سطحی ماده را به وضوح نشان می‌دهد.

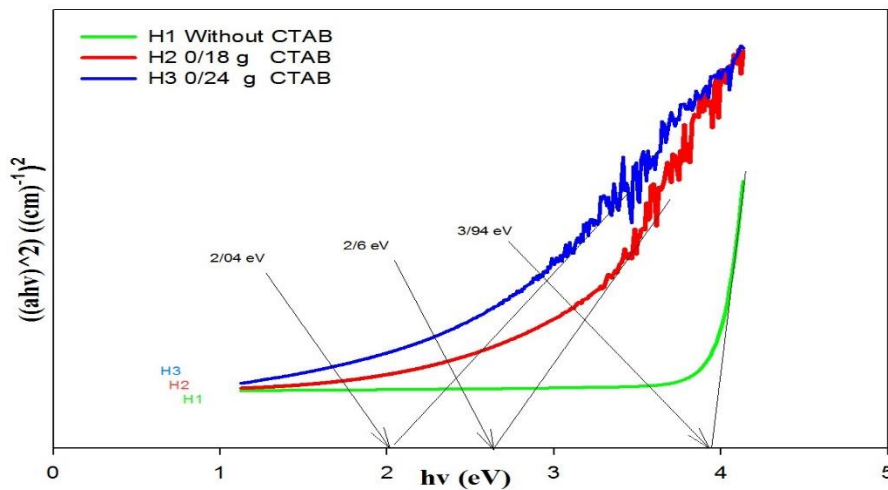
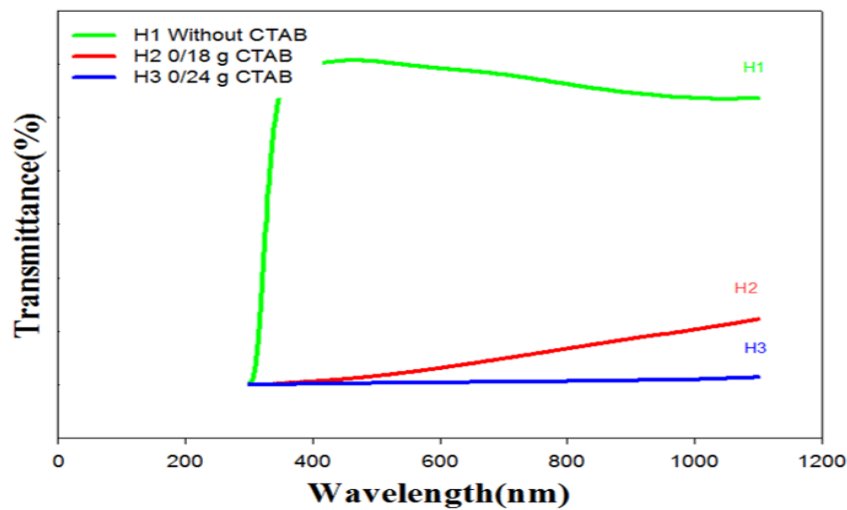


شکل ۴-۵: تصاویر SEM ثبت شده برای نمونه‌های H₁, H₂, H₃ به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول اولیه

۴-۲-۱-۵- ویژگی های نوری

در شکل ۴-۶ طیف جذب و گاف نواری نمونه‌ها حاصل از دستگاه طیف نگار UV در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۵۰ nm داده شده است. نتایج بدست آمده بیانگر این است که نمونه H₁ در طول موج حدود ۳۵۰ nm جذب کاهش شدیدی پیدا کرده و سپس از حدود ۳۸۰ تا ۱۱۰۰ nm ثابت است. در صورتی که با افزودن CTAB میزان جذب افزایش یافته است. بیشترین جذب در نمونه H₃ مشاهده می‌شود. برای تخمین برآیند ناحیه خطی نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ از رابطه (۳-۴) استفاده شد. شکل ۴-۶ گاف نواری نمونه‌های مختلف WS₂ را نشان می‌دهد. براساس محاسبات مطالعات طیف نگاری در محدوده UV و قابل مشاهده، گاف نواری برای فیلم‌های نازک دی سولفید تنگستن ۱/۹۳ eV برابر است که باعث تسهیل کاربرد آنها در عناصر فتوولتائیک می‌شود. گاف نواری به ترتیب برای نمونه‌های H₁، H₂، H₃ برابر ۳/۹۴، ۲/۶ و ۲/۰۴ eV بدست آمد که ۲/۰۴ eV بسیار نزدیک به مقادیر بدست آمده تک بلور WS₂ بدست آمده توسط برانکن^۱ و همکاران او می‌باشد [۱۹]. نتایج محاسبه گاف نواری نشان می‌دهد که با افزایش مقدار سورفکتانت در محلول اولیه و تغییر مورفولوژی نمونه‌ها میزان جذب بیشتر شده است.





شکل ۴-۶: نمودارهای جذب، عبور و گاف نواری برای نمونه‌های H₁, H₂, H₃ به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول اولیه

۴-۲-۲- مطالعه‌ی سولفید سدیم در پیش ماده برای محلول ثانویه سنتز WS₂

در این سنتز با استفاده از گزارش آقای کاو^۱ و همکاران برای تهیه محلول نانو ساختارهای WS₂ از سولفید سدیم Na₂S به جای تیوره CH₄N₂S استفاده شد [۳۱]. در این سنتز ۳۰ ml آب دوبار تقطیر شده در بشر ۱۰۰ ml ریخته شد. پیش ماده‌های تهیه شده، شامل ۱/۶۵ g سدیم تنگستات، ۰/۷۲۵ g هیدروکسیل آمین هیدرو کلرید، ۱/۱۷ g سولفید سدیم به ترتیب به آن اضافه گردید. مراحل بعدی مانند

سنتز قبل صورت گرفت. رسوبات سیاه رنگ مایل به خاکستری به دست آمده را چندین مرتبه با آب و اتانول توسط دستگاه سانتریفیوژ شستشو داده شد تا ذرات معلق درون محلول جداسازی شوند و محصول نهایی در کوره حرارتی CVD در دمای 800°C به مدت ۱۰ ساعت خشک‌سازی شد. برای توصیف بهتر نمونه‌ها، نمونه بدون سورفکتانت، با 0.18 g و با 0.24 g CTAB به ترتیب L_3 ، L_2 ، L_1 نامگذاری شدند. در جدول ۳-۴ مقادیر پارامترهای نمونه‌ها نشان داده شده است.

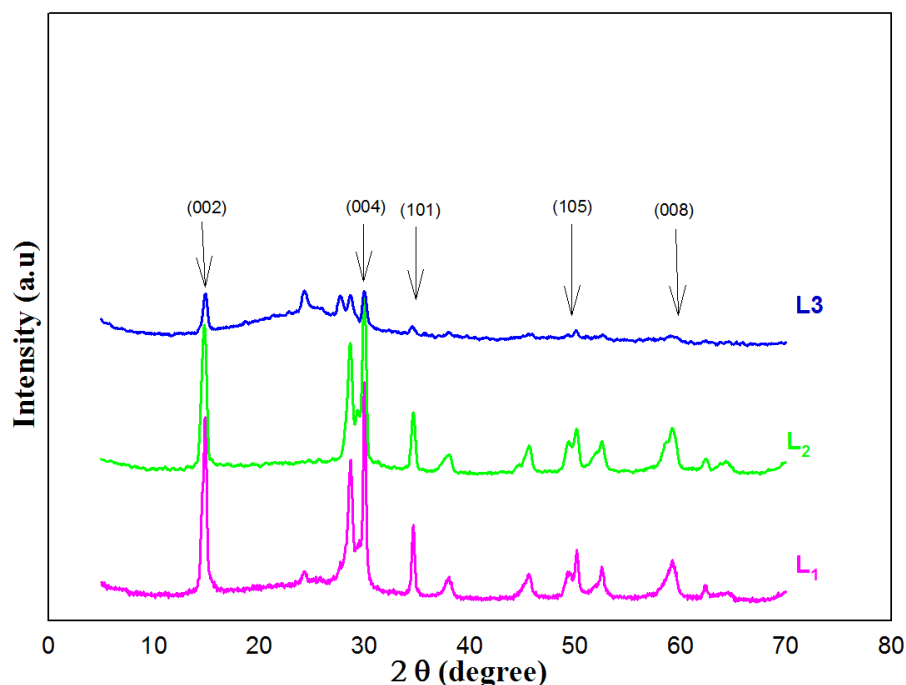
جدول (۳-۴): مقادیر پارامترهای نمونه‌های سنتز شده L_3 ، L_2 ، L_1 به ترتیب با مقادیر مختلف 0 ، 0.18 ، 0.24 g سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه

نمونه	مورفولوژی	حجم محلول	pH محلول	وضعیت هیدروترمال	پیش ماده‌ها	CTAB
L_1	نانو گل و نانو صفحه	۳۰ mL	۶	180°C ، ۲۴ h	Na_2WO_4 ، NH_2OH - HCl ، Na_2S	---
L_2	نانو صفحه	۳۰ mL	۶	180°C ، ۲۴ h	Na_2WO_4 ، NH_2OH - HCl ، Na_2S	۰/۱۸ گرم
L_3	نانو کره	۳۰ mL	۶	180°C ، ۲۴ h	Na_2WO_4 ، NH_2OH - HCl ، Na_2S	۰/۲۴ گرم

۴-۲-۱- بررسی خواص ساختاری نمونه‌های L_3 ، L_2 ، L_1

الگوی XRD نمونه‌ها در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این شکل بیانگر این است که ساختار بلوری نمونه‌های WS_2 در فاز شش‌گوشی رشد یافته‌اند. که مطابق صفحه (۰۰۲) با کارت استاندارد (JCPDS No. 08-0237)، دارای ثابت شبکه $a = 3.15400$ و $b = 3.15400$ و $c = 12.36200$ است [۲۸، ۳۰]. قله‌های شکل ۴-۷ حاکی از سنتز موفق نانو ساختار با ساختار شش‌گوشی در سورفکتانت‌های مختلف با سولفید سدیم می‌باشند. که در صفحات ترجیحی (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۱)، (۱۰۵)، (۰۰۸) تشکیل ساختار بلور ترکیب WS_2 را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. شدت قله‌ها در نمونه

L1 و L2 قویتر است که نشان دهنده بلورینگی بهتر این نمونه‌ها می‌باشد. و در نمونه L3 با اضافه کردن سورفکتانت بیشتر و به دلیل پراش ناشی از چند لایه شدن ساختار بلور، قله‌ها و صفحات دارای هم پوشانی شده و شدت کمتری را نشان می‌دهد [۲۸]. در تمامی نمونه‌ها راستای آسان رشد در صفحات (۰۰۲) می‌باشد. همچنین قله‌های کوچک دیگری در الگوی XRD دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به حضور ترکیبات دیگر سولفید تنگستن شامل W₃S₆ (JCPDS Card # 96-591-0004) و W₂S₄ (JCPDS Card # 96-900-9146) با فاز سه‌گوشی و WS₂ (JCPDS 01-084-1399) با ساختار بلوری شش‌گوشی باشد. باین حال با توجه به نمودار شدت، قله‌های مربوط به فاز شش‌گوشی (WS₂) قویتر می‌باشد. در شکل ۴-۷ الگوهای XRD تمام نمونه‌های WS₂ با سنتز شده با سولفید سدیم در مقایسه با تیوره دارای قله‌هایی با شدت بیشتر و نظم بهتری می‌باشد. مشاهده می‌شود که در همه نمونه‌ها الگوی ساختاری، صرف نظر از سورفاکتانت عملاً مشابه می‌باشند؛ و سورفاکتانت بر ساختار و خلوص از نمونه‌های سنتز شده تاثیر نمی‌گذارد.



شکل ۴-۷: الگوی XRD نمونه‌های L₁، L₂، L₃ به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه

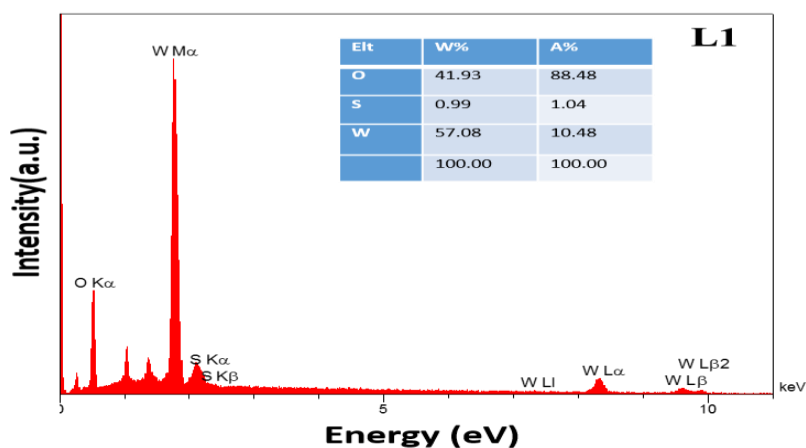
اندازه بلورک‌ها با سورفکتانت‌های مختلف در صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴) با استفاده از رابطه

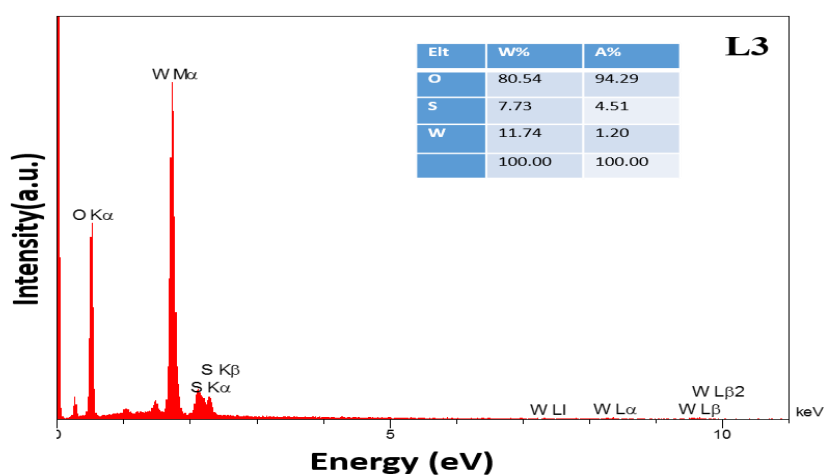
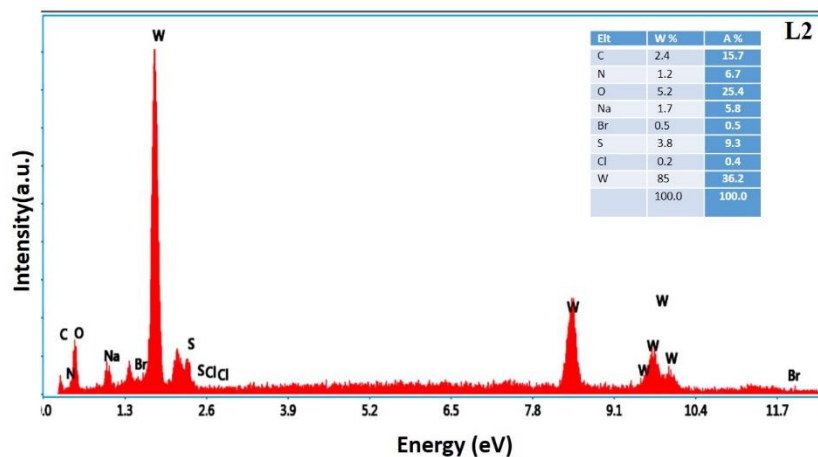
شرر (۴-۳) در نمونه های L_1 ، L_2 ، L_3 محاسبه شده و در جدول ۴-۴ قرار داده شده است.

جدول (۴-۴): داده های خروجی از آنالیز XRD اندازه دانه، کرنش و چگالی دررفتگی نمونه‌های L_1 ، L_2 ، L_3

نمونه	Hkl	2teta	چگالی دررفتگی (cm^{-2})	کرنش	اندازه بلورک (nm)
L_1	(۰۰۲)	۱۴,۳۲	۰,۲۳۰۲	۰,۰۲۱۶	۲,۰۸۳
	(۰۰۴)	۲۸,۸۸	۰,۰۵۴۴	-۰,۰۰۸۴	۴,۲۸۶
L_2	(۰۰۲)	۱۴,۳۲	۰,۵۸۳۲	۰,۰۳۴۴	۱,۳۰۹
	(۰۰۴)	۲۸,۸۸	۰,۰۶۳۴	-۰,۰۰۹۱	۳,۹۶۹
L_3	(۰۰۲)	۱۴,۳۲	۰,۵۶۳۹	۰,۰۳۳۸	۱,۳۳۱
	(۰۰۴)	۲۸,۸۸	۰,۷۳۶۱	-۰,۰۳۱۱	۱,۱۶۵

۴-۲-۲-۲-طیف‌نگار پراش پرتو X (EDAX)



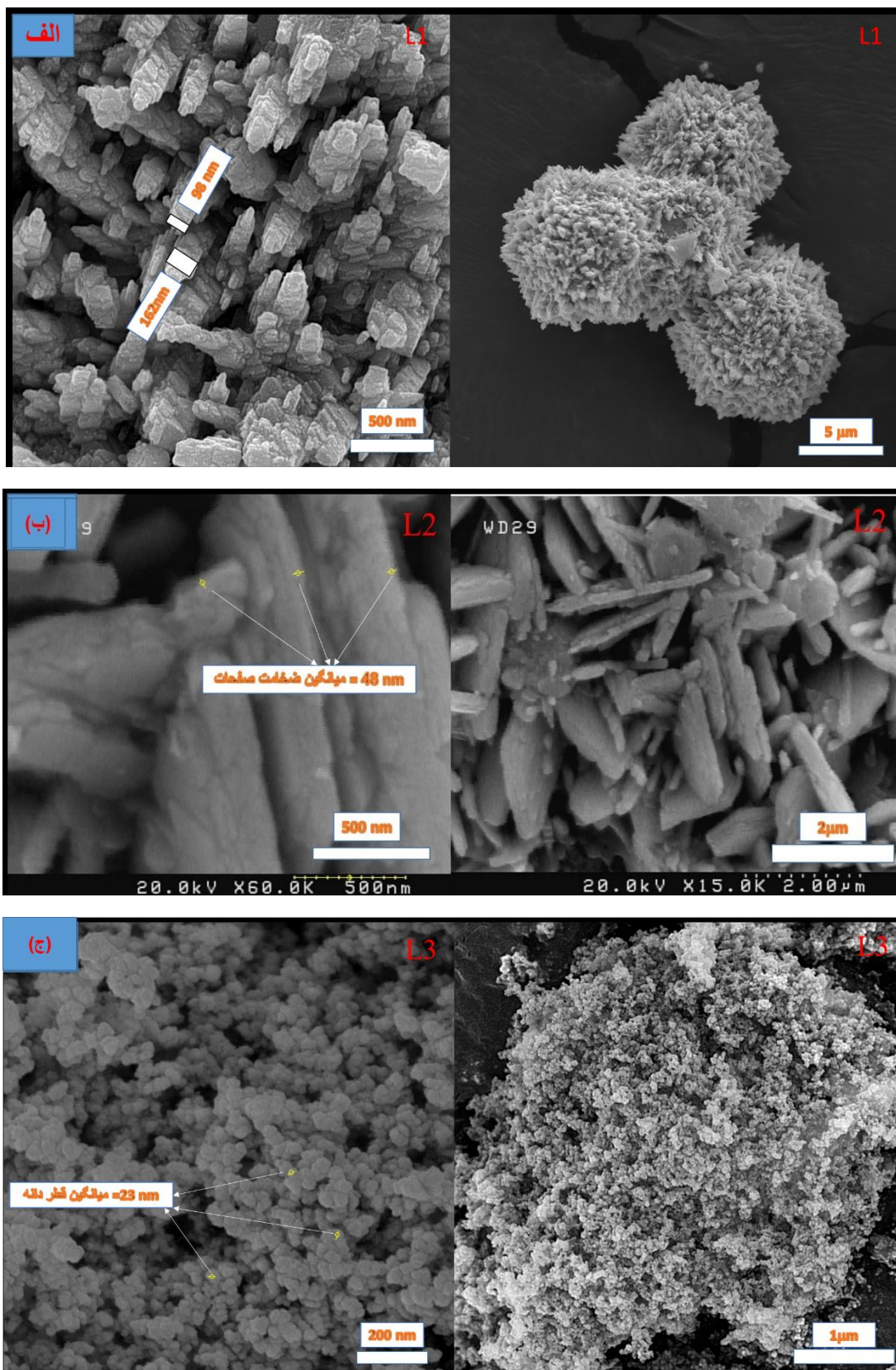


شکل ۴-۸ طیف پراش EDAX برای نمونه های L₁، L₂، L₃ به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه

برای تجزیه و تحلیل عناصر نمونه‌ها، طیف EDAX برای نمونه‌های مختلف WS₂ ثبت شد. مطالعات نشان از حضور عنصر گوگرد (S) و تنگستن (W) به عنوان عناصر اصلی در همه آنالیزها مشاهده می‌شود و عناصر دیگری که دیده می‌شود مربوط به عناصر موجود در پیش ماده‌ها می‌باشد که به همراه جداول عناصر در شکل ۴-۸ نشان داده شده است. همچنین حضور درصد اکسیژن بالا است که احتمال تشکیل WO₃ بیشتر است. در الگوی نمایشی EDAX از نمونه‌های پودر WS₂ که توسط پراش اشعه ایکس در شکل ۴-۸ انجام شد. قله های قوی برای W و S در طیف های ۱/۸۱ و ۲/۳۳ eV مشاهده می‌شود.

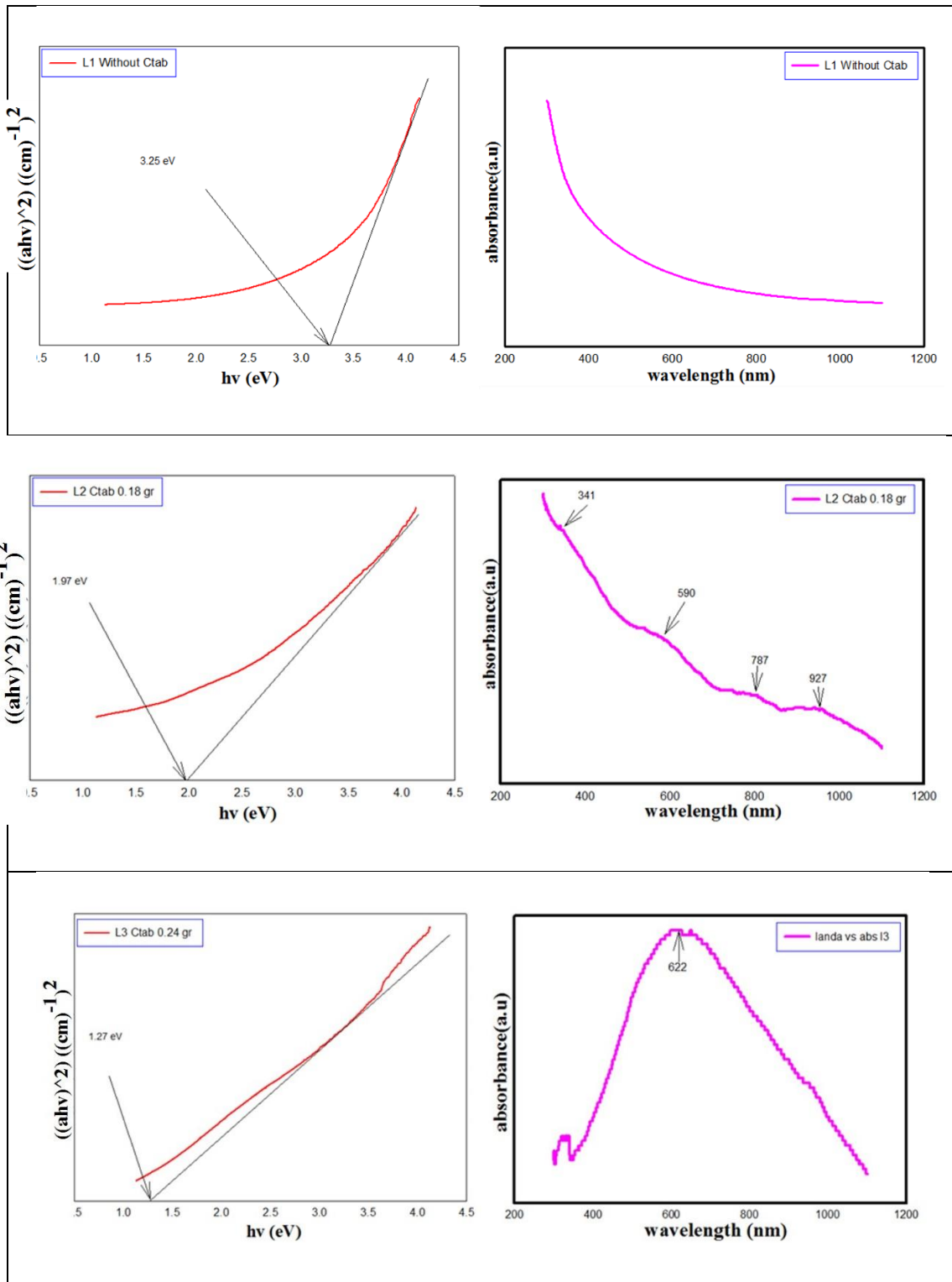
۴-۲-۳- مطالعه‌ی ریخت شناسی

شکل ۴-۹ تصاویر SEM سه مورفولوژی متفاوت از نانو ساختارهای WS₂ را نشان می‌دهد. شکل ۴-۹ (الف) تصویر SEM نانو گل‌هایی را که از نانو صفحات منظم و یکنواخت با طول حدود ۱۶۲ و عرض ۹۸ nm تشکیل شده اند، را برای نمونه L₁ نشان می‌دهد. در شکل ۴-۹ (ب) نانو صفحات میانگین ضخامت ۴۸ nm را برای L₂ نشان می‌دهد. در شکل ۴-۹ (ج) نانو کره‌های و نانو دانه‌های مترکم و یکنواخت با قطر میانگین ۲۳ nm را نشان می‌دهد. در این سنتز زمانی که هیچ CTAB اضافه نشد و سایر شرایط واکنش ثابت، نگه داشته شد محصولات صفحه مانند به دست آمد (الف). هنگامی که مقدار CTAB ۰/۱۸ گرم است، بدیهی است درصد نانو ساختارهای WS₂ در مقایسه با آنچه که در غیاب CTAB بدست آمده افزایش می‌یابد (ب). با افزایش بیشتر CTAB تا ۰/۲۴ گرم، نانو کره WS₂ یکنواخت بدست آمد (ج). با این حال، هنگامی که مقدار CTAB ۰/۰۶ گرم افزایش پیدا کرد، محصولات به دست آمده، علاوه بر مقدار کمی از ذرات، همگی کره مانند بودند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در این مطالعه یک مقدار مناسب CTAB (۰,۱۸ گرم) برای تشکیل نانو صفحات WS₂ یکنواخت مهم است. به طور کلی اعتقاد بر این بود که حضور سورفکتانت می‌تواند تاثیر گذاری در جهت گیری بلورهای نانو ساختار و انرژی پیوند داشته باشد [۷۳]. همچنین در این سنتز نتایج استفاده از سولفید سدیم به جای تیوره به عنوان منبع سولفور نشان می‌دهد، این ماده با پیش‌ماده‌های دیگر واکنش بهتری انجام می‌دهد؛ و نانو ساختارهای منظم‌تر و یکنواخت‌تری تشکیل شده است.



شکل ۴-۹: تصاویر SEM نمونه‌های L₁، L₂، L₃ به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g سورفکتانت CTAB در محلول ثانویه

۴-۲-۲-۴- ویژگی های نوری



شکل ۴-۱۰: طیف جذب و گاف نواری نمونه‌های L_1 ، L_2 ، L_3 به ترتیب با مقادیر مختلف ۰، ۰/۱۸، ۰/۲۴ g CTAB در محلول ثانویه

طیف‌های جذب و گاف نواری از نانو ساختارهای WS_2 حاصل از طیف نگار نوری محلول نمونه‌ها در بازه طول موجی nm ۱۲۰۰-۲۰۰ نانومتر در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که همه نمونه‌ها در محدوده ناحیه مرئی دارای جذب می‌باشند. نمونه L_1 در ناحیه مرئی دارای کمترین جذب می‌باشد. در نمونه L_2 طیف چهار قله جذب را در حدود ۳۴۱ و ۵۹۰ و ۷۸۷ و 927 nm را نشان می‌دهد. علاوه بر این، گزارش شده است که WS_2 فله دارای لبه جذب در 920 nm (شکاف باند $1/35\text{ eV}$) است [۷۴]. که با نتایج بدست آمده از نمونه‌ها مشاهده می‌شود که با اضافه کردن سورفکتانت در نمونه‌ها گاف نواری برای نمونه‌های L_1 ، L_2 ، L_3 به ترتیب برابر $3/25$ و $1/97$ و $1/27\text{ eV}$ به دست آمده است؛ که با نمونه L_3 مطابقت بیشتری دارد [۱۹]. در نمونه L_3 طیف در حدود 380 nm شروع به جذب نموده و در حدود قله 622 nm دارای بیشترین جذب می‌باشد و سپس افت شدیدی از خود نشان می‌دهد و به سمت صفر نزدیک می‌شود. تغییرات آبی بزرگ نشانگر حضور یک اثر محکم کوانتومی قوی در فوتوکاتالیزور های جدید قابل مشاهده است. [۷۵]. نمونه‌ها از جذب بالایی در ناحیه مرئی برخوردار هستند و جذب نمونه‌ها در طول موجهای $400 - 700$ افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به تشکیل پیوند مولکولهای WS_2 باشد. ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون (۳-۵) نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای بدست آوردن گاف نواری نمونه‌ها در شکل ۴-۱۰ رسم شده است.

۴-۳- سننز و مشخصه‌یابی WS_2 به روش کندوپاش

۴-۳-۱- سننز و مشخصه‌یابی WS_2 به روش کندوپاش در دمای اتاق

در این بخش، روش کندوپاش برای تهیه لایه‌های نازک دی‌سولفید تنگستن در جو آرگون و اتمسفرهای متفاوت و لایه‌نشانی زیرلایه در دمای اتاق و دمای 250°C از هدف WS_2 ۹۹/۹۹٪ با زیرلایه شیشه استفاده شد. و در ادامه بررسی خواص فیلم‌های نازک دی‌سولفید تنگستن تولید شده توسط کندوپاش مگنترون بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای در جو آرگون توصیف می‌شود. ضخامت فیلم

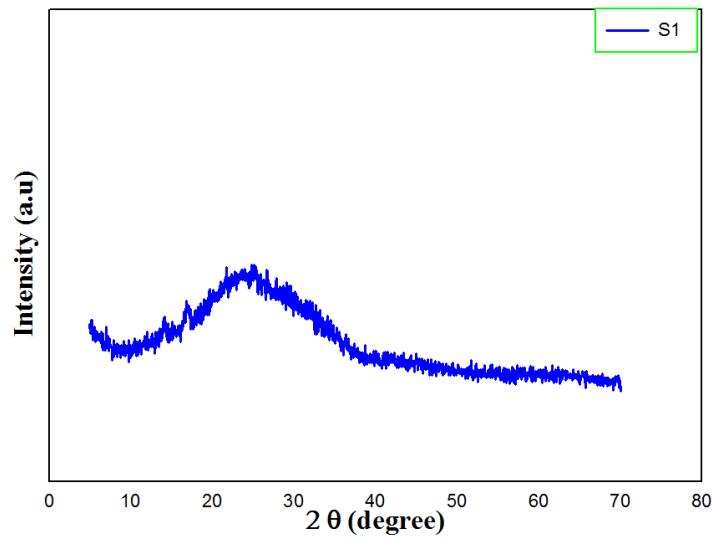
های به دست آمده در محدوده $0.5-0.2 \mu\text{m}$ متفاوت است. رشد نانوساختارهای WS_2 به روش کندوپاش RF در دمای اتاق تولید لایه‌های نازک WS_2 توسط کندوپاش RF با استفاده از منبع WS_2 ۹۹/۹۹٪ انجام شد. قبل از اسپاترینگ، زیرلایه‌های شیشه‌ای در محلول آب دوبار تقطیر و مایع صابون در دمای 80°C به مدت ۱۴ دقیقه جوشیده و سپس در محلول آب دوبار تقطیر و اتانول در یک دستگاه اولتراسونیک کاملاً تمیز شدند. توسط پمپ باد کاملاً خشک شدند. قبل از لایه‌نشانی، محفظه خلاء توسط یک پمپ توربو مولکولار در فشار پایه 4×10^{-4} Torr کاملاً تخلیه شد. تا به فشار کاری $4/6 \times 10^{-3}$ Torr رسید. البته قبل از کندوپاش دو تا سه مرتبه گاز آرگون را وارد محفظه می‌شود تا مولکولهایی مثل اکسیژن و یا آلودگی‌هایی نظیر آن به همراه آرگون خارج شده و حذف شوند و خلأ سازی بهتری انجام شود. سپس گاز آرگون با فشار 10 sccm تزریق شد. فاصله زیرلایه تا هدف دی‌سولفید تنگستن با قطر $2/5$ اینچ بر روی یک مگنترون مسطح که در محفظه خلأ نصب شده است، در $7/5 \text{ cm}$ تنظیم شد. از منبع انرژی دو قطبی مغناطیسی استفاده شد. پراش در حالت RF انجام شد. هدف دی‌سولفید تنگستن در مدت زمان 1400 s و با توان 80 W و فشار عملیاتی آرگون بمباران شد. در مدت زمان انباشت دمای زیرلایه ثابت و در دمای اتاق قرار داشت. نمونه سنتز شده S_1 نامگذاری شد. پارامترهای کندوپاش نمونه سنتز شده S_1 در جدول ۴-۵ آورده شده است.

جدول (۴-۵): پارامترهای اسپاترینگ نمونه S₁ سنتز شده

نمونه	S ₁
خلوص تارگت	WS ₂ (۹۹,۹۹٪)
اندازه تارگت	۲ اینچ
فاصله تارگت تا زیرلایه	۷/۵ (cm)
فشار پایه	(۴ × ۱۰ ^{-۴}) Torr
فشار اسپاترینگ	(۴/۶ × ۱۰ ^{-۴}) Torr
فشار آرگون	۱۰ Scm
زمان	۱۴۰۰ ^s
دمای زیرلایه	دمای اتاق
زیرلایه	شیشه

۴-۳-۱-۱- مطالعه ساختاری

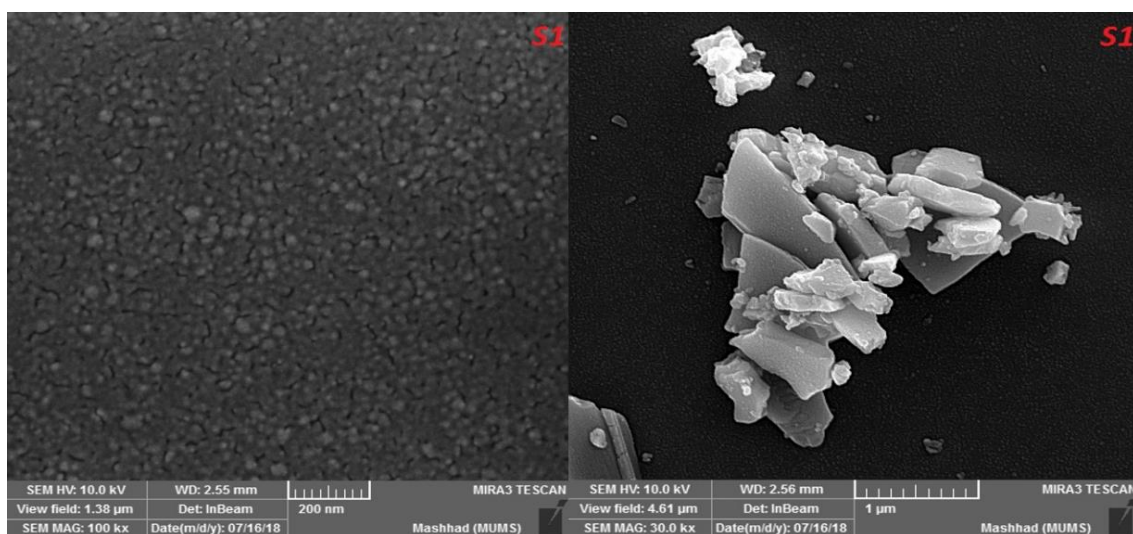
شکل ۴-۱۱ در الگوی XRD نمونه تهیه شده S₁ به روش کندوپاش بیانگر فاز آمورف می‌باشد. رشد لایه با ضخامت کافی و ضخیم تر نمودن لایه از نظر طول مسیر درون ماده و استفاده نمودن پرتو X- برای لایه نازک نمونه، بسیار لازم و ضروری می‌باشد [۷۶].



شکل ۴-۱۱: الگوی XRD نمونه S₁ سنتز شده با کندوپاش

۴-۳-۱-۲- ریخت‌شناسی سطحی (SEM)

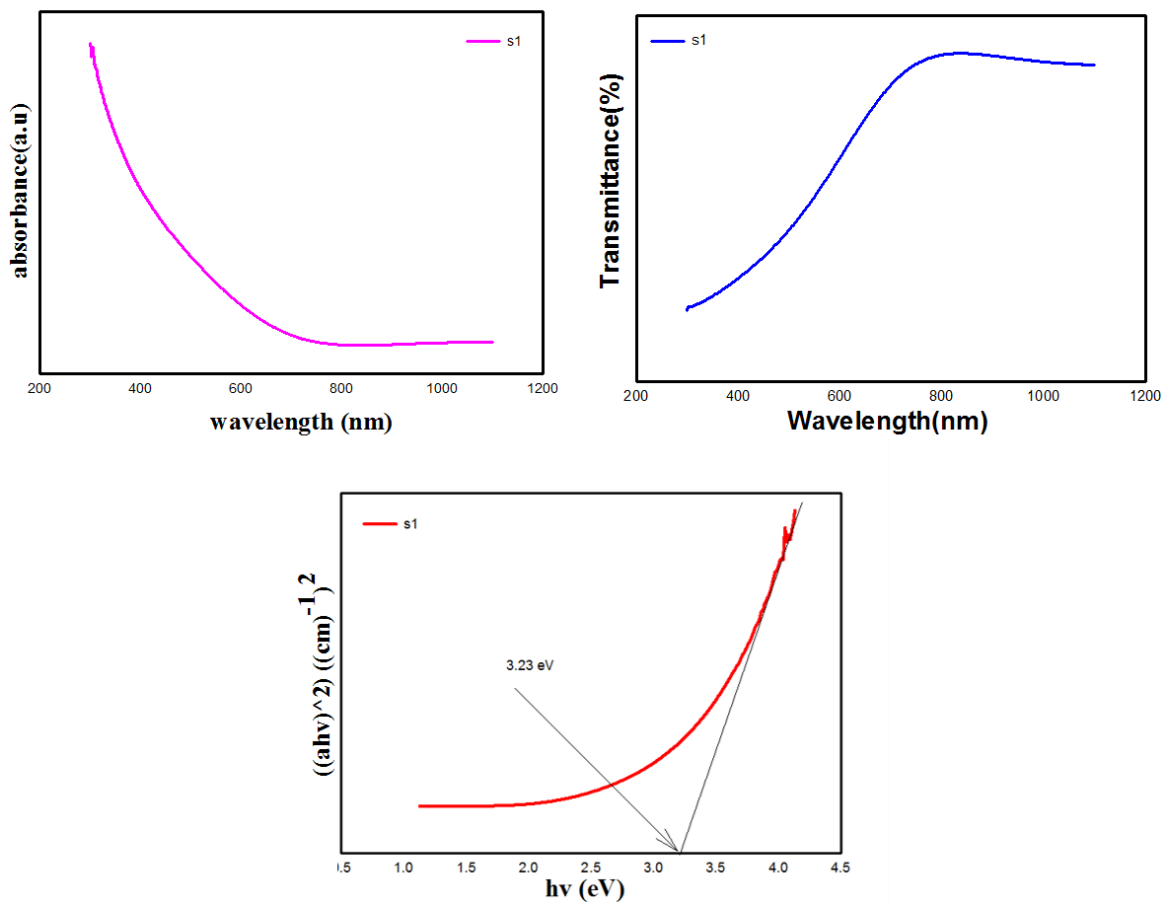
میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا و ولتاژ شتاب دهنده ۱۰ kV کیلوولت، مشاهدات SEM انجام شد. شکل ۴-۱۲ تصویر SEM از لایه نازک WS₂ را در دمای اتاق در خلاء را نشان می‌دهد که لایه نازکی از WS₂ بر روی زیرلایه شیشه قرار گرفته است و نانو صفحه یا نانو بلوک‌هایی مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۱۲: تصویر SEM نمونه سنتز شده با کندوپاش S₁

۴-۳-۱-۳- ویژگی‌های نوری

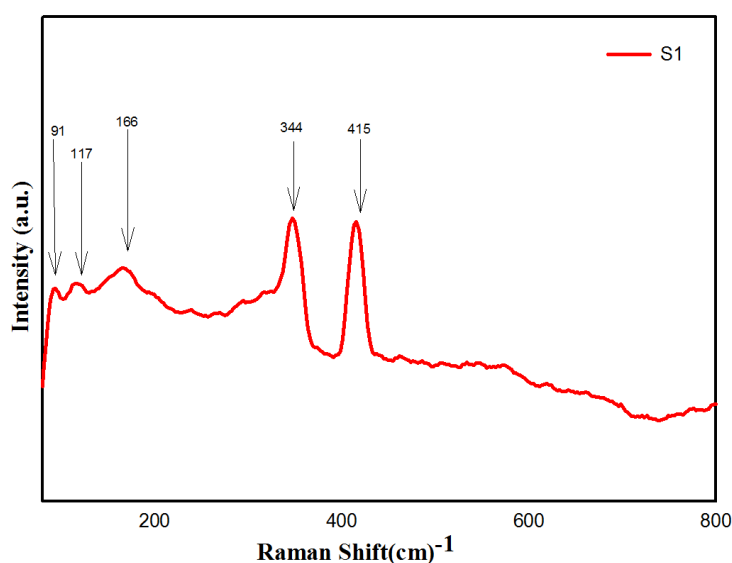
طیف‌های جذب، عبور و گاف نواری حاصل از محلول نمونه‌ها در محدوده طول موج ۱۲۰۰ nm-۲۰۰ با استفاده از طیف نگار UV و قابل مشاهده مورد بررسی قرار گرفت. بخش خط مستقیم تعیین لبه جذب بر روی منحنی $(\alpha hv)^2$ به عنوان تابعی از فوتون برحسب انرژی hv ، که در آن α ضریب جذب نور تابشی، که پس از آن به منظور تعیین شکاف باند برآورد شده است برای لایه‌نازک حاصل از دی‌سولفید تنگستن در نقطه تقاطع برجسته شد. بنابراین، برای لایه‌نازک WS_2 حاصل از کندوپاش RF، گاف نواری ۳/۲۳ eV به دست آمده است. این ترکیب ظرفیت جذب در ناحیه مرئی لایه‌نازک در شکل ۴-۱۳ را نشان می‌دهد و امکان پیش بینی استفاده برای توسعه عناصر فتوولتائیک را فراهم می‌کند.



شکل ۴-۱۳: نمودارهای جذب، عبور و گاف نواری نمونه S_1 سنتز شده با کندوپاش RF

۴-۳-۱-۴- طیف نگاری رامان

در شکل ۴-۱۴ با استفاده از عملکردهای حالت‌ها با توجه به نوع زیرلایه موقعیت قله‌های رامان رسم گردید. قله‌های رامان ثبت شده برای WS_2 در موقعیت‌های 91 cm^{-1} (E_g)، 117 cm^{-1} (E_g)، 166 cm^{-1} (E_g)، 344 cm^{-1} (A_{1g}) و 415 cm^{-1} (E_g) قرار دارند. مد‌های 345 cm^{-1} (E_g) و 415 cm^{-1} (A_{1g}) از مدهای اصلی وابسته به تشکیل پیوند WS_2 می‌باشند [۷۷]. مشاهده دقیق حالت‌های رامان کیفیت خوب برای ترکیب WS_2 را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۴: طیف رامان نمونه S1 سنتز شده با کندوپاش

۴-۳-۲- رشد نانوساختارهای WS_2 در دمای زیرلایه 250°C تحت

اتمسرهای متفاوت

مراحل انجام این سنتز مانند سنتز قبل صورت می‌گیرد؛ با توضیح اینکه در این سنتز، دمای زیرلایه برای رسوب به 250°C تنظیم شد. هدف، در ۲۵ دقیقه، توان (W) ۶۰، تحت اتمسفرهای متفاوت و فشار عملیاتی مختلف جو آرگون بمباران شد. همانطور که در جدول ۴-۶ مشاهده می‌شود با شارش مقدار متفاوت و افزایشی گاز آرگون، فشار کندوپاش (فشار کار) نیز افزایش می‌یابد. برای بررسی اثر گاز

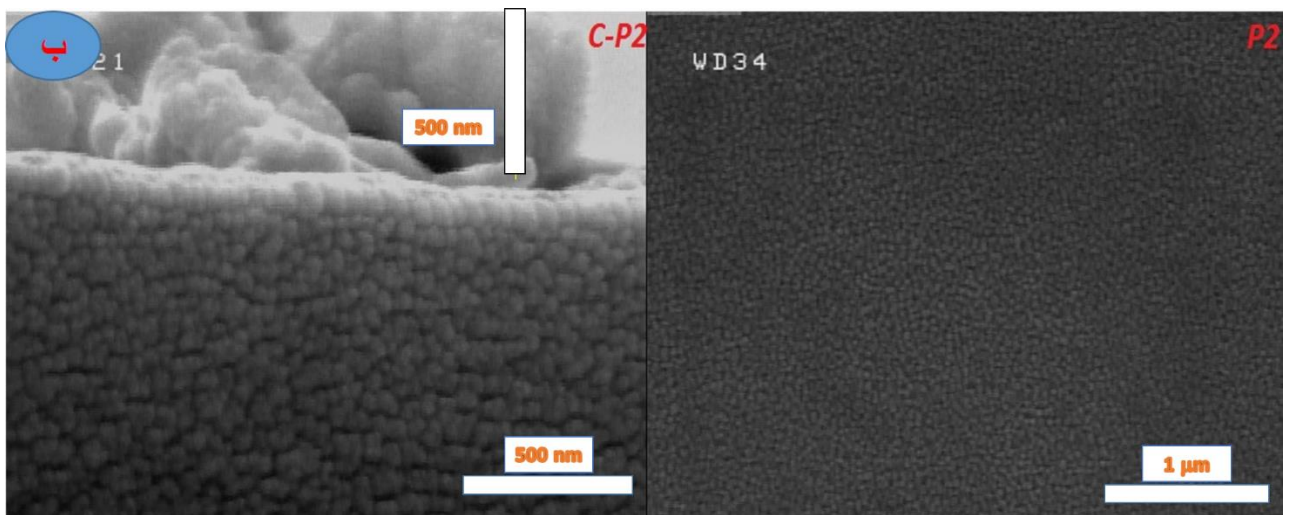
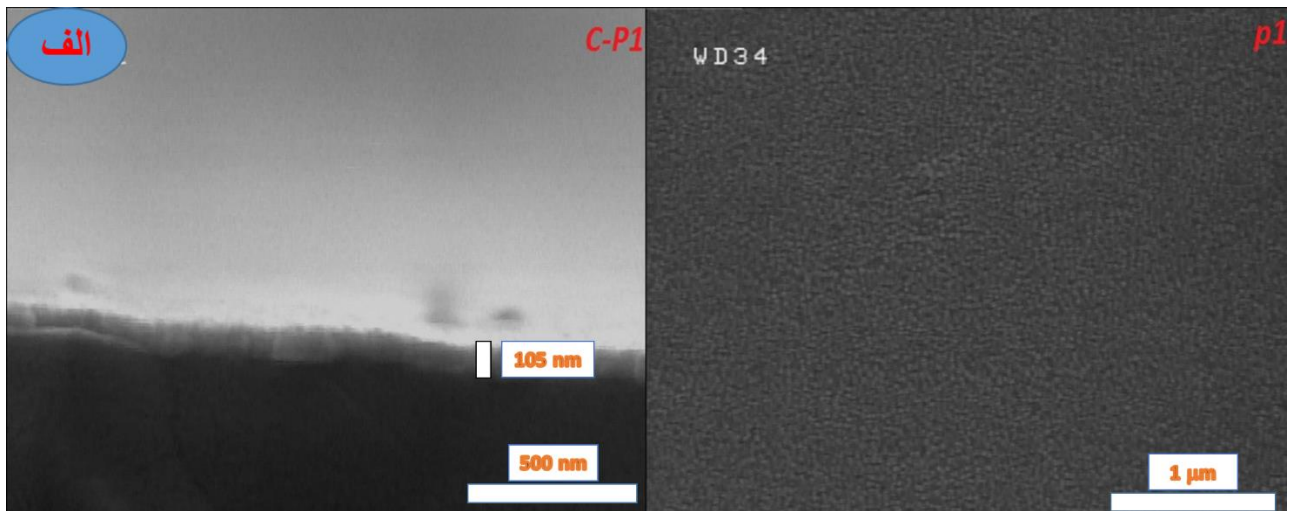
تزریقی آرگون بر روی لایه‌های WS₂، زیرلایه‌های شیشه با نام‌های P₁، P₂، P₃، P₄ و P₅ نامگذاری شد و در محفظه لایه‌نشانی برای نمونه‌های در حال سنتز قرار داده شد.

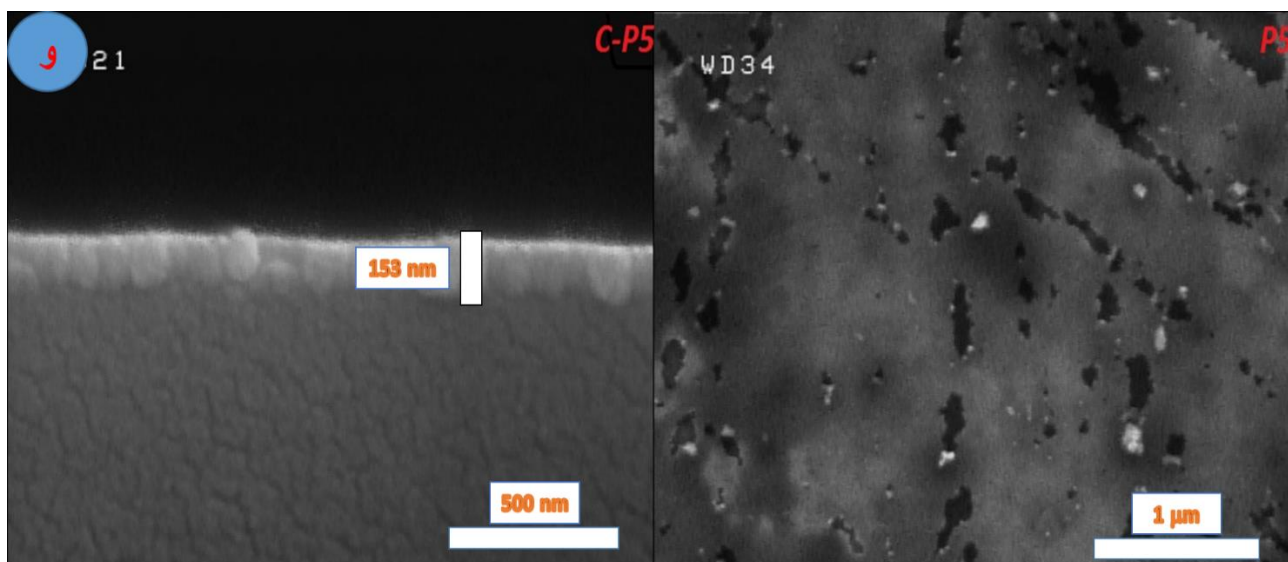
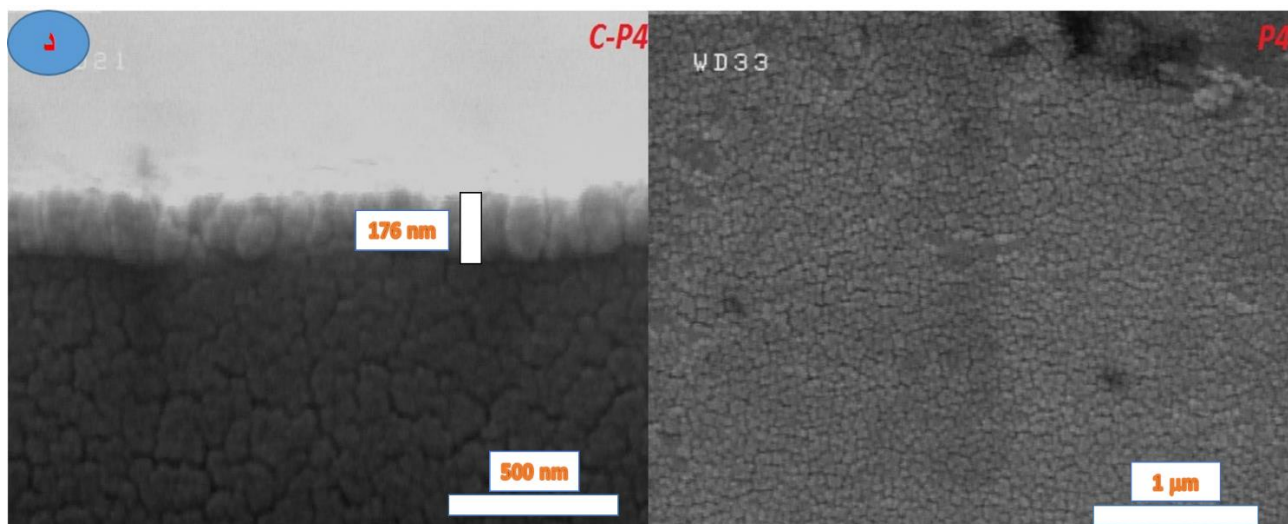
جدول (۴-۶): پارامترهای اسپاترینگ نمونه‌های P₁، P₂، P₃، P₄ و P₅ سنتز شده

نمونه	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
خلوص تارگت	WS ₂ (۹۹,۹۹٪)	WS ₂ (۹۹,۹۹٪)	WS ₂ (۹۹,۹۹٪)	WS ₂ (۹۹,۹۹٪)	WS ₂ (۹۹,۹۹٪)
اندازه تارگت	۲ اینچ	۲ اینچ	۲ اینچ	۲ اینچ	۲ اینچ
فاصله تارگت تا زیرلایه	۷/۵ (cm)	۷/۵ (cm)	۷/۵ (cm)	۷/۵ (cm)	۷/۵ (cm)
فشار پایه	(۴ × ۱۰ ^{-۴}) Torr	(۴ × ۱۰ ^{-۴}) Torr	(۴ × ۱۰ ^{-۴}) Torr	(۴ × ۱۰ ^{-۴}) Torr	(۴ × ۱۰ ^{-۴}) Torr
فشار اسپاترینگ	(۴/۲۵ × ۱ ^{-۲}) Torr	(۶/۸۵ × ۱ ^{-۲}) Torr	(۹/۴۵ × ۱ ^{-۲}) Torr	(۱/۲۷ × ۱ ^{-۲}) Torr	(۲/۸ × ۱ ^{-۲}) Torr
فشار آرگون	۵ Scm	۱۰ Scm	۱۵ Scm	۲۰ Scm	۲۵ Scm
زمان	۱۵۰۰ ^s	۱۵۰۰ ^s	۱۵۰۰ ^s	۱۵۰۰ ^s	۱۵۰۰ ^s
دمای زیرلایه	۲۵۰ ⁰ C	۲۵۰ ⁰ C	۲۵۰ ⁰ C	۲۵۰ ⁰ C	۲۵۰ ⁰ C
زیرلایه	شیشه	شیشه	شیشه	شیشه	شیشه

۴-۳-۲-۱- مطالعه‌ی ریخت‌شناسی سطحی

مشاهدات SEM با میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا و مجهز به طیف سنج انرژی اشعه ایکس (EDX) با ولتاژ شتاب دهنده ۱۰ kV، انجام شد. شکل ۴-۱۵ تصاویر SEM از لایه‌های نازک WS₂ را در دمای ۲۵۰⁰ C در خلاء نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مورفولوژی سطحی لایه‌های نازک WS₂ بر روی زیر لایه شیشه قرار گرفته است، اما ساختار بلوری فیلم‌های نازک WS₂ در تصویر SEM یافت نشد.

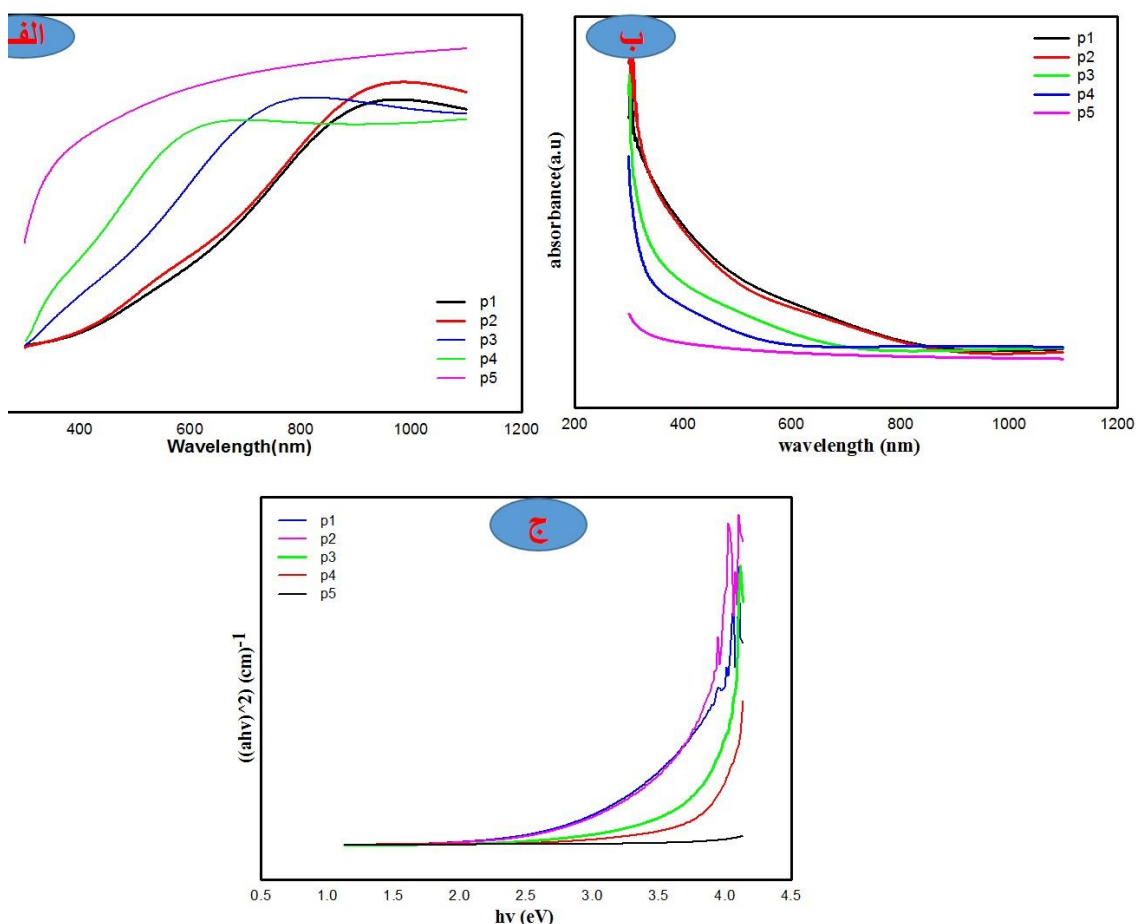




شکل ۴-۱۵: تصاویر SEM نمونه‌های سنتر شده با کندوپاش P1, P2, P3, P4 و P5

۴-۳-۲- مطالعه ویژگی‌های نوری

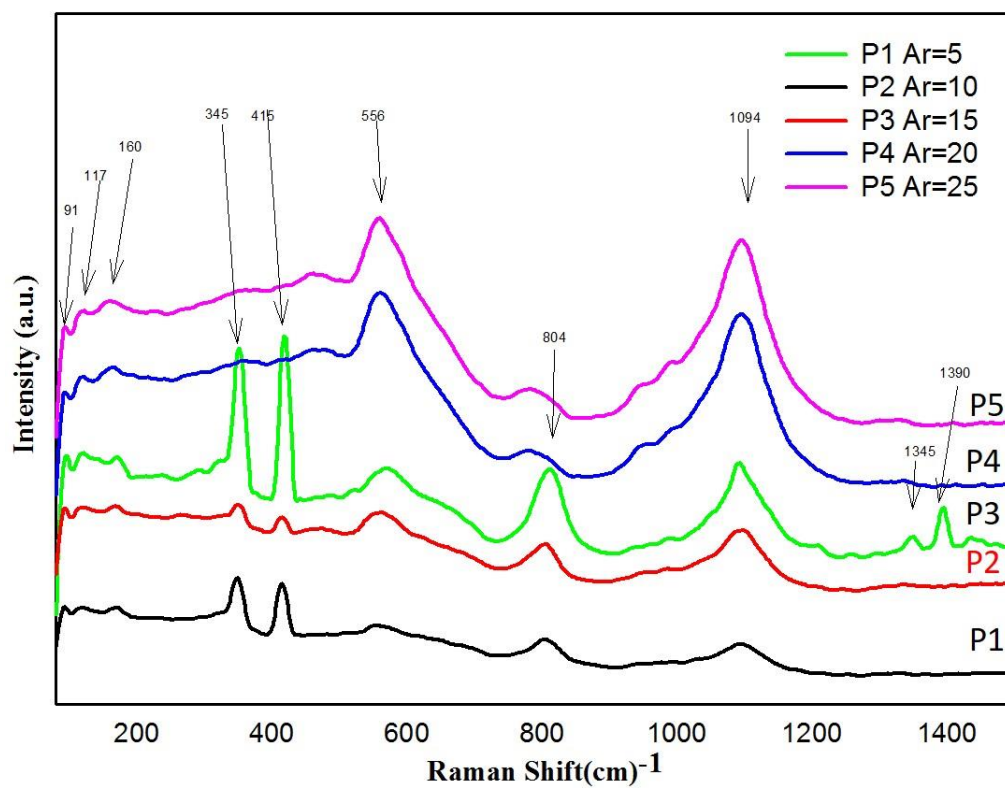
شکل ۴-۱۶ طیف‌های مختلف UV-visible از WS₂ را به نمایش می‌گذارد. شکل ۴-۱۶ (الف) طیف عبوری نمونه‌ها را در طول موج ۱۲۰۰-۲۰۰ nm نشان می‌دهد. شکل ۴-۱۶ (ب) مشاهده می‌شود که نمونه‌ها در ناحیه مرئی دارای جذب می‌باشند و با افزایش غلظت آرگون نمونه‌ها جذب پایینتر و کمتری را دارند. برای بدست آوردن گاف نواری نمونه‌ها از رسم برآیند خطی نمودار^۲ (ahv) بر حسب hv استفاده شد. شکل ۴-۱۶ (ج) گاف نواری نمونه‌های مختلف WS₂ را نشان می‌دهد. گاف نواری به ترتیب برای نمونه‌های P1، P2، P3، P4 و P5 برابر ۳/۳۷، ۳/۸۷، ۳/۸۵، ۳/۸۴۳ و ۳/۸۴ eV بدست آمد.



شکل ۴-۱۶: نمودارهای جذب، عبور و گاف نواری برای نمونه‌های P₁، P₂، P₃، P₄، P₅ سنتز شده با کاندوپاش RF

۴-۳-۲-۳- طیف نگاری رامان

برای تجزیه و تحلیل ترکیبات شیمیایی از طریق خواص ارتعاشی لایه‌های نازک WS_2 از طیف‌نگار غیرمخرب رامان استفاده شد. در شکل ۴-۱۷ طیف پراکندگی رامان دی‌سولفید تنگستن قرار گرفته است. فرکانس این قله‌ها به خوبی به فاز شش‌گوشی دی‌سولفید تنگستن گزارش شده در مقالات مطابقت دارد. ساختار شش‌گوشی دی‌سولفید تنگستن در حالت مرجع دارای دو مد فعال (E_g) 350 cm^{-1} و (A_{1g}) 420 cm^{-1} می‌باشد. طیف رامان توسط حالت‌های درجه اول تحت سلطه (M) LA پراکندگی رامان رزونانس در دی‌کالکوزن تک لایه قبلاً مشاهده نشده است. اندازه‌گیری‌های طیف‌نگار رامان نشان می‌دهد که خط لیزر 532 nm منجر به تشدید قله‌های چند لایه WS_2 می‌شود، بدین ترتیب پیک (M) LA رزونانس قوی واقع در نزدیکی E_{2g} قرار می‌گیرد. به علت وجود قله (M) LA ، لایه‌دار شدن نمونه آماده تایید می‌شود [۷۸]. همانطور که در شکل ۴-۱۷ مشاهده می‌شود نمونه‌های سنتز شده P_1 ، P_2 ، P_3 در مدهای (E_g) 345 cm^{-1} و (A_{1g}) 415 cm^{-1} مطابقت بیشتری با مقالات و نتایج تجربی دیده می‌شود.



شکل ۴-۱۷: نمودار طیف رامان برای نمونه‌های P₁, P₂, P₃, P₄, P₅ سنتز شده با کندوپاش RF

۴-۴- جمع بندی

در این فصل سنتز فاز محلول نانو ساختارهای WS_2 با مورفولوژی‌های مختلف با روش آبی-گرمایی توصیف داده شد. تأثیر سورفاکتانت CTAB در ریزساختارهای مختلف نانوساختار WS_2 مطالعه شد. نانو ساختارهای WS_2 جذب گسترده و خوبی در منطقه نور مرئی را نشان دادند. در این سنتز نانوساختارهای WS_2 محلول اولیه با ماده تیوره و محلول ثانویه با سولفید سدیم تهیه شدند. این مسیر فاز محلول ساده، می‌تواند به عنوان روش کلی و کم هزینه برای سنتز دیگر نانومواد سولفید فلزات واسطه با نانوساختارهای مختلف استفاده شود.

همچنین لایه‌های نازک WS_2 توسط کندوپاش RF از یک منبع نانوساختار WS_2 آزمایشگاهی تهیه شد. که در آن لایه‌نشانی زیرلایه در دمای اتاق و دمای $250^\circ C$ و در جو آرگون و در اتمسفرهای متفاوت بر روی زیرلایه شیشه انجام شد. نتایج موفقیت آمیز در آنالیز ساختار شش‌گوشی نانو ذرات WS_2 مشاهده می‌شود. با توجه به تجزیه و تحلیل پرتو ایکس، این لایه‌های نازک از هدف آزمایشگاهی پراکنده شده و نانو ساختار از یک شبکه مختلف جهت‌گیری رشد لایه را نشان می‌دهد. لایه‌نازک آمورف WS_2 با کیفیت خوب می‌تواند بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از یک کندوپاش RF انباشت شود. خلاء مناسب، دمای زیرلایه، زیرلایه‌های مناسب هدف، حضور گاز خنثی مثل آرگون و زمان کافی جهت لایه‌نشانی از پارامترهای مهم برای لایه نشانی بهتر و دقیقتر روش کندوپاش RF می‌باشد. سپس نمونه‌های آماده شده با روشهای آبی-گرمایی و کندوپاش RF توسط دستگاههای مشخصه‌یابی SEM، EDAX، XRD، طیف‌نگار UV-isibale و طیف‌نگار رامان مطالعه و بررسی شدند.

فصل پنجم: نتایج و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای دی‌سولفید تنگستن و تأثیر سورفکتانتها و استفاده از پیش‌ماده‌های متفاوت برای منبع سولفور بر مورفولوژی آن مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور از روشهای سنتز آبی-گرمایی و کندوپاش استفاده شد. برای این کار ابتدا دی‌سولفید تنگستن با روش آبی-گرمایی سنتز شد. و برای بررسی ویژگی‌های آن از آنالیزهای EDAX، SEM، XRD، RAMAN و طیف نگار UV-vis و طیف نگار رامان بهره گرفته شد. به منظور مطالعه دقیقتر و بهتر در تشکیل نانو ساختارهای و مورفولوژی دی‌سولفید تنگستن، دو بار سنتز آبی-گرمایی با پیش‌ماده‌های یکسان استفاده شد. بطوریکه در هر دو سنتز از مواد سدیم تنگستات و هیدروکسید آلومین هیدروکلرید برای منبع گوگرد، از ماده تیوره و سولفید سدیم استفاده شد. برای تنظیم pH از اسید $HCl \cdot 0.2 M$ و تقریباً در کوره‌های حرارتی یکسان سنتز و نگهداری شدند. ساختار بلوری شش‌گوشی مورد مطالعه قرار گرفت. در این بخش دی‌سولفید تنگستن با مقدار مختلف CTAB در روش آبی-گرمایی سنتز و آنالیزهای ساختاری، سطحی، نوری و EDAX قرار گرفت. سنتز نانو ساختارهای دی‌سولفید تنگستن موفقیت آمیز بود. میزان جذب طیف نوری با اضافه کردن بیشتر CTAB جذب بیشتر در ناحیه مرئی را داشت. با داده‌های بدست آمده از آنالیز نوری، نمودارهای جذب و عبور و گاف نواری برای همه نمونه‌ها رسم شد. و گاف نواری نمونه‌های دی‌سولفید تنگستن به دست آمد. گاف نواری در نمونه‌های H_3 و L_3 به ترتیب 2.04 و $1.27 eV$ به دست آمد؛ که مطابقت بیشتری با مقالات و نتایج تجربی دارد. نتایج نشان داد با افزایش میزان CTAB میزان حساسیت به نور افزایش می‌یابد که نشان از پتانسیل بالای این ماده برای استفاده در ابزارهای اپتوالکترونیکی است. مواد دوبعدی با خواص ساختاری خوب خود از جمله خاصیت رسانایی الکتریکی بسیار خوب همواره مورد توجه بوده‌اند. توضیح احتمالی این رفتار این است که با افزایش غلظت CTAB امکان جذب بالارفته و استفاده از سورفکتانت‌های متفاوت و همچنین مقدار آنها ممکن است تأثیر بسزایی بر مورفولوژی این ترکیب و نیم‌رساناهای دوبعدی داشته باشد. همچنین

در روش کندوپاش، پارامترهایی برای دستیابی مطلوبتر به لایه‌های نازک دی‌سولفید تنگستن وجود دارد؛ که به ایجاد خلأ مناسب، زمان مناسب برای لایه‌نشانی، زیرلایه‌های مناسب هدف، دمای زیرلایه جهت لایه‌نشانی و همچنین حضور گاز خنثی مناسب برای روش کندوپاش می‌توان اشاره کرد.

۵-۲- پیشنهادات

توضیح احتمالی رفتار سنتز گرما-آبی این است که با افزایش غلظت CTAB امکان جذب بالارفته و استفاده از سورفکتانت‌های متفاوت و همچنین مقدار آنها ممکن است تأثیر بسزایی بر مورفولوژی این ترکیب و نیم‌رساناهای دوبعدی داشته باشد. از اینرو می‌توان از سورفکتانت‌های متفاوت با مقادیر متفاوت استفاده کرد.

برای دستیابی بهتر و بیشتر از نانو ساختارهای دی‌سولفید تنگستن، جهت شناسایی و بررسی ویژگی‌های آن و استفاده در تکنولوژی و صنعت، استفاده از دیگر روشها به خصوص روش کندوپاش با شرایط و پارامترهای متفاوت لایه‌نشانی برای مطالعه بهتر لایه‌های نازک، می‌تواند برای ساخت و کاربرد بهتر این ترکیب نیم‌رسانای دوبعدی مفید باشد.

- [۱] C. P. Poole Jr and F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2003.
- [۲] رازقی زاده، علیرضا "فیزیک لایه های نازک" دانشگاه پیام نور ۱۳۸۸.
- [۳] A. Gupta, T. Sakthivel, and S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond graphene," *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 44-126, 2015.
- [۴] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [۵] L. Ponomarenko *et al.*, "Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures," *Nature Physics*, vol. 7, no. 12, p. 958, 2011.
- [۶] A. S. Aliyev, M. Elrouby, and S. F. Cafarova, "Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 32, pp. 31-39, 2015.
- [۷] B. Liu *et al.*, "Pressure induced semiconductor-semimetal transition in WSe₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 33, pp. 14251-14254, 2010.
- [۸] M. O'Brien *et al.*, "Plasma assisted synthesis of WS₂ for gas sensing applications," *Chemical Physics Letters*, vol. 615, pp. 6-10, 2014.
- [۹] H. Zhang, X.-B. Li, and L.-M. Liu, "Tunable electronic and magnetic properties of WS₂ nanoribbons," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 9, p. 093710, 2013.
- [۱۰] H. Rodriguez Gutierrez *et al.*, "Extraordinary room-temperature photoluminescence in WS₂ monolayers," in *APS March Meeting Abstracts*, 2013.
- [۱۱] S. Hu, M. Cheng, K. Tiong, and Y. Huang, "The electrical and optical anisotropy of rhenium-doped WSe₂ single crystals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 23, p. 3575, 2005.
- [۱۲] J. A. Wilson and A. Yoffe, "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties," *Advances in Physics*, vol. 18 no. 73, pp. 193-335, 1969.
- [۱۳] V. Petkov, S. J. Billinge, J. Heising, and M. G. Kanatzidis, "Application of atomic pair distribution function analysis to materials with intrinsic disorder. Three-dimensional structure of exfoliated-restacked WS₂: not just a random turbostratic assembly of layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 47, pp. 11571-11576, 2000.
- [۱۴] A. Klein, S. Tiefenbacher, V. Eyert, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, "Electronic band structure of single-crystal and single-layer WS₂: Influence of interlayer van der Waals interactions," *Physical Review B*, vol. 64, no. 20, p. 205416, 2001.
- [۱۵] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, "Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide," *Nature*, vol. 360, no. 6403, p. 444, 1992.
- [۱۶] E. Prouzet, J. Heising, and M. G. Kanatzidis, "Structure of restacked and pillared WS₂: an X-ray absorption study," *Chemistry of materials*, vol. 15, no. 2, pp. 412-

- 418, 2003.
- [17] M. Remikar, Z. Škraba, M. Regula, C. Ballif, R. Sanjinés, and F. Levy, "New crystal structures of WS₂: Microtubes, ribbons, and ropes," *Advanced Materials*, vol. 10, no. 3, pp. 246-249, 1998.
- [18] W. K. Hsu *et al.*, "Titanium-Doped Molybdenum Disulfide Nanostructures," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 69-74, 2001.
- [19] S. Brunken, K. Ellmer, and R. Mientus, "Rapid metal-sulphide-induced crystallization of highly textured tungsten disulphide thin films," *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 43, no. 1, pp. 1-4, 2003.
- [20] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 11, p. 699, 2012.
- [21] R. Morrish, T. Haak, and C. A. Wolden, "Low-temperature synthesis of n-type WS₂ thin films via H₂S plasma sulfurization of WO₃," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 13, pp. 3986-3992, 2014.
- [22] D. Dumcenco, H. Hsu, Y. Huang, C. Liang, K. Tiong, and C. Du, "Optical properties of tungsten disulfide single crystals doped with gold," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 111, no. 2-3, pp. 475-479, 2008.
- [23] X. Mao, Y. Xu, Q. Xue, W. Wang, and D. Gao, "Ferromagnetism in exfoliated tungsten disulfide nanosheets," *Nanoscale research letters*, vol. 8, no. 1, p. 430, 2013.
- [24] E. Selvi, Y. Ma, R. Aksoy, A. Ertas, and A. White, "High pressure X-ray diffraction study of tungsten disulfide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 9-10, pp. 2183-2186, 2006.
- [25] V. An, F. Bozheyev, F. Richecoeur, and Y. Irtegov, "Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides," *Materials Letters*, vol. 65, no. 15, pp. 2381-2383, 2011/08/01/ 2011.
- [26] J.-W. Chung, Z. Dai, and F. Ohuchi, "WS₂ thin films by metal organic chemical vapor deposition," *Journal of crystal growth*, vol. 186, no. 1-2, pp. 137-150, 1998.
- [27] Yinping Fan, *et al.*, "Synthesis, characterization and electrostatic properties of WS₂ nanostructures," 2014.
- [28] G. Tang, H. Tang, C. Li, W. Li, and X. Ji, "Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and characterization of WS₂ nanorods," *Materials Letters*, vol. 65, no. 23-24, pp. 3457-3460, 2011.
- [29] S. Wu, Q. He, C. Tan, Y. Wang, and H. Zhang, "Graphene-based electrochemical sensors," *Small*, vol. 9, no. 8, pp. 1160-1172, 2013.
- [30] b. Shixiu Cao a, Tianmo Liu a,c,n, Shahid Hussain a,c, Wen Zeng a, Xianghe Peng d, and c. Fusheng Pan a, "Hydrothermal synthesis of variety low dimensional WS₂ nanostructures," 2014.
- [31] S. Cao, S. Hussain, X. Peng, T. Liu, and W. Zeng, "Hydrothermal synthesis and controlled growth of tungsten disulphide nanostructures from one-dimension to three-dimensions," *Micro & Nano Letters*, vol. 10, no. 3, pp. 183-186, 2015.
- [32] L. Santos *et al.*, "Tin oxide nanoparticle formation using a surface modifying agent," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 15-16, pp. 3713-

- 3721, 2004.
- [۳۳] ن. ا. "مروری بر روش های سنتز نانو مواد" پایان نامه کارشناسی ارشد ۱۳۸۴.
- [۳۴] J. H. Kim, Y. C. Hong, and H. S. Uhm, "Synthesis of oxide nanoparticles via microwave plasma decomposition of initial materials," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 9-11, pp. 5114-5120, 2007.
- [۳۵] M. H. a. S. M. N. M. E. C. L.-c. M.-c. M.-s. T. Japan, "SUDIng Ufe enhancement of a WS₂ sputtered fUm by ion beam mixing," 1985.
- [۳۶] D. Guangyu, B. Dechun, T. Zhen, and L. Kun, "Tribological behavior of RF sputtering WS₂ thin films with vacuum annealing," *Physics Procedia*, vol. 18, pp. 256-260, 2011.
- [۳۷] K. Ellmer, "Preparation routes based on magnetron sputtering for tungsten disulfide (WS₂) films for thin-film solar cells," *physica status solidi (b)*, vol. 245, no. 9, pp. 1745-1760, 2008.
- [۳۸] S. Huang, G. Schlichthörl, A. Nozik, M. Grätzel, and A. Frank, "Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 14, pp. 2576-2582, 1997.
- [۳۹] K. Tennakone, G. Kumara, A. Kumarasinghe, K. Wijayantha, and P. Sirimanne, "A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 10, no. 12, p. 1689, 1995.
- [۴۰] Z. L. Wang, Y. Liu, and Z. Zhang, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials: Materials systems and applications* 2003.
- [۴۱] M. Ohring, *Materials science of thin films*. Elsevier, 2001.
- [۴۲] ر. ش. و. ج. ر. پ. م. "احیا مکانیکی-شیمیایی اکسید آهن به وسیله گرافیت" سومین کنگره سالیانه انجمن مهندسی متالورژی ایران ۱۳۷۸.
- [۴۳] M. S. El-Eskandarany, *Mechanical alloying: For fabrication of advanced engineering materials*. William Andrew, 2001.
- [۴۴] P. Chin, J. Ding, J. Yi, and B. Liu, "Synthesis of FeS₂ and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 390, no. 1-2, pp. 255-260, 2005.
- [۴۵] C. Suci, L. Gagea, A. C. Hoffmann, and M. Mocean, "Sol-gel production of zirconia nanoparticles with a new organic precursor," *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 24, pp. 7831-7835, 12// 2006.
- [۴۶] M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, and M. Schioppa, "Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 1, pp. 115-123, 2007.
- [۴۷] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, "Efficient dye-sensitized solar cells for direct conversion of sunlight to electricity," *Material Matters*, vol. 4, no. 4, pp. 88-90, 2009.
- [۴۸] L. Espinal, "Porosity and its measurement," *Characterization of Materials*, 2012.
- [۴۹] ک. ه. ع. طائب "شناسایی مواد به کمک اشعه ایکس" انتشارات دانشگاه علم و صنعت تهران ۱۳۷۰.
- [۵۰] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry*

- of materials. Springer Science & Business Media, 2012.
- [۵۱] U. Alver *et al.*, "Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7-8, pp. 3448-3451, 2007.
- [۵۲] ا. ی. "رشد ساختارهای اکسید روی zno به روش اسپری پایرولیز تبخیر حرارتی" دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود ۱۳۹۰.
- [۵۳] A. A. Sagade and R. Sharma, "Copper sulphide (CuxS) as an ammonia gas sensor working at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 133, no. 1, pp. 135-143, 2008.
- [۵۴] I. Puspitasari, T. Gujar, K.-D. Jung, and O.-S. Joo, "Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 140, no. 3, pp. 199-202, 2007.
- [۵۵] K. Harish, H. B. Naik, P. P. Kumar, R. Vishwanath, and G. Y. Kumar, "Optical and photocatalytic properties of CdFe₂O₄ nanocatalysts: potential application in water treatment under solar light irradiation," *Arch. Appl. Sci. Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 42-51, 2013.
- [۵۶] S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices. 1981," ed: Wiley, New York, 1981.
- [۵۷] ا. ا. روزنبرگ، ح. عشقی، ح. عزیزی "فیزیک حالت جامد" چاپ اول مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۳۱۰-۳۰۸، ۱۳۷۶.
- [۵۸] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, Y. Suzuki, and S. Yoshikawa, "Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 14, pp. 2129-2140, 2006.
- [۵۹] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, "A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 73, no. 1, pp. 51-58, 2002.
- [۶۰] F. Yang, *Thin film solar cells grown by organic vapor phase deposition*. Princeton University, 2008.
- [۶۱] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, and J. Lou, "Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate," *Small*, vol. 8, no. 7, pp. 966-971, 2012.
- [۶۲] D. Yoon, H. Moon, H. Cheong, J. S. Choi, J. A. Choi, and B. H. Park, "Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers," *J. Korean Phys. Soc*, vol. 55, no. 3, pp. 1299-1303, 2009.
- [۶۳] A. Molina-Sanchez and L. Wirtz, "Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂," *Physical Review B*, vol. 84, no. 15, p. 155413, 2011.
- [۶۴] Y. H. Lee *et al.*, "Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition," *Advanced materials*, vol. 24, no. 17, pp. 2320-2325, 2012.
- [۶۵] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, and S. Ryu, "Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂," *ACS nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695-2700, 2010.
- [۶۶] R. V. Gorbachev *et al.*, "Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures," *Small*, vol. 7, no. 4, pp. 465-468, 2011.
- [۶۷] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Physical review letters*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 2006.

- [٦٨] A. Rossi *et al.*, "Scalable synthesis of WS₂ on graphene and h-BN: an all-2D platform for light-matter transduction," *2D Materials*, vol. 3, no. 3, p. 031013, 2016.
- [٦٩] A. Stacy and D. Hodul, "Raman spectra of IVB and VIB transition metal disulfides using laser energies near the absorption edges," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 46, no. 4, pp. 405-409, 1985.
- [٧٠] C. Sourisseau, F. Cruege, M. Fouassier, and M. Alba, "Second-order Raman effects, inelastic neutron scattering and lattice dynamics in 2H-WS₂," *Chemical physics*, vol. 150, no. 2, pp. 281-293, 1991.
- [٧١] G. Frey, R. Tenne, M. Matthews, M. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, "Optical properties of MS₂ (M= Mo, W) inorganic fullerenelike and nanotube material optical absorption and resonance Raman measurements," *Journal of materials research*, vol. 13, no. 9, pp. 2412-2417, 1998.
- [٧٢] T. Nagaleekar, R. Kashid, C. Rout, and D. J. Late, *Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived few layer MoS₂ and WS₂ nanosheets*. 2014, pp. 081911-081911.
- [٧٣] Q. Sun *et al.*, "Preparation of PbS nano-microcrystals with different morphologies and their optical properties," *Crystal Research and Technology*, vol. 48, no. 9, pp. 627-631, 2013.
- [٧٤] W. Ho, J. C. Yu, J. Lin, J. Yu, and P. Li, "Preparation and photocatalytic behavior of MoS₂ and WS₂ nanocluster sensitized TiO₂," *Langmuir*, vol. 20, no. 14, pp. 5865-5869, 2004.
- [٧٥] D. Jing and L. Guo, "WS₂ sensitized mesoporous TiO₂ for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation," *Catalysis Communications*, vol. 8, no. 5, pp. 795-799, 2007.
- [٧٦] ا. ز. ر "فیزیک و فن آوری لایه های نازک" انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی ١٣٨٨
- [٧٧] Y. Koçak, Y. Akaltun, and E. Gür, "Magnetron sputtered WS₂; optical and structural analysis," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 707, p. 012028, 2016.
- [٧٨] A. Berkdemir *et al.*, "Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy," *Scientific Reports*, vol. 3, no. 1, 2013.

Abstract

Transition metal dichalcogenides (TMDs), such as WS₂ and MoS₂, have been widely explored for their utilization as two-dimensional (2D) semiconducting nanomaterials with unique electronic, optical, mechanical and catalytic properties. In this thesis, tungsten disulfide nanostructures were synthesized using hydrothermal and RF sputtering techniques. Structural, elemental composition, surface morphological and optical properties of synthesized samples were studied using XRD, EDAX, Raman, SEM and UV-Vis spectroscopy. In the first part of this thesis, WS₂ nanostructures were synthesized using three different amounts of CTAB as a surfactant with two different precursors of thiourea and sodium sulfide as sulfur sources by hydrothermal technique. XRD pattern analysis showed the formation of hexagonal crystal structure for all samples and Raman spectroscopy confirmed this result. EDAX analysis detected the presence of W and S elements in the synthesized samples. The band gap of samples prepared using thiourea as precursor decreased from 3.94 to 2.04 eV by increasing the amount of CTAB in the precursor solution. For sodium sulfide it changed from 3.27 to 1.27 eV by increasing the amount of CTAB. SEM images showed the formation of nanoplates for samples prepared using sodium sulfide as precursor. In the second part, the results of the WS₂ synthesis was reported using RF sputtering. Samples were coated using different Argon gas pressure on glass substrates at the temperature of 250 °C. All samples were amorphous. Raman spectroscopy confirmed the formation of WS₂. Band gap of samples were increased from 3.37 to 3.84 eV by increasing the amount of Argon in the environment during the coating process.

Keywords:

transition metal dichalcogenides; tungsten disulfide; hydrothermal, RF sputtering; 2D nanostructure



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nano Physics

Synthesis and Characterization of WS₂ Nanostructures

Author:

Ramezan Ali Baghejari

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

September 2018

