

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و مشخصه یابی و بررسی ویژگی های حسگری نانوساختارهای دی سولفید تنگستن

نگارنده: شیرین نخعی

استاد راهنما

دکتر محمدباقر رحمانی

بهمن ماه ۱۳۹۸

تقدیم به

یکه تاز عرصه های سخت زندگی
زلاله ساز روزهای تاز زندگی
و آینه روزهای روشن زندگی

پدرم
مادرم
همسرم

و تقدیم به آنهایی که حقیقت بردل و جانشان تجلی کرده است.

شکر و قدردانی

پاس بی کران پروردگار یکتا را که حتی مان بنشیند و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به همتیشی رهروان علم و دانش مقربان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. اکنون در آستانه راهی نو به پاس نعت بی حد پروردگار بر خود لازم می دانم پاس گذار تمام عزیزانی باشم که در برابر سختی ها و ناملایمات روزگار یاریم نمودند.

از پدر و مادر عزیزم که با صبر و شکیبایی در تمام مراحل زندگی مرا یاری نمودند بی نهایت سپاسگزارم. بر خود می دانم که از راهنمایی های ارزشمند استاد گرامی جناب آقای دکتر رحمانی که در تمام مراحل تحصیل همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده اند، شکر و قدردانی نمایم

از جناب آقای دکتر عشقی و دکتر ایزدی فرد که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند شکر می کنم. هم چنین از زحمات اساتید محترم دانشکده فیزیک به خصوص اساتید ارجمند آقایان دکتر حسامی و دکتر انصاری را که با راهنمایی های خود راهگشای اینجانب بوده اند کمال شکر و سپاسگزاری را دارم.

از مسئولین محترم آزمایشگاه جناب آقای شهیدی و جناب آقای عسکری و تمام دوستان عزیزم بخصوص خانم اسدپور که در طول تحصیل صمیمانه مرا همراهی نمودند بسیار سپاسگزارم.

تعمدنامه

اینجانب شیرین نخعی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز و مشخصه یابی و بررسی ویژگی های حسگری نانوساختارهای دی سولفید تنگستن تحت راهنمایی آقای 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 هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ 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 تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

ویژگی های منحصر به فرد الکتریکی و نوری فلزات واسطه دی کالکوژنایدیها مانند MoSe_2 , WSe_2 , MoS_2 , WS_2 باعث شده است که توجه ویژه ای را به خود جلب کنند. این مواد دارای گاف نواری پهن هستند و وقتی به صورت تک لایه سنتز می شوند گاف نواری آنها از مستقیم به غیر مستقیم تغییر می کند. از جمله مهمترین کاربردهای آنها در ساخت قطعات حسگر گازی، سلول های خورشیدی، آشکارسازهای نوری است. دی سولفید تنگستن (WS_2)، نسبت به سایر کالکوژنایدیها از ثابت گرمایی و ظرفیت گرمایی بالایی برخوردار است. WS_2 دارای پیوندهای واندروالسی بین لایه ها می باشد و در ساختار لایه ای بلوری می شود. هدف در این پایان نامه، سنتز و مشخصه یابی نانوساختار دی سولفید تنگستن و به کارگیری آن در حسگری گاز در دمای اتاق می باشد. بدین منظور پس از معرفی کوتاه نانوساختارها، ساختار و ویژگی های نانوساختار دی سولفید تنگستن بررسی شده است. در ادامه ابتدا لایه های نازک WS_2 با دستگاه کندوپاش رشد داده شد و یک لایه نازک به ضخامت 200 nm بروی زیرلایه شیشه ای با دمای 350°C تشکیل شد. به منظور بررسی خصوصیات لایه تشکیل شده از دستگاههای XRD، FESEM و طیف سنجی رامان و UV-Vis استفاده شده است. آنالیز XRD در توان های 80 W و 100 W ساختار آمورف و در توان 120 W تشکیل ساختار بلوری در ماده را نشان داد. آنالیز EDX وجود عناصر W و S را در نمونه های سنتز شده نشان داد. نتایج حاصل از حسگری گازی نسبت به گاز اتانول نشان می دهد که با افزایش توان نمونه ها زمان پاسخ و بازیابی نمونه ها کاهش پیدا کرده است. بیشترین میزان حساسیت به گاز اتانول مربوط به نمونه با توان 120 W می باشد که مقدار آن برابر با $34/17\%$ و زمان پاسخ و بازیابی آن به ترتیب 7 و 3 ثانیه است.

کلید واژه: نانوساختار، دی سولفید تنگستن، سنتز، مشخصه یابی، حسگر گازی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- نخعی، شیرین؛ رحمانی، محمدباقر، "جایگذاری و مشخصه یابی نانوساختارهای دی سولفید تنگستن به روش کندوپاش RF" کنفرانس فیزیک ایران، ۴ تا ۷ شهریور ماه ۱۳۹۸، دانشگاه تبریز.

فهرست مطالب

| | |
|---------|--|
| ۱ | فصل اول معرفی ساختار دی سولفید تنگستن..... |
| ۱-۱ | مقدمه..... |
| ۲-۱ | معرفی دی کالکوژناید های فلزات واسطه..... |
| ۱-۲-۱ | ساختار دی سولفید تنگستن..... |
| ۳-۲-۱ | کاربردهای دی سولفید تنگستن..... |
| ۱-۳-۲-۱ | حسگرهای گازی..... |
| ۲-۳-۲-۱ | باتری های قابل شارژ لیتیومی..... |
| ۳-۳-۲-۱ | روان کننده ها..... |
| ۳-۱ | جمع بندی..... |
| ۱۵ | فصل دوم مروری بر مقالات..... |
| ۱-۲-۱ | مقدمه..... |
| ۲-۲ | بررسی خواص لایه نازک WS ₂ به روش پاشش قطره ای محلول..... |
| ۳-۲ | تهیه لایه نازک WS ₂ به روش هیدروترمال..... |
| ۴-۲ | رشد لایه نازک WS ₂ به روش الکترولیز..... |
| ۵-۲ | روش لایه نشانی دو مرحله ای دی سولفید تنگستن به منظور کاربرد در روان کارها..... |
| ۶-۲ | سنتز نانوذرات WS ₂ سطح و عملکرد آن در باتری Li-Ion..... |
| ۲-۷ | بررسی خصوصیات نوری لایه نازک WS ₂ |
| ۸-۲ | جمع بندی..... |
| ۳۵ | فصل سوم معرفی برخی از روشهای سنتز و دستگاههای مشخصه یابی..... |
| ۱-۳ | مقدمه..... |
| ۲-۳ | کندوپاش..... |

| | |
|----|--|
| ۳۹ | ۲-۳ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان |
| ۴۱ | ۳-۳ پراش پرتو ایکس |
| ۴۴ | ۴-۳ طیف نگاری رامان |
| ۴۶ | ۳-۵ طیف نگاری مرئی-بنفش |
| ۴۸ | ۶-۳ ویژگی های حسگری گازی |
| ۵۲ | ۷-۳ جمع بندی |
| ۵۳ | فصل چهارم تحلیل و تفسیر نتایج تجربی سترناوساhtarهای دی سولفید سگستن و بررسی حکری گازی آن |
| ۵۴ | ۴-۱ مقدمه |
| ۵۴ | ۲-۴ روش سنتز |
| ۵۵ | ۳-۴ آنالیز XRD |
| ۶۱ | ۶-۴ طیف نگاری UV-Vis |
| ۶۳ | ۷-۴ طیف سنجی پراش انرژی پرتو X (EDX) |
| ۶۵ | ۸-۴ ریخت شناسی سطح |
| ۶۸ | ۸-۴ تصویر FESEM مقطعی |
| ۷۱ | ۹-۴ اندازه گیری و حسگری گازی |
| ۷۷ | ۱۰-۴ جمع بندی |
| ۷۹ | فصل پنجم نتایج و پیشنهادات |
| ۸۰ | ۱-۵ مقدمه |
| ۸۰ | ۲-۵ نتیجه گیری |
| ۸۱ | ۳-۵ پیشنهادات |
| ۸۲ | مراجع: |

فهرست جداول

فصل اول

- جدول ۱-۱ خلاصه ای از ویژگی ها و مواد TMDCs [۳]..... ۴
- جدول ۱-۲ خصوصیات فیزیکی دی سولفید تنگستن [۹]..... ۹

فصل دوم

- جدول ۲-۱: پارامترهای رسوب گذاری برای پوشش های کامپوزیتی الکترولیزی $Ni-P-WS_2$ [۲۳]..... ۲۳

فصل چهارم

- جدول ۴-۱ پارامترهای لایه نشانی دی سولفید تنگستن..... ۵۵
- جدول ۴-۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان $80W$ نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای اتاق..... ۷۶
- جدول ۴-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان $100W$ نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای اتاق..... ۷۶
- جدول ۴-۵: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان $120W$ نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای اتاق..... ۷۶
- جدول ۴-۶: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان $80W$ نسبت به غلظت $200ppm$ گازهای اتانول، استون، هیدروژن در دمای اتاق..... ۷۶

فهرست اشکال

فصل اول

شکل ۱-۱: نمایش سه بعدی از یک ساختار معمولی MX_2 ، با اتم های کلکوژن (X) به رنگ زرد و اتم های فلزی (M) به رنگ خاکستری [۳].
شکل ۱-۲: طرحواره ای از ساختارهای مختلف شامل 2H (تقارن شش ضلعی، دو لایه در واحد تکرار می شود، ساختار منشور مثلثی)، 3R (تقارن لوزی رخ، سه لایه در واحد تکرار می شود، ساختار منشور مثلثی) و 1T (تقارن چهار ضلعی، یک لایه در واحد تکرار می شود، ساختار هشت ضلعی). اتم های کالکوژن (X) زرد و اتم های فلزی (M) خاکستری هستند. ثابتهای شبکه a برای مواد مختلف در محدوده $3/1$ تا $3/7 \text{ \AA}$ می باشند [۳].
شکل ۱-۳: ساختارهای نواری محاسبه شده مطابق با نظریه تابع چگالی (DFT) در تک لایه WS_2 . خطوط مقطع نشان دهنده سطح فرمی و خطوط به هم پیوسته نشان دهنده گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم) می باشند. نوار رسانش بالایی به رنگ آبی و نوار رسانش پایینی به رنگ سبز مشخص شده اند [۳].
شکل ۱-۴: ساختارهای هرمی (2H) و هشت وجهی (1T) در نانوماده WS_2 .

فصل دوم

شکل ۲-۱: مشخصه یابی XRD از لایه های نازک بازپخت شده WS_2 در دماهای مختلف با سرعت 5°C/min به مدت ۱ ساعت. طرح XRD در زاویه های 2θ نشان می دهد که قله اصلی تشکیل شده WO_3 می باشد [۲۱].
شکل ۲-۲: پاسخ الکتریکی لایه نازک WS_2 بازپخت شده در دمای 150°C به گاز H_2 ، پاسخ های مقاومت به مقدار 500 ppm از گاز H_2 در هوای خشک [۲۱].
شکل ۲-۳: پاسخ الکتریکی لایه نازک WS_2 بازپخت شده در دمای 150°C به گاز NO_2 ، پاسخ های مقاومت به مقدار 2 ppm از گاز NO_2 در هوای خشک [۲۱].
شکل ۲-۴: الگوی XRD نانومیله های آماده شده WS_2 [۲۲].
شکل ۲-۵: الگوی SEM نانومیله های آماده شده WS_2 [۲۲].

- شکل ۲-۶: الگوهای XRD لایه نشانی ها قبل و بعد از عملیات حرارتی در Ni-P (a) و (b) کامپوزیت-Ni-P
 ۲۴..... [۲۳] WS₂
- شکل ۲-۷: تصویر SEM برای Ni-P (a) و (b) Ni-P-WS₂ [۲۳]
 ۲۵.....
- شکل ۲-۸: مورفولوژی سطح لایه نشانی شده در Ni-P (a)، (b) و (c) Ni-P-WS₂ [۲۳]
 ۲۵.....
- شکل ۲-۹: طرحواره ای از سیستم لایه نشانی مگنترون کندوپاش [۲۴]
 ۲۶.....
- شکل ۲-۱۰: طرحواره ای از سولفور یونی [۲۴]
 ۲۷.....
- شکل ۲-۱۱: الگوی XRD لایه نازک WS₂ [۲۴]
 ۲۸.....
- شکل ۲-۱۲: الف) مقایسه پراکندگی محلول های متفاوت WS₂ بعد از نگهداری به مدت ۲۴ ساعت. ب) مقایسه طیف UV برای پراکندگی های متفاوت WS₂ [۲۵]
 ۳۰.....
- شکل ۲-۱۳: آنالیز XRD لایه نازک WS₂ [۲۶]
 ۳۱.....
- شکل ۲-۱۴: تصویر SEM لایه نازک WS₂ [۲۶]
 ۳۲.....
- شکل ۲-۱۵: نمودار گاف نواری مستقیم برای لایه نازک WS₂ [۲۶]
 ۳۳.....

فصل سوم

- شکل ۳-۱: دستگاه کندوپاش استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Desk
 ۳۸..... sputter coater-DST3_A
- شکل ۳-۲: تصویر FESEM موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود
 ۴۰.....
- شکل ۳-۳: تداخل سازنده (شکل چپ) یا مخرب (شکل راست) با توجه به انحراف ۲θ
 ۴۳.....
- شکل ۳-۴: تصویر دستگاه XRD موجود در دانشگاه دامغان مدل Bruker-AXS
 ۴۴.....
- شکل ۳-۵: تصویر مربوط به نمای داخلی دستگاه طیف نگاری رامان [۳۶]
 ۴۵.....
- شکل ۳-۶: تصویر مربوط به دستگاه طیف نگاری رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Raman-532-
 ۴۶..... Ci
- شکل ۳-۷: دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود
 ۴۸.....
- شکل ۳-۸: طرحی از خمش نواری E_f، E_v، E_c به ترتیب انرژی نوار رسانش، انرژی نوار ظرفیت و انرژی تراز فرمی است در حالی که airA ضخامت لایه بار فضایی است و eV_{Surface} نشان دهنده سد پتانسیل است [۴۱].
 ۵۰.....
- شکل ۳-۹: دستگاه لایه نشانی دانشگاه صنعتی شاهرود مدل DSR1
 ۵۱.....
- شکل ۳-۱۰: دستگاه حسگری ساخته شده در این پژوهش
 ۵۲.....

فصل چهارم

- شکل ۴-۱: آنالیز XRD لایه نازک دی سولفید تنگستن نمونه با توان ۸۰ W ۵۶
- شکل ۴-۲: آنالیز XRD لایه نازک دی سولفید تنگستن نمونه با توان ۱۰۰ W ۵۷
- شکل ۴-۳: آنالیز XRD لایه نازک دی سولفید تنگستن نمونه با توان ۱۲۰ W ۵۷
- شکل ۴-۴: طیف رامان لایه نازک دیسولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش با توان ۸۰ W ۵۹
- شکل ۴-۵: طیف رامان لایه نازک دیسولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش با توان ۱۰۰ W ۶۰
- شکل ۴-۶: طیف رامان لایه نازک دیسولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش با توان ۱۲۰ W ۶۰
- شکل ۴-۸: نمودار گاف نواری نمونه WS₂ با توان ۸۰ W به منظور تعیین گاف نواری غیرمستقیم آن ۶۱
- شکل ۴-۹: نمودار گاف نواری نمونه WS₂ با توان ۱۰۰ W به منظور تعیین گاف نواری غیر مستقیم آن ۶۲
- شکل ۴-۱۰: نمودار گاف نواری نمونه WS₂ با توان ۱۲۰ W به منظور تعیین گاف نواری غیرمستقیم آن ۶۲
- شکل ۴-۱۱: آنالیز EDX برای نمونه WS₂ با توان ۸۰ W ۶۳
- شکل ۴-۱۲: آنالیز EDX برای نمونه WS₂ با توان ۱۰۰ W ۶۴
- شکل ۴-۱۳: آنالیز EDX برای نمونه WS₂ با توان ۱۲۰ W ۶۴
- شکل ۴-۱۴: تصاویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۸۰ W در بزرگنمایی ۲۰۰ nm ۶۵
- شکل ۴-۱۵: تصاویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۰۰ W در بزرگنمایی ۲۰۰ nm ۶۶
- شکل ۴-۱۶: تصاویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۲۰ W در بزرگنمایی های مختلف ۶۷
- شکل ۴-۱۷: تصویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۲۰ W در بزرگنمایی های مختلف ۶۸
- شکل ۴-۱۸: تصاویر مربوط به cross نمونه WS₂ با توان ۸۰ W ۶۹
- شکل ۴-۱۹: تصویر FESEM مقطعی در نمونه WS₂ سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۰۰ W ۷۰
- شکل ۴-۲۰: تصویر FESEM مقطعی در نمونه WS₂ سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۲۰ W ۷۰
- شکل ۴-۲۱: بررسی حسگر گازی WS₂ نسبت به گاز اتانول با مقادیر ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm برای نمونه با توان ۸۰ W ۷۲
- شکل ۴-۲۲: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به گاز اتانول برای نمونه با توان ۸۰ W ۷۲

شکل ۴-۲۳: بررسی حسگر گازی WS₂ نسبت به گاز اتانول با مقادیر ppm ۱۰۰۰، ۵۰۰، ۲۰۰ و ۱۰۰ برای نمونه با توان W ۱۰۰..... ۷۳

شکل ۴-۲۴: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به گاز اتانول برای نمونه با توان W ۱۰۰..... ۷۳

شکل ۴-۲۵: بررسی حسگر گازی WS₂ نسبت به گاز اتانول با مقادیر ppm ۱۰۰۰، ۵۰۰، ۲۰۰ و ۱۰۰ برای نمونه با توان W ۱۲۰..... ۷۴

شکل ۴-۲۶: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به گاز اتانول برای نمونه با توان W ۱۲۰..... ۷۴

شکل ۴-۲۷: بررسی حسگر گازی WS₂ نسبت به گاز اتانول، استون و هیدروژن در مقادیرهای ppm ۲۰۰ برای نمونه با توان W ۸۰..... ۷۵

شکل ۴-۲۸: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان با گازهای اتانول، استون، هیدروژن با مقدار ppm ۲۰۰ برای نمونه..... ۷۵

فصل اول

معرفی ساختار دی سولفید گمستن

۱-۱ مقدمه

نانوفناوری؛ توانایی کنترل و دستکاری در سطوح اتمی، مولکولی یا ماکرومولکولی (در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ nm) به منظور ایجاد ساختارهایی با خواص و عملکرد متفاوت می باشد. این فناوری از همگرایی علوم مختلفی مانند فیزیک، شیمی و زیست شناسی و مهندسی به وجود آمده است. به همین علت این علم به عنوان یک فناوری کاربردی در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانو تکنولوژی می تواند به عنوان ادامه دانش کنونی در ابعاد نانو و طرح ریزی بر پایه های جدیدتر و فراگیرتر همراه باشد. تاریخچه فناوری نانو به سخنرانی فاینمن^۱ در سال ۱۹۵۹ با عبارت "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" برمی گردد. وی در نظریه خود بیان کرد که در آینده ای نزدیک می توان اتم ها و ملکول ها را به صورت مستقیم کنترل کرد. تحقیقات در این زمینه ادامه یافت تا اینکه این واژه توسط اریک درکسر^۲ در سال ۱۹۸۶ در کتابی با عنوان موتورهای آفرینش مطرح گردید. ایجاد نانو ساختارها در مقیاس مولکولی بر پایه برهمکنش های شیمیایی و کنترل تک تک اتمهای روی سطح به وسیله میکروسوب نیروی اتمی می باشد. فناوری نانو فهم و بکارگیری ویژگی های جدیدی از مواد و سیستم هایی در این ابعاد است که اثرات فیزیکی جدیدی عمدتاً متاثر از خواص کوانتومی بر خواص کلاسیک از خود نشان می دهند. در این فصل ساختار ویژگی های فیزیکی نانو ساختارهای دی سولفید تنگستن (WS_2) بررسی و تعدادی از کاربردهای این ماده در صنعت بیان شده است [۱].

۱-۲ معرفی دی کالکوژناید های فلزات واسطه

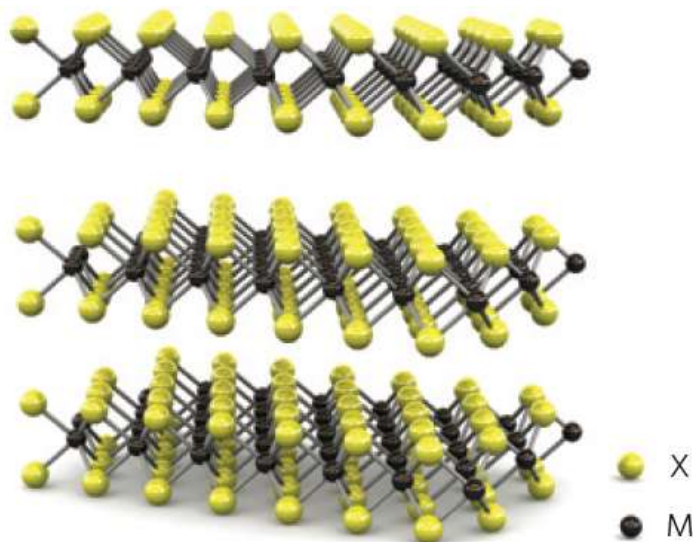
دی کالکوژناید های فلزات واسطه (TMD^3) خانواده ای از مواد با فرمول MX_2 می باشند، که M فلز واسطه از گروه چهارم (Ti, Zr, Hf و ...) ، گروه پنجم (V, Nb یا Ta)، یا گروه ششم (Mo, W و ...) و X نیز کالکوژن (S, S_2)

¹ Feynman

² K. Eric Drexler

³ Transition metal dichalcogenide

می باشد [۲]. این مواد دارای ساختار لایه‌ای به صورت X_MX می باشند، به طوری که دو صفحه شش ضلعی اتم های کالکوزن توسط صفحات اتم های فلزی (M) جدا می شود (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: نمایش سه بعدی از یک ساختار معمولی MX_2 ، با اتم های کالکوزن (X) به رنگ زرد و اتم های فلزی (M) به رنگ خاکستری [۳].

با توجه به چنین گستردگی که در ساختارهای TMDها وجود دارد، این مواد می توانند به صورت فلزی، ابررسانا، نیمه رسانا و یا موج چگالی باری^۱ (سیال کوانتومی از الکترون ها در ترکیب زنجیره ای خطی یا با شکل بلور لایه ای می باشد. الکترون های درون CDW الگویی از موج ایستاده را تشکیل می دهند و گاهی نیز به صورت جمعی جریان الکتریکی را حمل می کنند.) ایجاد شوند. ویژگی های الکترونیکی TMDها از فلز تا نیمه رسانا نیز در جدول ۱-۱ نشان داده شده است.

^۱ charge density wave (CDW)

جدول ۱-۱ خلاصه ای از ویژگی ها و مواد TMDCs [۳].

| | -S ₂ | | -Se ₂ | | -Te ₂ | |
|----|--|-----------------------|--|-----------------------|--|-----------------------|
| | ویژگی های الکترونیکی | تئوری / (T) تجربی (E) | ویژگی های الکترونیکی | تئوری / (T) تجربی (E) | ویژگی های الکترونیکی | تئوری / (T) تجربی (E) |
| Nb | Metal; superconducting; CDW | (E) | Metal; superconducting; CDW | (E) | Metal | (T) |
| Ta | Metal; superconducting; CDW | (E) | Metal; superconducting; CDW | (E) | Metal | (T) |
| Mo | Semiconducting 1L: 1.8 eV Bulk: 1.2 eV | (E) (E) | Semiconducting 1L: 1.5 eV Bulk: 1.1 eV | (T) (E) | Semiconducting 1L: 1.1 eV Bulk: 1.0 eV | (T) (E) |
| W | Semiconducting 1L: 2.1 eV 1L: 1.9 eV Bulk: 1.4 eV | (T) (T) (E) | Semiconducting 1L: 1.7 eV Bulk: 1.2 eV | (T) (E) | Semiconducting 1L: 1.1 eV | (T) |

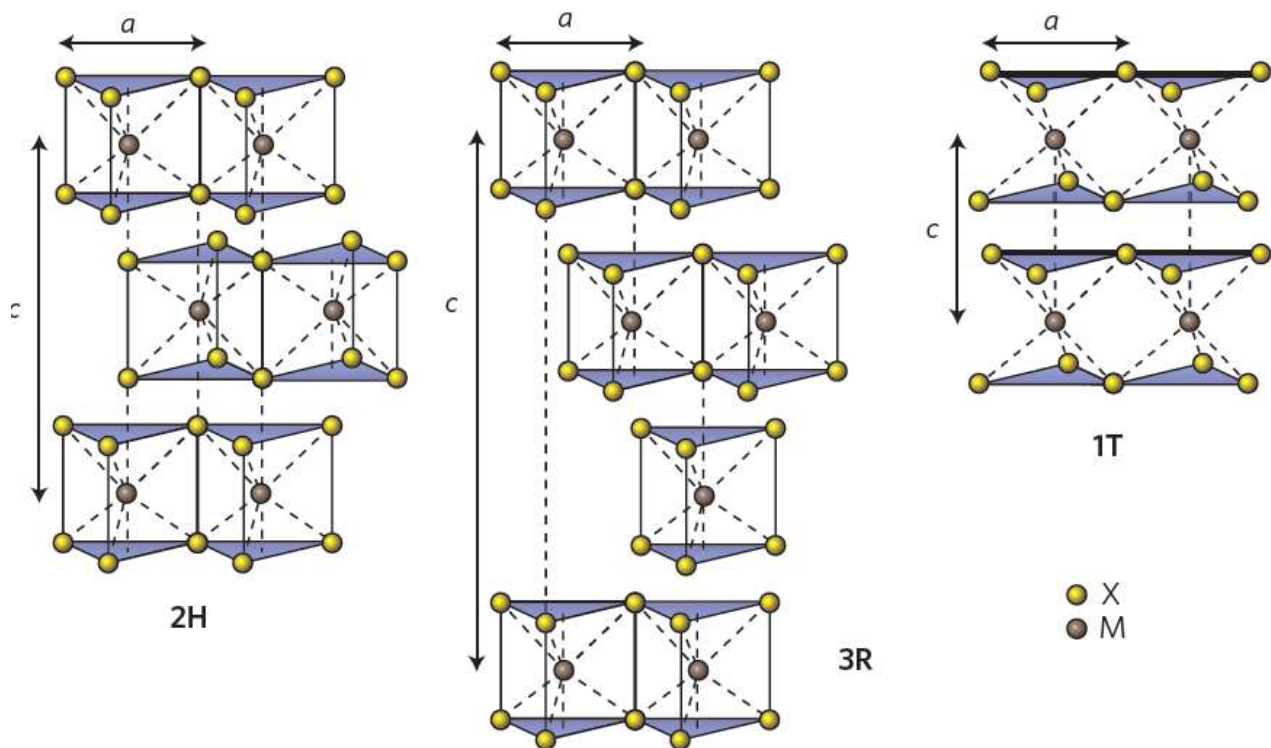
ویژگی های الکترونیکی هر ماده به صورت: فلز، ابررسانا، نیمه رسانا و یا موج چگالی بار می باشند. در مواد نیمه رسانا گاف نواری انرژی برای تک لایه و حجمی محاسبه شده است.

برای تشکیل بلور حجمی لایه های مجاور به صورت ضعیف (نیروی واندروالسی ضعیف) و با شکل های متفاوتی در کنار یکدیگر قرار می گیرند، به نحوی که از لحاظ انباشتگی و مختصات اتم های فلزی ساختارهای متفاوتی خواهند داشت. شکل ۱-۲ طرحواره ای از ساختارهای مختلف این ترکیب را نشان می دهد. تقارن کلی به صورت

شش گوشه^۱ و یا مکعب لوزی رخ^۲ می باشد و اتم های فلزی دارای مختصات^۳ به صورت منشور هشت وجهی^۴ یا سه گوشه^۴ می باشند.

سه روش برای تهیه تک لایه های TMDCs وجود دارد که عبارت است از: ۱- لایه برداری^۵ ۲- رشد زیرلایه^۶ ۳- سنتز کلوئیدی^۷. تهیه مقادیر زیادی از تک لایه ها، با استفاده از روش لایه برداری (مخصوصاً از طریق لایه برداری شیمیایی) امکان پذیر است. اما این روش به طور کلی منجر به پراکندگی لایه ها و عدم کنترل در اندازه، شکل یا لبه های آن ها می شود. در روش دوم (رشد زیرلایه) می توان مقدار زیادی از تک لایه ها را با بلورینگی بالا و کنترل بر روی شکل و لبه ایجاد کرد، اما محدودیت ذاتی این روش، مقدار تک لایه های تولید شده توسط این روش است. روش سوم (سنتز کلوئیدی) توان آماده سازی تعداد زیادی از تک لایه های TMD با تبلور بالا و کنترل بر روی لبه ها را دارد، با این حال در مقایسه با دو روش ذکر شده در بالا، این روش کمتر توسعه یافته است و فقط چند نمونه از آن شناخته شده است [۳].

¹ hexagonal
² rhombohedral
³ octahedral prismatic
⁴ trigonal prismatic
⁵ exfoliation
⁶ substrate growth
⁷ colloidal synthesis



شکل ۱-۲: طرحواره ای از ساختارهای مختلف شامل 2H (تقارن شش ضلعی، دو لایه در واحد تکرار می شود، ساختار منشور مثلثی)، 3R (تقارن لوزی رخ^۱، سه لایه در واحد تکرار می شود، ساختار منشور مثلثی) و 1T (تقارن چهار ضلعی، یک لایه در واحد تکرار می شود، ساختار هشت ضلعی). اتم های کالکوزن (X) زرد و اتم های فلزی (M) خاکستری هستند. ثابتهای شبکه a برای مواد مختلف در محدوده ۳/۱ تا ۳/۷ Å می باشند [۳].

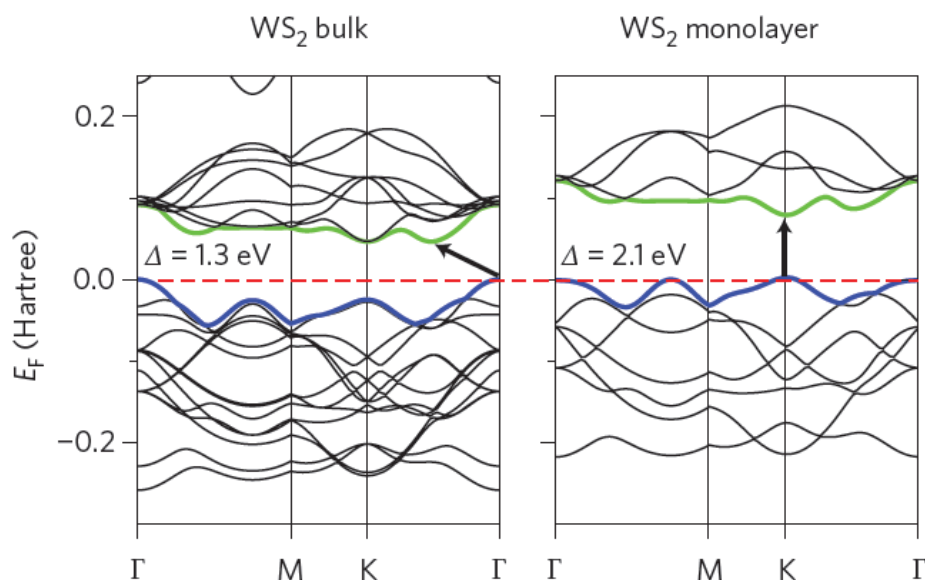
۱-۲-۱ ساختار دی سولفید تنگستن

تک لایه های دی کالکوزنی فلزات واسطه (TMDها)، طیف گسترده ای از ویژگی های الکتریکی، نوری و گرمایی را ایجاد می کند، که در نمونه های کپه ای آنها وجود ندارد. از جمله ترکیبات نیم رسانای کالکوزنی می توان به WS_2 ، MoS_2 ، $SnSe_2$ ، ZnS ، WSe_2 و CdS_2 اشاره نمود. دی سولفید تنگستن (WS_2) یک نیم رسانا (ترکیب

^۱ منشور شش وجهی که سطوح آن لوزی هستند

دوتایی از عنصرهای تنگستن W و گوگرد S) و از مهمترین نمونه مطالعاتی TMDها است که پایداری شیمیایی و انعطاف پذیری مکانیکی خوبی از خود نشان می دهد [۴].

در میان TMDCهای تک لایه ای، WS₂ توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است. دلیل این امر تغییر گاف نواری از غیرمستقیم (۱/۳ eV) به گاف نواری مستقیم (۲/۱ eV) به ازای تغییر ساختار آن از کپه ای به تک لایه می باشد [۵، ۶]. شکل ۱-۳ ساختارهای نواری محاسبه شده WS₂ در حالت حجمی و تک لایه را نشان می دهد. لازم به توضیح است که واحد انرژی ۱ Hartree در شکل ۱-۳ معادل مقدار ۲۷/۲۱ eV می باشد.

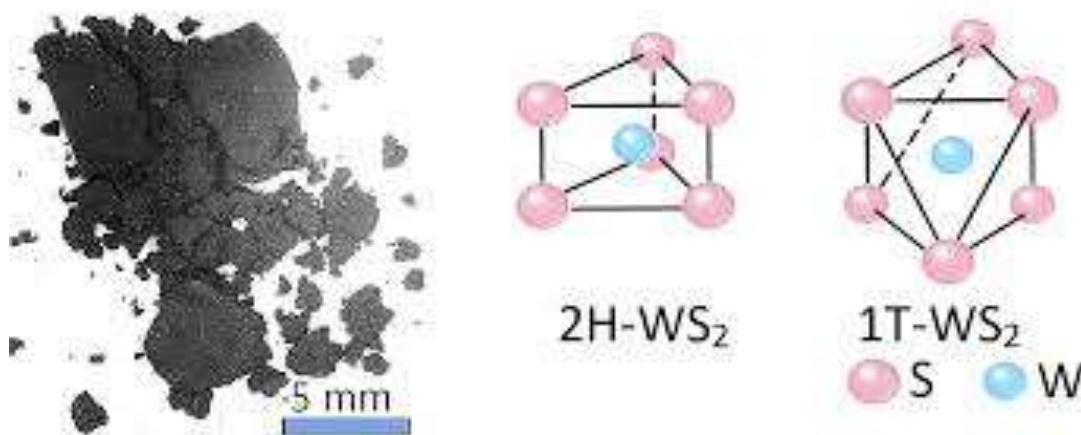


شکل ۱-۳: ساختارهای نواری محاسبه شده مطابق با نظریه تابع چگالی (DFT) در تک لایه WS₂. خطوط مقطع نشان دهنده سطح فرمی و خطوط به هم پیوسته نشان دهنده گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم) می باشند. نوار رسانش بالایی به رنگ آبی و نوار رسانش پایینی به رنگ سبز مشخص شده اند [۳].

این ماده دارای ساختار شش گوشه با گروه فضایی p6₃/mmc است [۷]. در این ساختار هر لایه تنگستن، در بین دو لایه کالکوزن محدود شده است. تناسب کلی لایه ها در این ساختار به صورت سه گوشه است. در یک صفحه

ساختار سه گوشه‌ی، پیوندهای کوالانسی قوی بین فلز و اتم‌های کالکوژن که پیوند ضعیف واندروالسی در بین لایه‌های آنها است وجود دارد. در این ساختار فلزات دو کالکوژنی 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 [۸].

لازم به ذکر است تاکنون بیشترین توجهات بر روی نیمرسانای WS_2 و تک لایه‌های MoS_2 با ساختار هرمی (ساختار 2H) بوده است. این ساختار به روش لایه برداری فیزیکی یا روش رشد بخار تولید می‌شود. با استفاده از روش لایه برداری لیتیمی، دستیابی به ساختار متفاوتی (ساختار هشت ضلعی 1T) نیز امکان پذیر می‌باشد. ساختار 1T نیز دارای خصوصیات فلزی می‌باشد و اخیراً نشان داده شده است که این تک لایه‌ها (تک لایه‌های $1T-Ws_2$ و $1T-MoS_2$) در سیر تکاملی الکتروکاتالیزورهای هیدروژنی بسیار موثر می‌باشد. شکل ۱-۴ نشان دهنده ساختارهای $1T-Ws_2$ و $2H-Ws_2$ می‌باشد. در جدول ۱-۲ نیز ویژگی فیزیکی دی سولفید تنگستن آورده شده است.



شکل ۱-۴: ساختارهای هرمی (2H) و هشت وجهی (1T) در نانوماده WS_2

جدول ۱-۲ خصوصیات فیزیکی دی سولفید تنگستن [۹].

| ویژگی ها | دی سولفید تنگستن |
|---------------------|---|
| فرمول شیمیایی | (WS ₂) |
| چگالی | ۷/۵g/cm ³ |
| جرم مولی | ۲۴۷/۹۸g/mol |
| خصوصیات ظاهری (رنگ) | پودر آبی-خاکستری |
| دمای ذوب | ۱۲۵۰ °C |
| دمای جوش | ۱۲۶۰ °C |
| ضریب اصطکاک | ۰/۰۳ |
| حلالیت در آب | تاحدودی محلول است |
| گاف انرژی | نمونه های حجمی (۱/۳۵eV)~ تک لایه (۲/۰۵eV)~ |

۱-۲-۳ کاربردهای دی سولفید تنگستن

دی سولفید تنگستن به دلیل داشتن ساختار بلوری لایه ای، در صنعت دارای اهمیت زیادی است. از مهمترین کاربردهای آن می توان به عنوان ماده فعال در فوتونیک، الکترونیک و حسگرهای گازی، کاتالیزها، روان کننده ها، باتری های قابل شارژ لیتیومی، فوتورساناها، پراب های میکروسکوپ پرابی روبشی، کمک فنرها، لایه های نازک در سلول های خورشیدی و غیره اشاره کرد. در ادامه به تعدادی از این کاربردها اشاره می شود [۱۰-۱۲].

۱-۳-۲-۱ حسگرهای گازی

حسگرهای گازی نیمرسانا براساس تغییرات مقاومت/جریان به هنگام قرار گرفتن در معرض گاز عمل می کنند و برای استفاده در تشخیص پزشکی، پایش هوای محیط و غیره... به کار روند [۱۳]. در چند دهه گذشته نیمرسانا های اکسید فلزی به عنوان حسگرهای گازی مورد مطالعه بسیاری از محققین قرار گرفته اند. نانوکره ها، نانومیله ها، نانوسیم ها از جمله نانوساختارهای اکسید فلزی سنتز شده هستند که بخاطر برخورداری از نسبت بالای سطح به حجم منجر به بهبود عملکرد حسگرها شده اند [۱۴].

دی کالکوژناید های فلزات واسطه نیمه رسانای دوبعدی مانند WS_2 و MoS_2 می توانند به عنوان حسگرهای گازی به کار روند. آشکارسازی گازهای مختلفی مانند NO ، NO_2 ، NH_3 ، اتانول، استون توسط این نوع حسگرها صورت می پذیرد. در بین گازهای مختلف، NO_2 یکی از رایج ترین آلاینده های هواست که از انتشار سوخت های فسیلی و خروج دود از اگزوز ماشین تولید می شوند [۱۵]. از آنجایی که قرار گرفتن در معرض NO_2 باعث آسیب پوستی و اختلالات تنفسی می شود، انجمن بهداشت صنعتی آمریکا^۱ محدودیت NO_2 به ازای 35 ppm را به مدت ۵ دقیقه تعیین کرده است که حسگرهای ساخته شده از MoS_2 و WS_2 توانایی تشخیص زیر این حد را دارند [۱۶]. استون به عنوان نشانگر دیابت در بدن شناخته می شود و با سنجش این ماده در بدن می توان به صورت غیرتهاجمی دیابت را تشخیص داد. مقدار استون موجود در بازدم افراد دیابتی بیش از $1/8 \text{ ppm}$ می باشد و تشخیص این گاز نیز می تواند توسط حسگرهای گازی (MoS_2 و WS_2) انجام شود.

¹ American Industrial Hygiene Association

۱-۲-۳-۲ باتری های قابل شارژ لیتیومی

امروزه استفاده از گرافیت یا مواد کربنی مبتنی بر کُک به عنوان آند در بسیاری از محصولات تجاری رایج می باشد. نکته قابل تامل در مورد این آندها برگشت پذیری^۱ ظرفیت محدود آنها (۳۷۲ mA h/g) می باشد. به منظور افزایش انرژی در باتری های یون-لیتیومی، مواد آند جدید با ظرفیت بالاتر مورد نیاز می باشد [۱۷]. در این میان چندین ماده جدید، مانند مواد مبتنی بر اکسید قلع، اکسیدها و سولفیدهای فلزات واسطه و MnV_2O_6 توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. این مواد قابلیت ذخیره سازی لیتیومی بالاتری دارند و می توانند به عنوان نامزدهای ممکن برای نسل بعدی آندها در باتری ها معرفی گردند. در این میان WS_2 ، MoS_2 و بسیاری از سولفیدهای فلزی گذار ساختاری مشابه کربن دارند و می توانند ساختارهای مشابه فولرن^۲ معدنی را تشکیل می دهند. ویژگی اصلی این سولفیدها وجود نیروهای واندروالس بین صفحات S-M-S می باشد که فضایی را برای واکنش دهنده های مهمان فراهم می کنند که باعث جابه جایی و پخش یون های لیتیومی (Li^+) به سمت شکافهای واندروالس می شود. بدین ترتیب این سولفیدها می توانند به عنوان میزبان یون های لیتیومی نوید دهنده باتری هایی با چگالی انرژی بالا باشند [۱۸]. چگالی انرژی قابل دسترسی در این باتری ها تقریباً دو برابر بیشتر از باتری های نیکل-کادمیم است و در مقایسه با نسل های قدیمی تر باتری ها (باتری نیکل-کادمیم و باتری نیکل-هیدرید فلز) حدود ۳ تا ۵ برابر وزن و حجم کمتری دارند. بازار جهانی این باتری ها در سال ۲۰۱۷ حدود ۳۰ میلیارد دلار بوده است و انتظار می رود تا سال ۲۰۲۶ این رقم به حدود ۱۴۰ میلیارد دلار برسد.

^۱ reversible capacity

^۲ فولرن (Fullerene): یکی از دگرشکل های مصنوعی عنصر کربن است که از گرما دادن به گرافیت ساخته می شود

۱-۲-۳-۳ روان کننده ها

در چند دهه گذشته، نانوذرات برای کاهش اصطکاک و سایش به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نانوذرات غیر آلی با ساختار ناهمسانگرد چند لایه‌ای، کاندیداهای خوبی برای استفاده در روغن کاری هستند. نمونه‌هایی از این مواد می‌توان به کلریدها، بورات‌ها و اکسیدهای فلزات واسطه^۱ اشاره کرد. در میان این مواد، TMDها برتری قابل توجهی در سوده شناسی (تریبولوژی^۲)، نسبت به سایر موارد دارا می‌باشند. از جمله موادی که بیشتر در سوده شناسی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند می‌توان به MoS_2 و WS_2 (در شکل نانولوله ای و ذرات مشابه فولرین) اشاره کرد. اصطکاک و سایش کمتر را می‌توان با افزودن نانوذرات TMDC به روغن‌ها یا با ترکیب آنها در ماتریسهای جامد و پوششها بدست آورد [۱۹]. روشهای کاهش ذرات توسط نانوذرات TMDC موضوعی است که هم با استفاده از روشهای نظری-محاسباتی و هم با استفاده از روشهای تجربی-تحلیلی مانند میکروسکوپی الکترونی، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و طیف نگاری فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS) صورت می‌گیرد. به طور کلی برای این کار سه عملکرد اصلی در نظر گرفته می‌شود. اولین عملکرد کاهش اصطکاک، حرکت کشویی نانوذرات است که در حالت ذرات شکل خود را حفظ می‌کنند. نانوذرات می‌توانند در بین شیارهای بین دو سطح سخت نفوذ کرده و به عنوان جدا کننده بین دو سطح سایشی عمل می‌کنند. عملکرد دوم زمانی رخ می‌دهد که فشار افزایش می‌یابد و حرکت چرخشی اتفاق می‌افتد و باعث می‌شود نانوذرات به عنوان یک بلبرینگ کوچک عمل کنند. افزایش فشار بیشتر باعث می‌شود نانوذرات به حد قابلیت ارتجاعی برسند و عملکرد سوم در این حالت ایجاد می‌شود. لایه‌ها از نانوذرات ورقه ورقه شده و یک لایه محافظ بر روی سطح ایجاد می‌شود [۲۰].

^۱ oxides of transition metals

^۲ Tribology: به دانش بررسی برهم‌کنش سطح و حرکت سوده شناسی یا (تریبولوژی) می‌گویند.

۱-۳ جمع بندی

در این فصل مقدمه ای از علوم نانو فناوری بیان شد، سپس به معرفی دی کالکوژناید های فلزات واسطه و بررسی ساختار WS_2 پرداخته شد. دی کالکوژناید های فلزات واسطه TMD ها از خانواده MX_2 هستند که به شکل $(M = Mo, W, X = S, Se, T)$ و از ترکیب مولیبدن یا تنگستن با گوگرد یا سلنیوم بدست می آیند و در قطعات نوری، روان سازهای جامد، حسگرهای شیمیایی، قطعات اپتوالکترونیکی کاربرد دارند. از آن جایی که این مواد شفاف، انعطاف پذیر، مستحکم و دارای هدایت الکتریکی بالا هستند، قابلیت کاربرد در حوزه های مختلف را دارند. دی سولفید تنگستن اولین ماده ای است که به شکل نانولوله های غیرآلی یافت شده است و ماده ای غیر سمی می باشد که به صورت جامد در طبیعت وجود دارد و دارای ثابت گرمایی بالا و ظرفیت گرمایی گسترده ای نسبت به سایر کالکوژناید ها می باشد. دی سولفید تنگستن (WS_2) به علت داشتن خواص خوب مغناطیسی، اپتیکی، الکتریکی می تواند به عنوان ورقه های تک یا چندلایه ای در قطعات اپتوالکترونیک و الکتروشیمیایی نیز استفاده شود. وجود ویژگی های منحصر به فرد دی سولفید تنگستن، این ترکیب دارای کاربردهای صنعتی و تجاری فراوانی از جمله استفاده در روان کننده و باتری های لیتیومی، حسگرهای گازی، سلولهای خورشیدی می باشد. از اینرو علاقه محققان و پژوهشگران زیادی به این ترکیب جلب شده است.

فصل دوم

مروری بر مقالات

روش های مختلفی برای سنتز نانوساختارها و لایه نشانی آنها وجود دارد که از میان آنها می توان به روش های اسپری پیرولیز، روش اکسایش حرارتی، کندوپاش، رسوب شیمیایی فاز بخار، آبی گرمایی و غوطه وری سل ژل اشاره کرد. با تغییر در برخی پارامترهای ترمودینامیکی رشد می توان در ویژگی های لایه نازک تغییر ایجاد کرد و این تغییرات بر ویژگی های ماده مثل بلورینگی و ریخت شناسی سطح تاثیرگذار است. هدف از نگارش این فصل بررسی روش های مختلف انجام شده بروی ماده WS₂ و مرور مقالات و مطالعه تحقیقات انجام شده در این زمینه است.

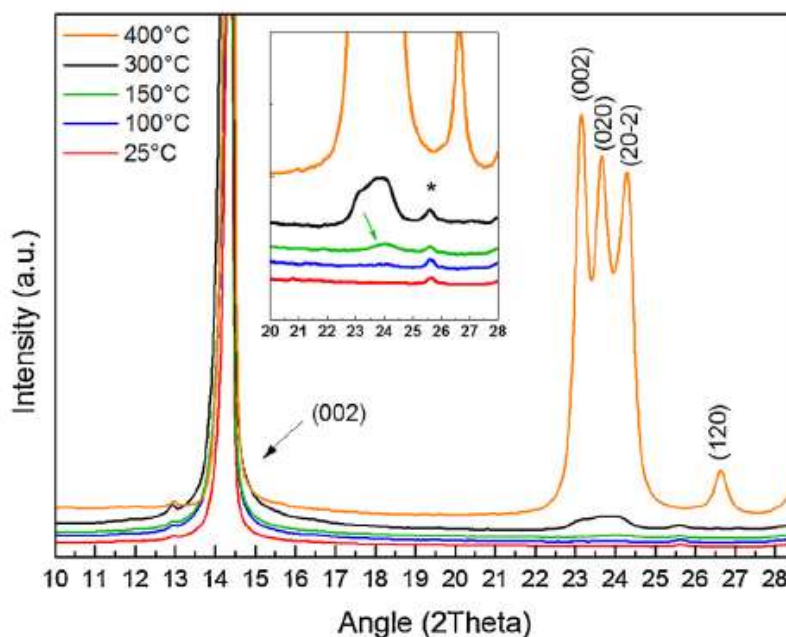
۲-۲- بررسی خواص لایه نازک WS₂ به روش پاشش قطره ای محلول

پیروزی^۱ و همکاران او در سال ۲۰۱۶ بروی لایه نشانی WS₂ به روش محلول غوطه وری آزمایش هایی انجام دادند. نتایج کار آنها در ادامه گزارش می شود [۲۱]: لایه نازک WS₂ خریداری شده با استفاده از روش پاشش قطره ای^۲ آماده سازی شد. خلوص و غلظت محلول تهیه شده به ترتیب ۹۹٪ و ۲۶mg/L است. اندازه جانبی ورقه های WS₂، مقدار ۵۰-۱۵۰ nm است. این لایه نازک با روش پاشش قطره ای محلول، روی زیرلایه ضخیم nm ۵۰۰ از Si₃N₄ آماده شد و در یک هوای پایدار به مدت ۱ ساعت در دمای °C ۲۵-۴۵۰ رشد داده شد (این ماده تحت عملیات بازپخت با آهنگ °C/min ۵ قرار گرفت). حسگر WS₂ به روش محلول پاشش قطره ای روی زیر لایه مشابه Si₃N₄ در جهت دیگر زیرلایه آماده سازی شد. حسگر الکتروودگذاری شده و از پلاتینی که روی حسگر لایه نشانی شد به عنوان یک مقاومت گرمایشی استفاده گردید. همچنین این لایه نازک به مدت ۱ ساعت در دمای

¹ F.Pirrozzzi

² Drop casting

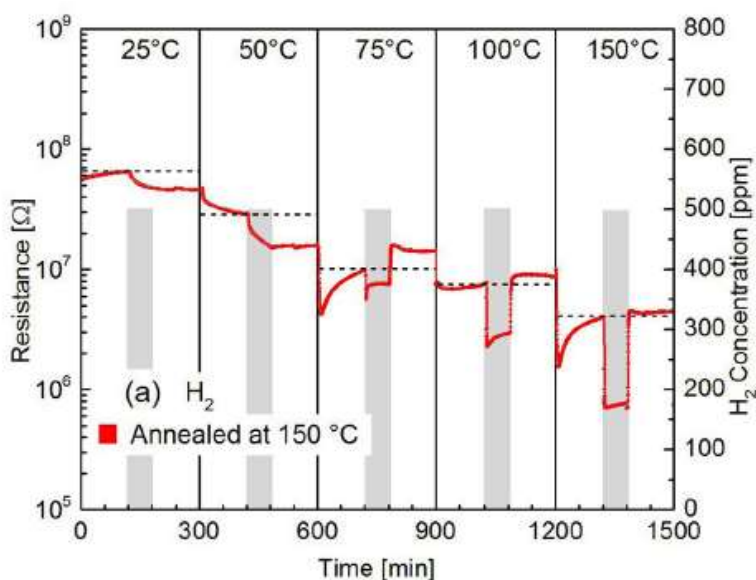
در $150-350^{\circ}\text{C}$ تحت عملیات بازپخت با سرعت $5\text{ min}/^{\circ}\text{C}$ قرار گرفت. قبل از رشد لایه نازک، زیرلایه حسگر در مقدار ۱/۱ پروپانوک، محلول استون شستشو داده شد و بروی صفحه داغ با دمای 200°C به مدت ۵۰۰ دقیقه خشک شده و در نهایت در دمای اتاق خنک شد. شکل ۱-۲ مشخصه یابی XRD لایه نازک بازپخت شده WS_2 در دماهای متفاوت را نشان می دهد.



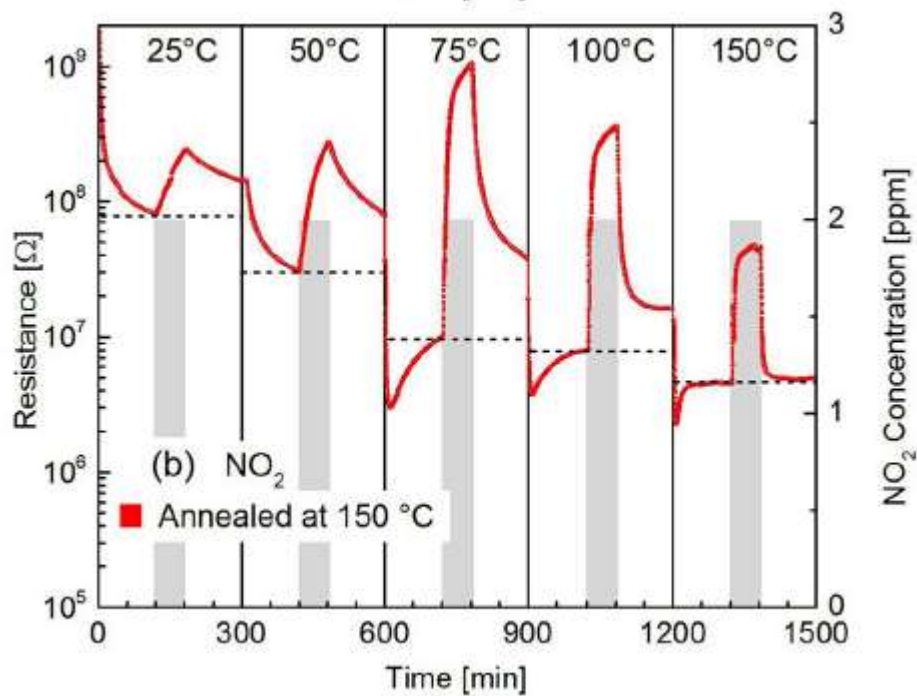
شکل ۱-۲: مشخصه یابی XRD از لایه های نازک بازپخت شده WS_2 در دماهای مختلف با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به مدت ۱ ساعت. طرح XRD در زاویه های 2θ نشان می دهد که قله اصلی تشکیل شده WO_3 می باشد [۲۱].

همانطور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، در دمای 250°C هسته سازی و تبلور فاز یک مرحله ای WO_3 اتفاق می افتد و نواحی سطوح بلوری تشکیل می شود. با توجه به شکل مذکور مشخص می شود که ساختار آمورف WO_3 دارای همان نواحی ساختارهای تخت می باشد. منطقی است که این سازه ها یک لایه زیرین بین هسته ای ناهمگن و متبلور WO_3 را تشکیل داده اند. با ادامه عمل تبلور، ساختار WO_3 ضخامت لایه نازک WS_2 را به شدت کاهش می یابد. با افزایش روند عملیات بازپخت تا دمای 450°C رشد بیشتر WO_3 مطابق شکل بالا افزایش می

یابد. شکل های ۲-۲ و ۳-۲ به ترتیب، پاسخ الکتریکی لایه نازک WS₂ بازپخت شده در دمای ۱۵۰ °C به گازهای H₂ و NO₂ را نشان می دهند. خطوط سیاه افقی نشانگر مقاومت خط پایه هستند. تب های H₂ و NO₂ توسط مستطیل های سایه دار خاکستری نشان داده شده اند. بازه های آزمایش حسگری به ترتیب شامل ۲ ساعت تهویه در هوای خشک و قرار گرفتن به مدت ۱ ساعت در معرض گازهای H₂ و NO₂ است.



شکل ۲-۲: پاسخ الکتریکی لایه نازک WS₂ بازپخت شده در دمای ۱۵۰ °C به گاز H₂، پاسخ های مقاومت به مقدار ۵۰۰ ppm از گاز H₂ در هوای خشک [۲۱].



شکل ۲-۳: پاسخ الکتریکی لایه نازک WS₂ بازپخت شده در دمای ۱۵۰ °C به گاز NO₂، پاسخ های مقاومت به مقدار ۲ ppm از گاز NO₂ در هوای خشک [۲۱].

به طور خلاصه در دمای ۲۵ °C، فرآیند اکسیداسیون با تعویض گوگرد توسط اتم های اکسیژن در مرحله اولیه، فاز WS₂ آغاز می شود و روند بازپخت تا دمای ۱۵۰ °C ادامه می یابد. با افزایش دما از ۲۵ °C به بالا فرآیند متبلور سازی و جوانه زنی باعث تغییر فاز WO₃ آمورف به WS₂ می شود. همچنین کامپوزیت WO₃/WS₂ پاسخ بسیار خوبی را به گازهای H₂ و NH₃ در مقادیر ۱-۱۰ ppm در دمای بازپخت ۱۵۰ °C نشان می دهد.

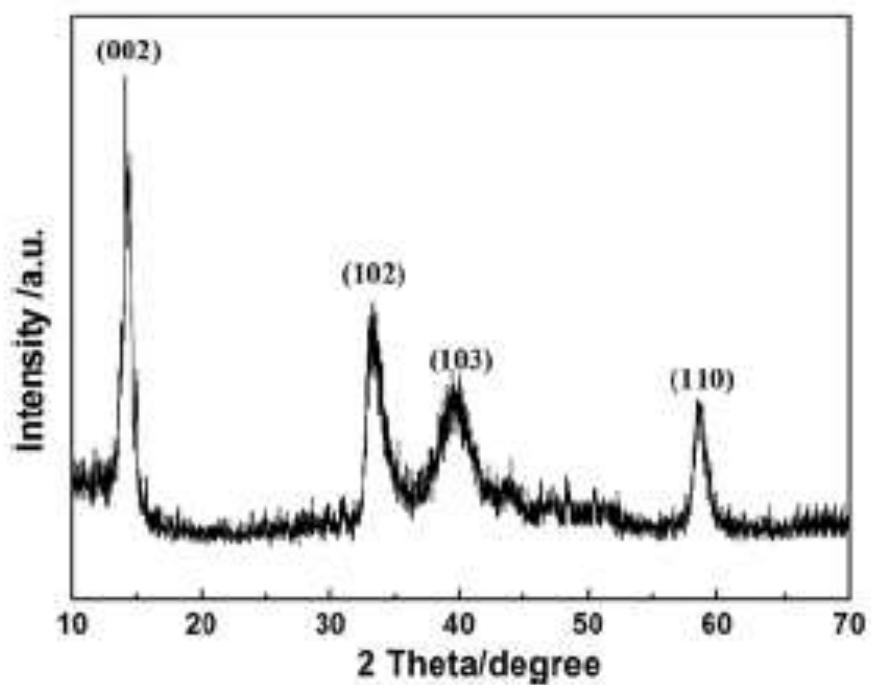
۳-۲ تهیه لایه نازک WS₂ به روش هیدروترمال

تنگ^۱ و همکاران او در سال ۲۰۱۳ توانستند نانو میله های WS₂ را با ضخامت ۱۰۰-۲۰ nm و طول ۲ μm به روش آبی و گرمایی و با کمک سورفکتانت CTAB^۲ لایه نشانی کنند. روش آزمایش آنها به شرح زیر می باشد [۲۲]: ۱/۶۵ gr از Na₂WO₄ و ۰/۷۲۵ gr از NH₂OH.HCl و ۱/۱۷ gr از Na₂S در ۳۰ mL آب دیونیزه حل شد. سپس ۰/۱۵ gr از CTAB با هم زدن ثابت به داخل محلول اضافه شد. مقدار متوسط pH محلول پس از اضافه کردن ۲M/L از HCl برابر ۶ می باشد. سپس مخلوط به داخل اتوکلاوی از جنس استیل ضدزنگ به ظرفیت ۱۰۰ ml انتقال داده شد و سپس درب آن مهر و موم شد. اتوکلاو از قبل در داخل فر با دمای ۱۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد و در آخر به آرامی در دمای اتاق سرد شد. رسوبات سیاه توسط سانتریفیوژ جمع آوری شده و چندین بار با محلول آب، اتانول شستشو داده شدند. سرانجام محصولات نهایی در خلاء در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد.

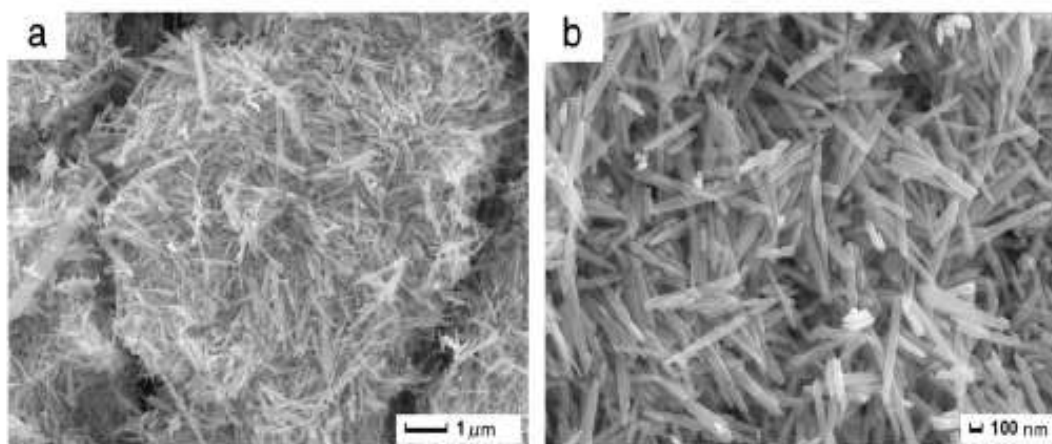
شکل ۲-۴ و ۲-۵ به ترتیب الگوی پراش پرتوی X و تصاویر SEM در مقیاس ۱ μm را برای نانومیله های WS₂ نشان می دهد. قله WS₂ مشاهده شده در راستای ترجیحی (۰۰۲) تشکیل شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود قله ای از ناخالصی های دیگر نیز قابل تشخیص می باشد. قله های بلند و تیز در این شکل نشان می دهد که نمونه بس بلور است. نتیجه XRD نشان می دهد که بلور WS₂ با کیفیت بالا را می توان تحت شرایط لایه نشانی ذکر شده با موفقیت رشد داد. نمونه ها شامل تعداد زیادی از نانومیله های صاف و مستقیم هستند که این امر نشان می دهد که WS₂ به صورت یکنواخت تولید شده است.

¹ Tang

² Cetyltrimethylammonium



شکل ۲- ۴: الگوی XRD نانومیله های آماده شده WS_2 [۲۲]



شکل ۲- ۵: الگوی SEM نانومیله های آماده شده WS_2 [۲۲].

۲-۴ رشد لایه نازک WS₂ به روش الکترولیز

سیوندی پور^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ لایه نازک WS₂ را به روش الکترولیز رشد دادند. ذرات WS₂ (به عنوان یک روان کننده جامد) در نیکل-فسفر الکترولیزی، (به منظور رشد پوشش کامپوزیتی جدید) و به دنبال آن عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ °C رشد داده شد. روش سنتز در این پژوهش به شرح زیر می باشد [۲۳]:

در این روش از قرص‌های استیل کربن به قطر ۵۰ mm و ضخامت ۴ mm به عنوان زیر لایه استفاده شد. مراحل آماده سازی سطح به شکل دانه زدایی با خیساندن آن در استون، در حمام الکتروسونیک به مدت ۲۰ دقیقه و تمیز کردن قلیایی آن در NaOH ۱۰٪ به مدت ۲۰ دقیقه، تمیز کردن اسیدی در H₂SO₄ ۱۰٪ به مدت ۲ دقیقه و در آخر شستشو در آب مقطر می باشد. یک محلول الکترواسیدی در دمای ۸۵ °C برای آماده سازی پوشش Ni-P در حمامی با ابعاد آزمایشگاهی قرار دارد. رسوب Ni-P-WS₂ با اضافه کردن مقدار تعیین شده پودر WS₂ (در اندازه ۵ m-۰/۱) به این حمام بدست می آید.

سورفکتانت CTAB قبل از آبکاری الکتریکی فلز به محلول اضافه می شود که با افزایش بار سطحی نه تنها باعث بهبود پایداری سوسپانسیون شده، بلکه باعث افزایش رطوبت ذرات معلق می شود که این عمل مانع از جمع شدن ذرات در محلول می شود. علاوه بر این وجود سورفکتانت الکترواستاتیک روند جذب ذرات معلق روی زیرلایه را افزایش می دهد. برای دستیابی به یکنواختی مطلوب دما و معلق نگه داشتن ذرات WS₂ در داخل حمام از یک همزن مغناطیسی استفاده شد. پارامترهای رسوب گذاری برای پوشش های کامپوزیتی الکترولیزی Ni-P-WS₂ در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

¹ Sivandipoor

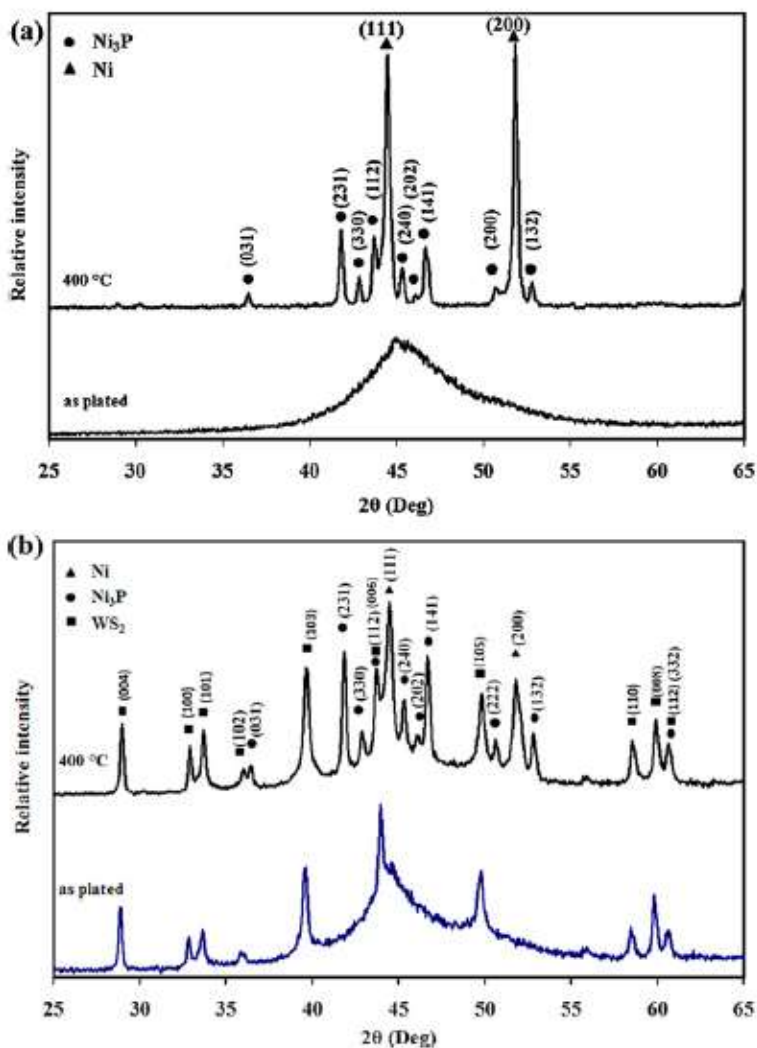
جدول ۱-۲: پارامترهای رسوب گذاری برای پوشش های کامپوزیتی الکترولیزی Ni-P-WS₂ [۲۳].

| پارامترهای رسوب | مقدار |
|--------------------|---------------|
| PH | ۴/۸ |
| دما | ۸۵±۲ °C |
| سرعت همزن | ۷۵rpm |
| مقدار ذرات در حمام | ۴g/L |
| دمای عملیات حرارتی | ۲۰۰-۶۰۰ °C |
| Surfactant(CTAB) | ۲۰۰-۳۰۰mg/Lit |

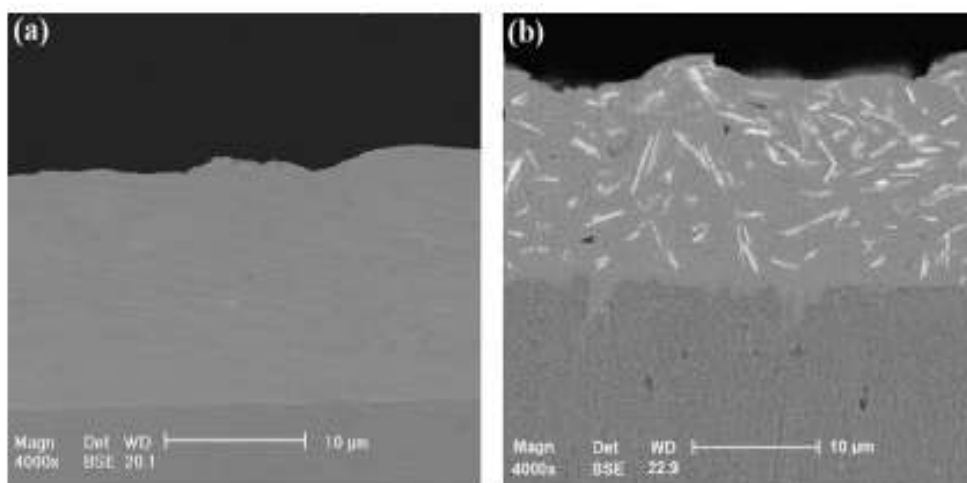
عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای ۲۰۰-۶۰۰ °C در یک کوره لوله‌ای تحت اتمسفر آرگون صورت پذیرفت. تاثیر عملیات حرارتی بر ترکیب فاز پوشش های Ni-P و Ni-P-WS₂ با استفاده از پراش پرتو X مطالعه شد. خواص تریبولوژیکی^۱ توسط دستگاه گرداننده صفحه در شرایط خشک در دمای محیط و رطوبت نسبی حدود ۳۵٪ ارزیابی گردید. شکل ۲-۷ الگوی پراش پرتو X پوشش های کامپوزیتی Ni-P و Ni-P-WS₂ را قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۹۰ دقیقه نشان می دهد. مشخص شد که عملیات حرارتی نمونه ها ساختار لایه نشانی شده ماده را از حالت آمورف به بس بلوری شکل تغییر می دهد. سطح مقطع الکترولیت معمولی Ni-P و پوشش کامپوزیتی Ni-P-WS₂ که در آن هر دو لایه به ضخامت حدود ۱۵ μm است در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. ورقه های WS₂ به خوبی در داخل ساختمان میکروسکوپی ماده جاسازی شده و توزیع یکنواخت ذرات در پوشش آن مشاهده می شود. شکل ۲-۸ نشان دهنده توپوگرافی های سطح ماده سنتز شده می باشد، مشاهده شد که ترکیب ذرات WS₂ باعث تغییر مورفولوژی پوشش سطح Ni-P می شود. مورفولوژی پوشش سطح Ni-P دارای ساختار گل کلم است اما این ساختار نرم تر از پوشش Ni-P-WS₂ (که دارای مقداری

^۱ مطالعه تمام پدیده هایی که در آنها یک جسم بروی جسم دیگری می لغزد یا حرکت می کند.

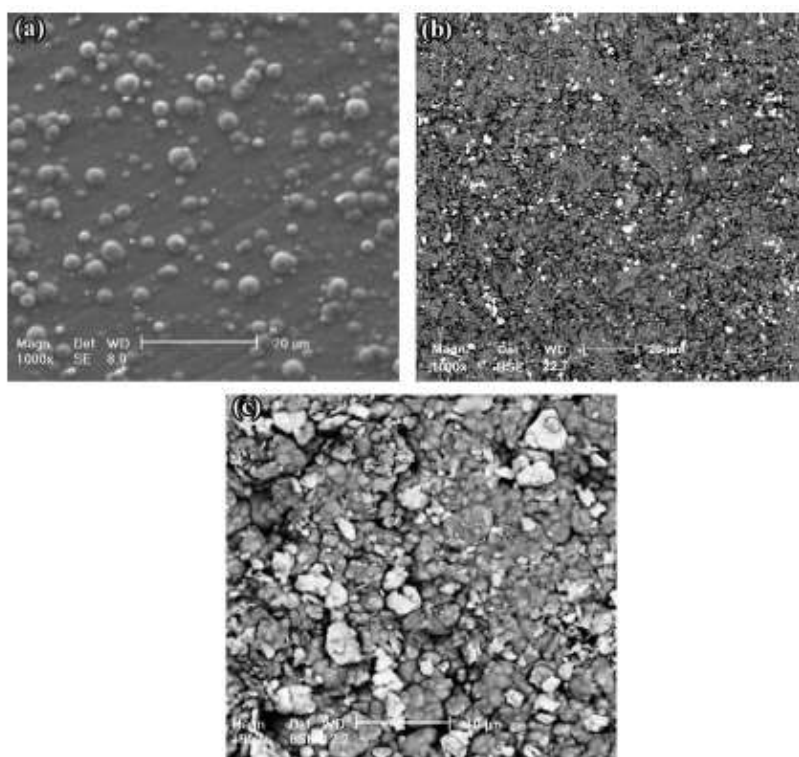
تخلخل می باشد) است. غلظت ذرات WS_2 در پوشش کامپوزیتی حدود ۲۹٪ وزنی اندازه گیری شده و این مقدار با آنالیز EDS محاسبه شده است.



شکل ۲-۶: الگوهای XRD لایه نشانی ها قبل و بعد از عملیات حرارتی در (a) Ni-P و (b) کامپوزیت Ni-P- WS_2 [۲۳]



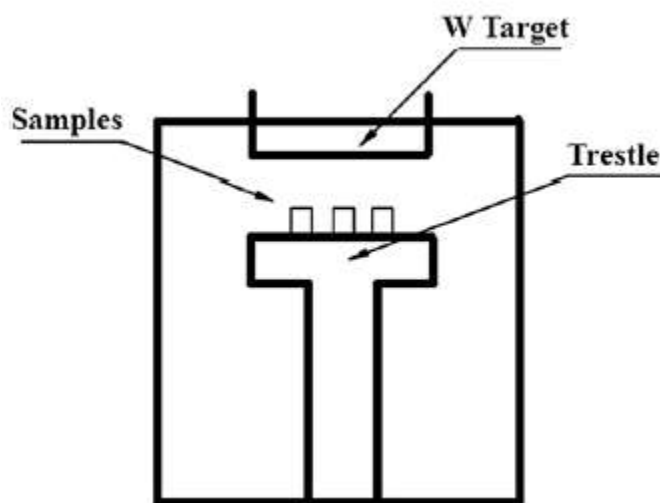
شکل ۲-۷: تصویر SEM برای (a) Ni-P و (b) Ni-P-WS₂ [۲۳]



شکل ۲-۸: مورفولوژی سطح لایه نشانی شده در (a) Ni-P، (b) و (c) Ni-P-WS₂ [۲۳]

۲-۵ روش لایه نشانی دو مرحله ای دی سولفید تنگستن به منظور کاربرد در روان کارها

ژو-لی-نا^۱ و همکاران از یک روش دو مرحله ای برای تهیه لایه WS_2 استفاده کردند. به این معنی که لایه نازک تنگستن برای اولین بار به روش کندوپاش مگنترون سنتز شد و سپس برای بدست آوردن کامپوزیت لایه WS_2 از روش سولفوراسیون یون در دمای پایین استفاده شد. روش آزمایش انجام شده توسط این نویسندگان به شرح ذیل می باشد [۲۴]. نمونه ها به قطر $25/4$ mm و ضخامت 6 mm انتخاب می شود. میانگین زبری سطح مقدار $0/8$ mm است. شکل ۲-۹ طرحواره سیستم لایه نشانی مگنترون کندوپاش را نشان می دهد.

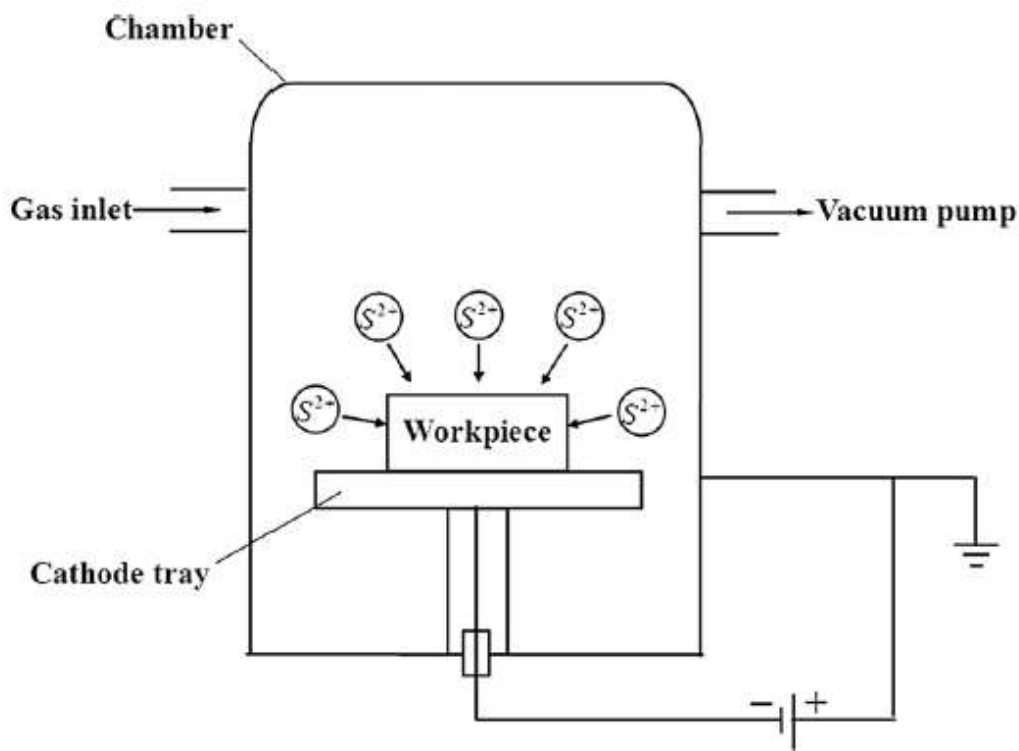


شکل ۲-۹: طرحواره ای از سیستم لایه نشانی مگنترون کندوپاش [۲۴]

ماده W دارای خلوص $99/99\%$ با ابعاد $2 \times 254 \times 124$ mm تهیه شد. در ادامه فولاد 1045 بروی سه پایه قرار گرفت. دمای زیر لایه در طول لایه نشانی در حدود $100^\circ C$ است. فشار اولیه سیستم قبل از عملیات لایه نشانی در حدود 3×10^{-3} Pa است و از گاز آرگون با خلوص $99/99\%$ استفاده شد. لایه تنگستن با ضخامت 1 mm در

¹ Zhu-Li-na

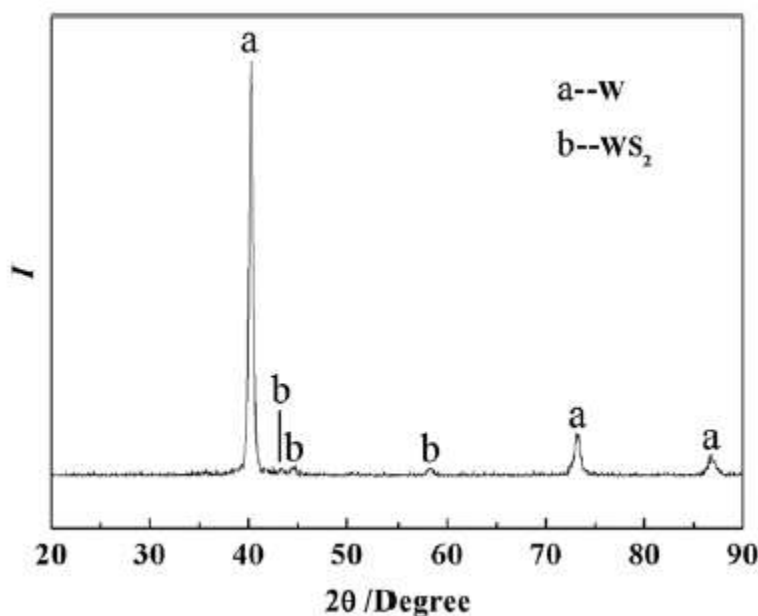
نهایت بروی فلز استیل ۱۰۴۵ قرار گرفت. سپس لایه نازک تنگستن با یون سولفوری در دمای پایین به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. شکل ۲-۱۰ نشان دهنده طرح سولفور یونی می باشد.



شکل ۲-۱۰: طرحواره ای از سولفور یونی [۲۴]

در این حین قطعه کار به کاتد و دیواره کوره به آند متصل شده است. گاز واکنش دهنده بخار گوگرد است. آمونیاک وارد کوره می شود. در زمانی که درجه خلاء به 10 Pa می رسد، جریان سیستم بالا بین کاتد و آند برقرار می شود. اتم‌های گوگرد توسط میدان حاصل از جریان-ولتاژ برای بمباران قطعه کار یونیزه شتاب داده شدند. اتم‌های گوگرد از طریق نقص بلورکی مرزدانه های خود در داخل فلز پخش می شوند و با تشکیل اتم های تنگستن، لایه کامپوزیتی WS_2 تشکیل می شود.

شکل ۲-۱۱ الگوی XRD لایه نازک WS₂ را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، قله های WS₂ با ترکیب تنگستن بیان کننده‌ی این است که لایه نازک کامپوزیتی WS₂ شکل گرفته است و این نتیجه حاصل واکنش بین اتم های گوگرد و تنگستن می‌باشد.



شکل ۲-۱۱: الگوی XRD لایه نازک WS₂ [۲۴]

۲-۶ سنتز نانوذرات WS₂ سطح و عملکرد آن در باتری Li-Ion

دی سولفید تنگستن حجمی از سالها پیش به عنوان ماده روان کننده در دمای بالا و همچنین ماده درونی باتری‌های قابل شارژ مورد مطالعه قرار می‌گرفت. با اینحال مطالعات اخیر نشان می‌دهد، تمرکز بروی لایه برداری گسترده WS₂ (TMDs های دیگر) تغییر یافته است و از ورقه‌های تک یا چند لایه در کاربردهای نوری و الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. به طور قطع واضح است که خصوصیات TMDs ها در حالت دو بعدی قابل

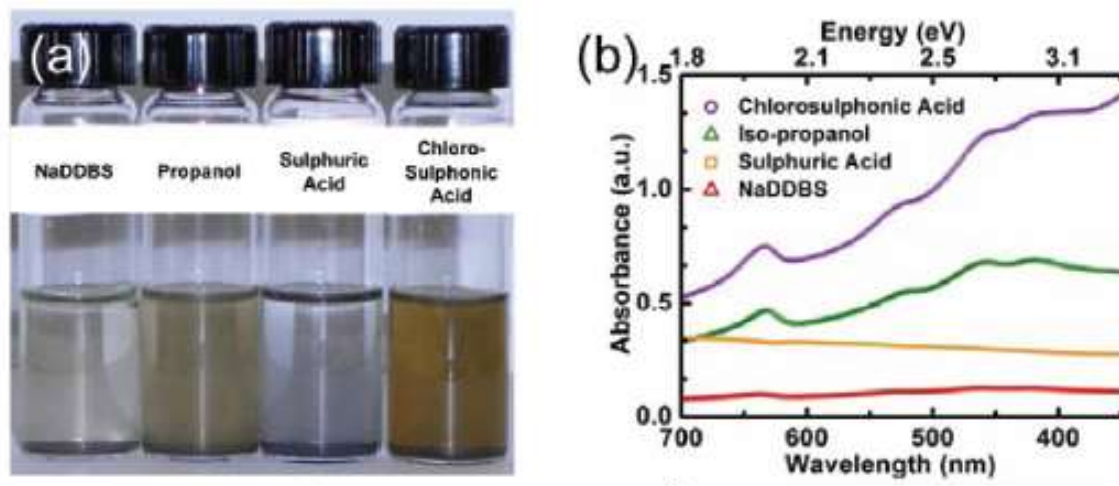
تحقیق می باشد. به عنوان مثال MoS_2 حجمی به هنگام لایه برداری و تبدیل یک یا چند لایه گاف نواری آن از حالت غیرمستقیم با مقدار $1/2 \text{ eV}$ به گاف نواری مستقیم با مقدار $1/8 \text{ eV}$ تغییر می یابد [۲۵].

مطالعات نظری نشان می دهد که تحت تاثیر میدان الکتریکی خارجی (بالاتر از 3 V/m) گاف نواری نیمه رساناهای TMDs هایی نظیر WS_2 قابل تنظیم است ($0 - 1/5 \text{ eV}$).

روش های متفاوتی برای سنتز WS_2 در دهه های گذشته یا همین حدود بررسی شده است. در این میان فنگ و همکاران او یک واکنش فاز رئولوژیکی^۱ را برای سنتز WS_2 پیشنهاد دادند. در حالی که Seo و همکاران او از سولفوراسیون نانو میله های W_{18}O_9 برای بدست آوردن بلورهای نانوذرات WS_2 استفاده کردند. آماده سازی WS_2 به این روش ها برای مقیاس بالا دشوار است. روش دیگر بدست آوردن تک لایه و چندلایه های ورقه گرافن در حلال های مایع اکنون به خوبی ثبت شده است. به طور خاص مطالعه ای که توسط Behabtu و همکاران او انجام شده است، استفاده از اسید کلروسولفونیک (ClSO_3H) برای لایه برداری گرافن به گرافن های بزرگ می باشد. به همین خاطر عمدتاً سولفور و هیدروکلریک اسید از اسیدهای دیگر بسیار موثرتر هستند و غلظت آن مستقیماً بروی کیفیت انتشار حلال تاثیرگذار است. براساس این نتایج امیدوارکننده بدست آمده از گرافن، از رفتار سوپراسیدی WS_2 برای رسیدن به مقادیر بالای ورقه های چندلایه ای WS_2 در مساحت بزرگ استفاده شده است. از آنجا که انرژی سطح صفحات WS_2 نسبتاً بالاست، استفاده از روش های مرسوم شامل لایه برداری فاز مایع ممکن است در تشکیل انتشار پایدار خیلی موثر نباشد. مهمتر از همه اینکه استفاده از سوپراسید مشابه با گرافن ممکن است در تغییر شکل شیمیایی WS_2 موثر واقع نشود و این احتمال وجود دارد که نیروهای مکانیکی مورد نیاز برای لایه برداری را کاهش دهد. در مورد کاربردها، تغییر شیمیایی WS_2 (یا مواد W-O-S) برپایه نانوفیبرها،

^۱ علم جریان و تغییر شکل جریان ها که برهم کنش بین نیروها، تغییر شکل و زمان را توصیف می کند

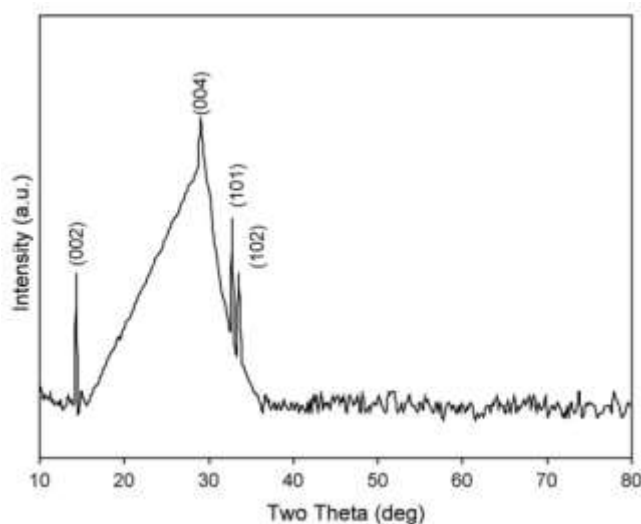
ورقه‌ها، نانوتیوب‌ها (که همه آنها از روش ساخت پایین به بالا تهیه شده است) عملکرد باتری‌های آنودی لیتیومی را ارتقا بخشیده اند. اولین مطالعه الکتروشیمیایی پودر بلوری $3R-WS_2$ توسط Julien و همکاران انجام شد که نشان می‌دهد که 0.6 مول از یون‌های لیتیوم در هر مول از WS_2 جایگذاری شده است. شکل ۲-۱۲-الف) نشان دهنده مقایسه پایداری غلظت‌ها پس از ۲۴ ساعت می‌باشد. تمام انتشارها به جز اسیدسولفوریک به طور معمول رنگ سبز را نشان می‌دهند. که انتظار می‌رود این انتشارها مربوط به WS_2 باشد. شکل ۲-۱۲-ب) مقایسه طیف جذب ورقه‌های WS_2 در انواع حلال‌ها است. همانطور که پیش‌بینی شد سطح‌های WS_2 به طور قابل ملاحظه‌ای باردار می‌شوند (پروتون‌دار می‌شوند). همانطور که در این شکل قابل مشاهده است این سطوح باردار شده (شارژ شده) می‌توانند دافع الکترواستاتیک باشند. اندازه‌گیری بالقوه می‌تواند مقدار شارژ شده (باردار شده) سطح موجود بروی ورقه‌های WS_2 را تعیین می‌کند. پتانسیل اندازه‌گیری شده در PH‌های متفاوت محلول با یک مقدار مشخص WS_2 این مفهوم را می‌رساند که ورقه‌های WS_2 وابسته به مقدار PH می‌باشد.



شکل ۲-۱۲: الف) مقایسه پراکندگی محلول‌های متفاوت WS_2 بعد از نگهداری به مدت ۲۴ ساعت. ب) مقایسه طیف UV برای پراکندگی‌های متفاوت WS_2 [۲۵]

۷-۲ بررسی خصوصیات نوری لایه نازک WS₂

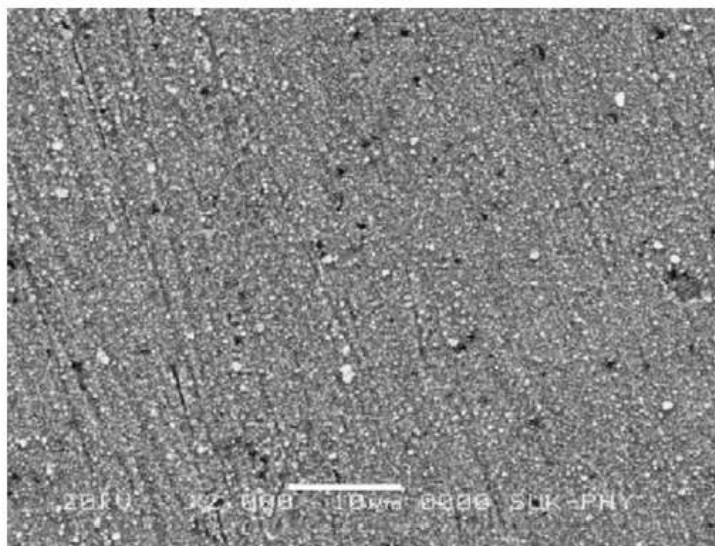
هانکر^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۹ خصوصیات نوری لایه نازک WS₂ را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش زیرلایه‌ها در داخل اسید کرومیک به مدت ۱ ساعت قرار گرفتند. سپس با مواد شوینده و الکل شستشو داده شدند. برای لایه نشانی لایه نازک WS₂، حمام توسط مخلوطی از ۱۰ ml محلول تنگستات سدیم و ۱۰ ml محلول هیدرات هیدروژن (۵۰٪) و ۵ ml اسید تارتاریک آماده شد. حجم کل مخلوط با اضافه کردن ۸۰ ml آب کامل شد. سپس ظرف به داخل حمام یخ انتقال داده و زیرلایه‌های شیشه به طور عمودی روی بستر نگهدارنده مخصوص قرار گرفتند و با سرعت ۵۰ rpm در داخل مخلوط چرخانده شدند. سپس دمای حمام به طور آهسته به ۲۹۸k افزایش یافت. پس از ۳ ساعت زیرلایه‌های شیشه از داخل حمام خارج شده و با آب مقطر شستشو و در دستگاه خشک‌کن قرار داده شد. لایه نازک WS₂ در محلول قلیایی حاوی تنگستات سدیم و اسید تارتاریک سنتز شد. شکل ۲-۱۳ آنالیز XRD داده‌ها با کمک کارت JCPDS 08-0237 را نشان می‌دهد [۲۶].



شکل ۲-۱۳: آنالیز XRD لایه نازک WS₂ [۲۶].

¹ P.P. Hankare

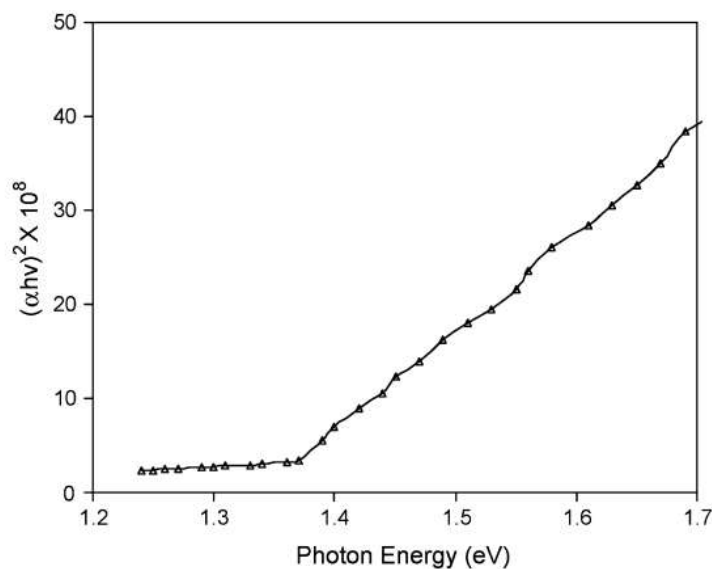
بیشترین قله در $2\theta=14/4$ مشاهده شد که مربوط به صفحه (۰۰۲) می باشد. سایر قله‌های کوچکتر به ترتیب $2\theta=28/9$ ، $32/7$ و $33/5$ به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۴)، (۱۰۱) و (۱۰۲) می باشد. با استفاده از رابطه پارامتر های شبکه، فاز شش ضلعی محاسبه شد. اندازه متوسط بلورک با برآورد حداکثر شدت قله محاسبه و متوسط اندازه بلوری لایه نازک WS_2 مقدار 182\AA بدست آمد. همانطور که در شکل ۲-۱۴ ملاحظه می کنید، تصویر SEM لایه نازک WS_2 نشان می دهد که نمونه به طور همگن و یکنواخت بدون ترک خوردگی و به خوبی به زیرلایه شیشه چسبیده است. این نوع مورفولوژی نشاندهنده ساختار لایه‌ای با اندازه متوسط دانه‌ها 194\AA می باشد.



شکل ۲-۱۴: تصویر SEM لایه نازک WS_2 [۲۶].

طیف های جذب نوری برای لایه نازک WS_2 لایه نشانی شده در دمای اتاق با استفاده از طیف سنج پراش UV مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب لایه نازک WS_2 در محدوده $400-1000\text{ nm}$ است. بنابراین انرژی نوری گاف نواری لایه نازک WS_2 با استفاده از رابطه $h\nu > E_g$ مقدار $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ می باشد. در مطالعه ساختار گاف انرژی و نوع انتقال نشان داده شد که ضریب جذب به انرژی فوتون بستگی دارد. منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای لایه

نازک WS₂ در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده است. ناحیه خط مستقیم بروی محور انرژی فوتون برونمایی و مقدار گاف نواری معادل با ۱/۳۶ eV برای WS₂ بدست آمده است که نشان می دهد گاف نواری از نوع مستقیم می باشد.



شکل ۲-۱۵: نمودار گاف نواری مستقیم برای لایه نازک WS₂ [۲۶].

۲-۸ جمع بندی

در این فصل بررسی روش های مختلف انجام شده بروی ماده WS₂ و مرور مقالات و مطالعه تحقیقات انجام شده در این زمینه انجام شد. پیروزی و همکاران او در سال ۲۰۱۶ بروی لایه نشانی WS₂ به روش پاشش قطره ای محلول آزمایش هایی انجام دادند. نتایج کار آنها در دمای ۲۵۰ °C هسته سازی و تبلور فاز یک مرحله ای 3D- WS₃ می باشد و نواحی سطوح بلوری تشکیل شد. تنگ و همکاران او در سال ۲۰۱۳ توانستند نانو میله های WS₂ را با ضخامت ۱۰۰-۲۰۰ nm و طول ۲ μm (۱/۰) به روش آبی و گرمایی و با کمک سورفکتانت CTAB لایه نشانی کنند. نتایج XRD نشان می دهد که بلور WS₂ با کیفیت بالا را می توان با موفقیت بدست آورد. سیوندی پور و همکاران در سال ۲۰۱۲ لایه نازک WS₂ را به روش الکترولیز رشد دادند. ذرات WS₂ (به عنوان یک روان کننده

جامد) در نیکل-فسفر الکترولیزی، (به منظور رشد پوشش کامپوزیتی جدید) و به دنبال آن عملیات حرارتی در دمای 400°C رشد داده شد. الگوی پراش پرتو X پوشش های کامپوزیتی Ni-P و Ni-P-WS₂ را قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای 400°C به مدت ۹۰ دقیقه نشان می دهد که عملیات حرارتی نمونه ها ساختار لایه نشانی شده ماده را از حالت آمورف به بلوری شکل تغییر می دهد. ژو-لی-نا و همکاران از یک روش دو مرحله ای برای تهیه لایه WS₂ استفاده کردند. به این معنی که لایه تنگستن برای اولین بار به روش کندوپاش مگنترون ساخته شد و سپس برای بدست آوردن کامپوزیت لایه WS₂ از روش سولفوراسیون یون در دمای پایین استفاده شد. الگوی XRD لایه نازک WS₂ نشان می دهد که لایه نازک کامپوزیتی WS₂ شکل گرفته است و این نتیجه حاصل واکنش بین اتم های گوگرد و تنگستن می باشد.

فصل سوم

معرفی برخی از روشهای سترو دستگاہهای مشخصه یابی

۳-۱ مقدمه

با توجه به اینکه در چند سال گذشته سنتز نانومواد مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است و با در نظر گرفتن این نکته که نانومواد ویژگی‌های منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهند و ایجاد چنین ویژگی‌های شگرفی نیاز به کنترل ضخامت، نوع ناخالصی، چگالی ناکاملی‌های ساختاری و کنترل دقیق ساختار در هنگام فرآیند سنتز و غیره دارد، لذا برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از روشها و ابزارهایی استفاده می‌شود که اطلاعات کامل تر و دقیق تری از نمونه را در اختیار ما قرار دهد. در فصل پیش رو به معرفی وسایل و ابزارهایی که در سنتز دی سولفید تنگستن و مشخصه یابی فیزیکی آن مورد استفاده قرار گرفته اند می‌پردازیم. این ابزارها شامل پراش پرتو (XRD)، دستگاه کندوپاش، میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه طیف نگاری رامان، طیف نگاری نوری (UV-Vis)، طیف نگار رامان و ابزار حسگری گازی است.

۳-۲ کندوپاش

استفاده از دستگاه کندوپاش^۱ برای ساخت یک لایه نازک اولین بار در سال ۱۸۵۲ میلادی گزارش شد و از آن زمان دوره‌های متفاوتی را به لحاظ اقتصادی و علمی گذارنده است. امروزه دانش کافی نسبت به فرآیند پیچیده‌ای که حین بمباران یونی سطح هدف جامد رخ می‌دهد توسعه یافته و تجهیزات امروزی قابلیت طراحی فرآیندی تکرار پذیر و قابل کنترل را مهیا ساخته‌اند. پیشرفت این شاخه از علم که با اندرکنش یون-سطح مرتبط می‌باشد، با توسعه موازی فناوری خلاء بالا و روش‌های بسیار حساس میکرو آنالیز تسریع شده است.

کندوپاش یک روش لایه نشانی فیزیکی بخار است که جدا شدن اتم‌های ماده هدف جامد (کاتد)، به دلیل بمباران ماده هدف توسط ذرات پر انرژی، مخصوصاً یون‌های گازی صورت می‌گیرد. با انباشت اتم‌های گسیل شده از ماده

¹ Sputtering

هدف روی زیرلایه (آند)، لایه‌نشانی اتم به اتم صورت می‌گیرد. در این روش، برای تبخیر ماده هدف، از برهم کنش فیزیکی ذره‌های باردار با ماده هدف استفاده می‌شود. یون‌ها و ذرات باردار در اثر تخلیه الکتریکی و یونش گاز موجود در محفظه کندوپاش، ایجاد می‌شوند. با بمباران و برخورد ذرات پر انرژی به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند. ذرات کنده شده در میدان ایجاد کننده‌ی پلاسما شتاب گرفته و روی زیرلایه مورد نظر نیز که به ولتاژ مثبت متصل است و نقش آند را دارد، می‌نشینند. بنابراین لایه‌ای از جنس هدف روی زیرلایه ایجاد می‌شود. متداول‌ترین گازی که برای تولید پلاسما در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرد گاز آرگون می‌باشد. البته استفاده از سایر گازهای نجیب مانند هلیوم یا نئون نیز امکان پذیر است [۱۰، ۱۷].

معمولاً برای بهبود شکل پلاسما و افزایش نرخ کندوپاش، از یک میدان مغناطیسی خارجی نیز استفاده می‌شود که در این صورت، این فرآیند، مگنترون کندوپاش نامیده می‌شود. در این روش، الکترون‌های گسیل شده از کاتد، به جای طی مسیر مستقیم به سوی آند، به صورت مارپیچی حرکت می‌کنند [۲۷]. بنابراین، الکترون‌ها، مسیر بیشتری را در مجاورت کاتد طی کرده و تعداد بیشتری از اتم‌های گازی را یونیزه می‌کنند. عمدتاً یون‌های گازی منطقه مجاور کاتد می‌توانند تحت میدان الکتریکی، به سمت کاتد شتاب بگیرند و در رخدادهای کندوپاش شرکت کنند. بنابراین محدود شدن پلاسما در مجاورت کاتد کمک شایانی به افزایش نرخ کندوپاش و در نتیجه پوشش‌دهی در فرآیند مگنترون کندوپاش می‌کند. این امر سبب می‌شود لایه‌نشانی در فشارهای پایین‌تر گاز انجام شود. پایین بودن فشار گاز باعث می‌شود که اتم‌های جدا شده از هدف بتوانند فضای محفظه را در مسیر زیرلایه (آند) آزادانه‌تر و موفق‌تر بدون برخورد با ذرات مزاحم محیط گازی طی کنند و به تبع آن منجر به افزایش آهنگ لایه‌نشانی شوند. به منظور افزایش آهنگ پوشش‌دهی در کندوپاش مقیاس صنعتی، معمولاً از کندوپاش مغناطیسی استفاده می‌شود [۲۸]. دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Desk sputter coater-DST3_A در شکل ۳-۱ نشان داده شده است که در سنتز لایه نازک WS₂ در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفت.

یکی کاربردهای گسترده روش کندوپاش، در تولید هارد دیسک کامپیوتر است به‌طور گسترده در صنعت نیم رساناها برای رسوب دادن لایه‌های نازک از مواد مختلف بر روی تراشه‌های الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجا که در این روش از دمای پایین استفاده می‌شود، کندوپاش یک روش ایده آل برای رسوبدهی لایه نازک فلزات برای تولید ترانزیستورها است. همچنین در کاربردهای اپتیکی برای ایجاد پوشش‌های نازک ضد بازتاب بر روی شیشه از این روش استفاده می‌گردد. یکی دیگر از کاربردهای آشنا در کندوپاش، ایجاد پوشش کم تشعشع بر روی شیشه دوجداره است؛ این پوشش چند لایه حاوی نقره و اکسید فلزات مانند اکسید روی، اکسید قلع یا دی‌اکسید تیتانیوم است. این روش همچنین برای ایجاد لایه فلزی (به عنوان مثال آلومینیوم) در فرایند ساخت سی‌دی و دی‌وی‌دی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۹، ۳۰].



شکل ۳-۱: دستگاه کندوپاش استفاده شده در این تحقیق موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل DST3_A-Desk sputter coater

۳-۲ میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان

نخستین تلاش‌ها در توسعه میکروسکوپ الکترونی روبشی به سال ۱۹۳۵ بازمی‌گردد که نول^۱ و همکاران او در آلمان پژوهش‌هایی در زمینه پدیده‌های الکترونیک نوری انجام دادند. آردین^۲ در سال ۱۹۳۸ با اضافه کردن پیچه‌های جاروب‌کننده به یک میکروسکوپ الکترونی عبوری توانست میکروسکوپ الکترونی عبوری-روبشی بسازد. استفاده از میکروسکوپ SEM برای مطالعه نمونه‌های ضخیم اولین بار توسط زورکین^۳ و همکاران او در سال ۱۹۴۲ در ایالات متحده گزارش شد. قدرت تفکیک میکروسکوپ‌های اولیه در حدود ۵۰nm بود. میکروسکوپ الکترونی روبشی بر اساس نحوه تولید باریکه الکترونی در آن به دو نوع گسیل میدانی^۴ FESEM و گسیل گرمایونی^۵ تقسیم‌بندی می‌شود که نوع FESEM دارای بزرگنمایی و حد تفکیک بسیار بالاتری بوده و تصاویری با بزرگنمایی ۷۰۰ هزار برابر را با آن می‌توان به دست آورد [27].

سیگنال‌های مورد استفاده توسط SEM برای تولید تصویر نتیجه برهم‌کنش باریکه الکترون با اتم‌های نمونه مورد آزمون در عمق‌های متفاوت می‌باشد. در این روش ابتدا باید یک ستون الکترون ایجاد شود که برای این کار از تفنگ‌های الکترونی استفاده می‌شود. هرچه تعداد این الکترون‌ها بیشتر و در عین حال قطر این ستون کمتر باشد، مطلوبتر خواهد بود ضمن اینکه هم سرعت بودن این الکترون‌ها نیز از دیگر خصوصیات مثبت آن‌ها تلقی می‌شود. پس از تولید این ستون از الکترون‌ها، بر حسب شرایط مورد نظر کاربر، با ایجاد یک میدان الکتریکی به آن‌ها شتاب داده می‌شود و به کمک چندین عدسی الکترومغناطیسی شعاع آن را تا حد مطلوب کوچک می‌کنند. در این راه از روزنه‌های تعبیه شده در مسیر عبور الکترون‌ها نیز استفاده می‌شود [۲۷]. پس از اینکه الکترون‌ها به

¹ Nole

² Ardene

³ Zorekine

⁴ Field Emission

⁵ Thermionic Emission

سرعت مورد نظر دست یافتند و شعاع ستون نیز تنظیم شد، این ستون از الکترونها تحت کنترل کامل با نقطه خاصی از جسم برخورد می کنند و نتیجه اندرکنش آن ها با نمونه توسط حسگرهای خاص ثبت می شود. البته واضح است که برای ثبت هر اندرکنش حسگر خاصی نیز لازم است. پس از ثبت این آثار، ستون الکترون به نقطه مجاور نقطه فعلی هدایت شده و آثار اندرکنش این نقطه نیز ثبت می گردد و این کار برای یک شبکه دو بعدی بر روی سطح جسم و به ازای تک تک نقاط (و البته با سرعت بسیار بالا) صورت می پذیرد. از نمایش نتایج حاصل بر روی یک نمایشگر، تصویری شکل می گیرد که همانند تصویر تلویزیون همواره در حال جاروب کردن صفحه نمایشگر است. به این ترتیب و بسته به اندرکنشی که خواص آن ثبت گردیده، تصویری حاصل می شود که می تواند خصوصیت مورفولوژی یا ترکیب نمونه در لایه های سطحی آن را بیان کند. در این پایان نامه از دستگاه FESEM مدل Zeiss Sigma 300HV موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۲: تصویر FESEM موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳ پراش پرتو ایکس

پراش پرتو ایکس روشی برای مطالعه ساختار مواد بلوری است که در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فون لاهه کشف شد و توسط ویلیام هنری براگ و ویلیام لورنس براگ برای بررسی بلورها بکار گرفته شد. پراش پرتو X یا XRD به منظور آنالیز فازی و بررسی اندازه دانه ها و ذرات نانو مواد استفاده می شود. این کار از طریق پردازش و آنالیز پرتو X-بازگشتی از سطح نمونه امکان پذیر است.

پرتوهای ایکسی که برای پراش استفاده می شوند، معمولاً طول موجی در حدود 0.5 الی 2.5 آنگستروم دارند. این روش بر پایه خاصیت موجی پرتو ایکس استوار است. هسته اتمها در یک شبکه بلوری به فاصله کمی (در حدود چند آنگستروم) از یکدیگر قرار گرفته اند. بازتاب پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج ایکس می شود. در صورتی که امواج تداخل سازنده داشته باشند، با استفاده از فرمول براگ می توان فاصله صفحات بلوری و در نتیجه اندازه و نوع سلول واحد را بدست آورد. استفاده از پرتو ایکس روش بسیار مناسبی برای مطالعه ساختمان اتمها و مولکولها که ناشی از عکس العمل پرتو الکترومغناطیس و تأثیر آن بر روی ساختمانهایی که اندازه آنها مساوی اندازه طول موج ایکس است می باشد. اگر ساختمان در یک شبکه بلوری مرتب شده باشد برخورد پرتو ایکس با اتمها یا مولکولها به صورت تیز بوده بنابراین پخش پرتو تحت شرایط خاص امکان پذیر است و اطلاع از چگونگی این شرایط خاص می تواند اطلاعاتی در مورد مشخصات هندسی ساختمان بدهد. طول موج پرتو ایکس قابل مقایسه با فاصله های داخلی اتمی در بلورها بوده و اطلاعات بدست آمده از پخش زاویه بزرگ می تواند مرتب شدن بخصوص هر بلوری را تعیین کند و پخش پرتو ایکس تحت زاویه کوچک مناسب برای مطالعه پریودهای بزرگتر است که مربوط به حفره ها یا لایه های بلوری می باشد. به طور کلی با استفاده از پرتو ایکس می توان ساختمان بلوری الیاف و پلیمرها را مشخص نمود. پرتو ایکس از بمباران یک مانع فلزی با یک شعاع الکترون با ولتاژ خیلی زیاد در خلأ ایجاد می شود پرتو ایکس شبیه نور معمولی بوده لذا از جنس الکترومغناطیس

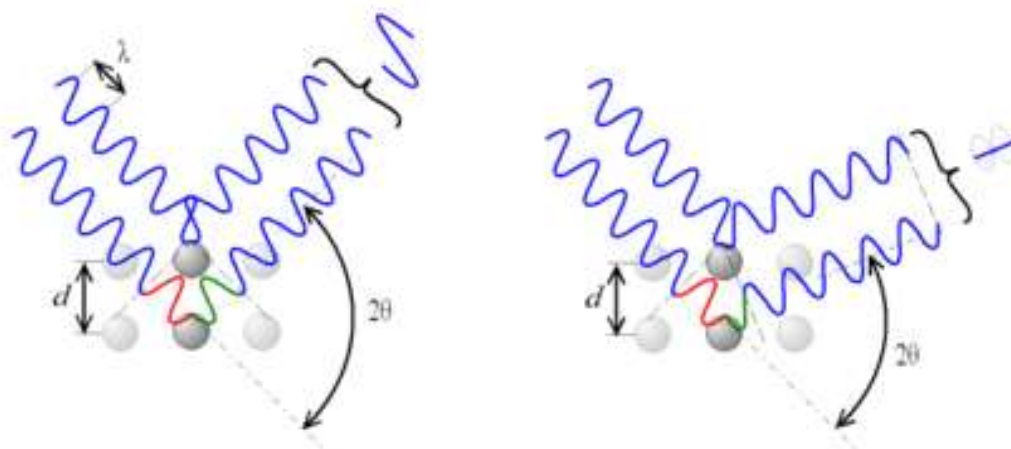
با طول موج کوتاه است. در اثر برخورد پرتو ایکس به بلورها که در آنها اتم‌ها یا نظم مشخص قرار گرفته‌اند پدیده پراش حاصل می‌شود در حالی که پرتو ایکس در برخورد با مواد آمورف پراکنده می‌شود. طبق قانون براگ داریم

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

که در این فرمول d فاصله بین صفحات بلوری و θ زاویه برخورد پرتو تابشی به صفحه اتمی و λ طول موج پرتو ایکس تابشی و n یک عدد صحیح است که معمولاً یک در نظر گرفته می‌شود. روش پراش پرتو ایکس از روش‌هایی است که به کمک آن می‌توان به مطالعه ساختار داخلی مواد پلیمری و الیاف پرداخت. اطلاعاتی که از پراش پرتو ایکس بدست می‌آید شامل شکل و اندازه واحد ساختمانی آرایش مولکولی زنجیره‌های پلیمری در واحد ساختمانی آرایش یافتگی بلوری اندازه متوسط بلورها پارامترهای بی‌نظمی درصد بی‌نظمی و آرایش یافتگی در مناطق بی‌نظم است. از آن جا که طول موج پرتو X از مرتبه فواصل بین اتم‌ها (آنگستروم) در مواد بلوری می‌باشد، بنابراین این مواد برای این پرتو نقش توری را ایفا می‌کنند و منجر به طرح پراش در مواد می‌شود. در شکل ۳-۳ شماتیک پراش پرتو X از لایه‌های مختلف اتمی نشان داده شده‌است. در بازتاب پرتو X از لایه‌های مختلف اتمی و طرح پراش ایجاد شده در مواد بزرگ، اندازه زاویه به گونه‌ای است که تداخل پرتوهای X پراکنده شده از دو صفحه بالایی اتمی، تداخل سازنده است و منجر به ایجاد قله ای در طرح پراش می‌شود. وقتی اندازه ذره کاهش می‌یابد، بعضی از صفحات مربوط به تداخل تخریبی حذف می‌شوند و شدت غیر صفر، حول زاویه داریم؛ بنابراین زاویه‌هایی وجود دارد که تداخل پرتوهای پراکنده شده از صفحه اول، صفحات $m+1$ و $m-1$ تخریبی است و شدت صفر را نشان می‌دهد.

قانون براگ با فرمول $n\lambda = 2d\sin\theta$ داده می‌شود که در این فرمول d فاصله بین صفحات بلوری، θ زاویه برخورد پرتو تابشی به صفحه اتمی، λ طول موج پرتو ایکس تابشی و n یک عدد صحیح است که معمولاً ۱ در نظر گرفته می‌شود [۳۱، ۳۲]. همانطور که در شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود پرتوهای با طول موج و زاویه مشخص به جسم بلورین تابانده می‌شود و با برخورد به اتم‌های مختلف جسم با تاخیر فازهای مختلف بازتابش‌هایی ایجاد می‌شود.

کنند. این پرتوهای بازتابش شده در زاویه (θ) با توجه به تاخیر فازهای متفاوتی که دارند حداکثر مقدار برهمکنشی را خواهند داشت. زاویه (θ) وابسته به فاصله صفحات بلوری و یا فاصله اتمی آنها می باشد. با این روش می توان با توجه به زاویه حداکثر بازتابش، پرتو بازتاب یافته از شبکه بلورین و یا فاصله صفحات بلوری را بدست آورد.



شکل ۳-۳: تداخل سازنده (شکل چپ) یا مخرب (شکل راست) با توجه به انحراف 2θ

پراش پرتو ایکس، یک تکنیک سریع آنالیزی است که برای تشخیص نوع مواد و همچنین فاز و خصوصیات بلوری آن به کار می رود. برای انجام این آنالیز، مواد باید به خوبی پودر و همگن شده باشند یا لایه نازکی یکنواخت از آنها تهیه شده باشد. آنالیز XRD در شناخت مواد در زمینه‌های مختلف، مانند زمین‌شناسی، محیط‌زیست، علم مواد، مهندسی و زیست‌شناسی کاربرد شایانی دارد [33]. شکل ۳-۴ تصویر از دستگاه مدل D8-Advance Bruker Cu مورد استفاده در این پژوهش، در دانشگاه دامغان را نشان می دهد

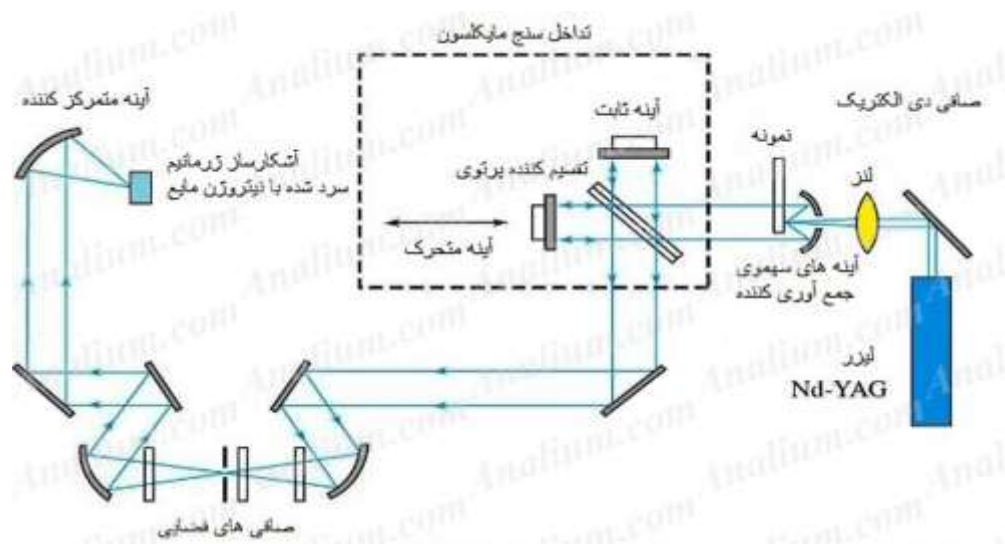


شکل ۳- ۴: تصویر دستگاه XRD موجود در دانشگاه دامغان مدل Bruker-AXS

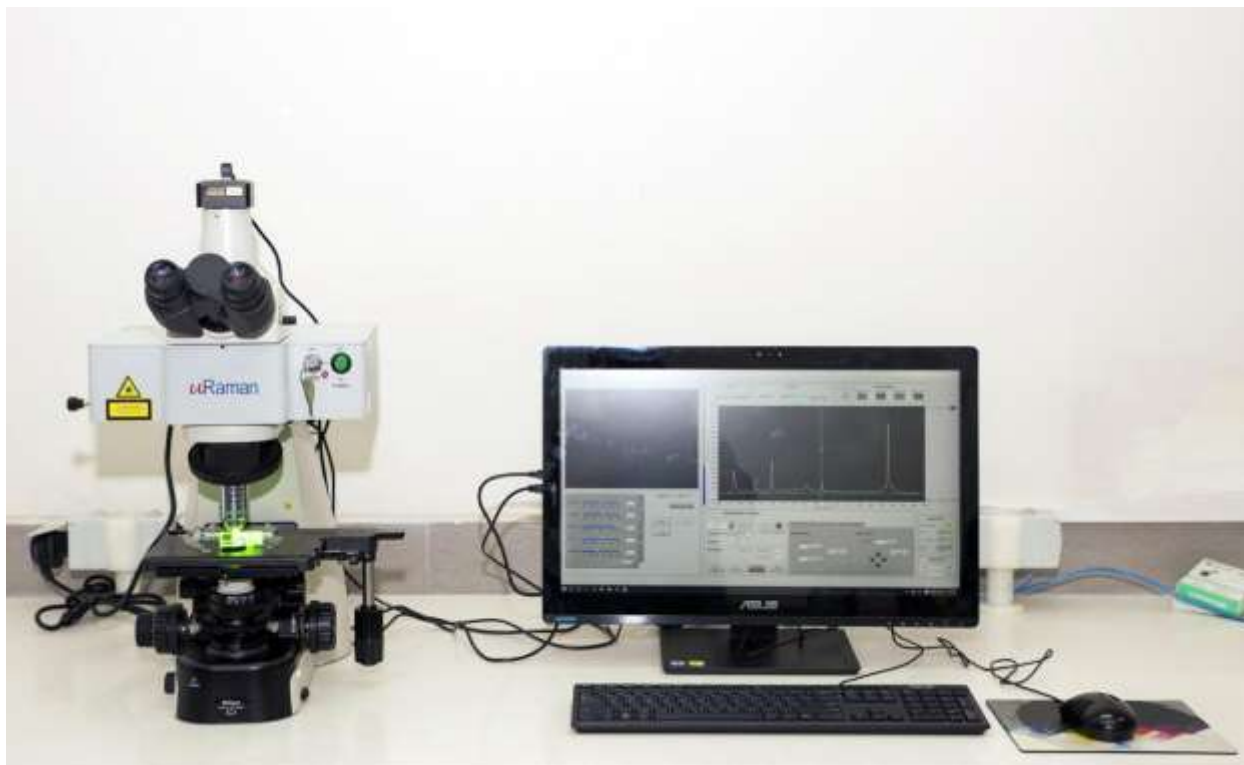
۳-۴ طیف نگاری رامان

طیف نگاری (بیناب تصویر) رامان مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی ناکشسان می‌شود. در آزمایش‌های طیف نگاری رامان، (فوتونهای تک طول موج در ناحیه مرئی، نور تکفام گفته می‌شود) روی نمونه متمرکز می‌شود و عموماً لیزر به عنوان چشمه تکفام شدت بالا بکار می‌رود. فوتونها با مولکولها برهمکنش می‌کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف نگاری رامان فوتونهای پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتونهایی که با مولکولها برهمکنش می‌کنند، به‌طور کشسان پراکنده می‌شوند. به این نوع

پراکندگی، پراکندگی ریلی گفته می‌شود و فوتونهای پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند [۳۴]. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به‌طور ناکشسان پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش می‌کند و طول موج آن به سمت طول موجهای بیشتر یا کمتر انتقال می‌یابد. شیفت به طول موجهای بیشتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس می‌گویند. اتفاقی که در اینجا می‌افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوندهای گروههای عاملی برهمکنش می‌کند و الکترون را به یک حالت مجازی برانگیخته می‌کند. سپس الکترون از حالت مجازی به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته واهلش می‌یابد. این باعث می‌شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد و به صورت پراکندگی رامان استوکس آشکارسازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتمهای مولکول و محیط آن دارد [۳۵، ۳۶]. طیفهای رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. تصویر مربوط به نمای داخلی دستگاه طیف نگاری رامان در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: تصویر مربوط به نمای داخلی دستگاه طیف نگاری رامان [۳۷]



شکل ۳-۶: تصویر مربوط به دستگاه طیف نگاری رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Raman-532-Ci

۳-۵ طیف نگاری مرئی-بنفش

طیف نگاری (بیناب تصویر) پرتو فرا بنفش قابل مرئی یا اسپکتروفتومتر پرتو فرا بنفش قابل مرئی به طیف نگاری جذب یا بازتابش در محدوده طیف پرتو فرا بنفش قابل مرئی اشاره دارد. این بدان معنی است که نور در ناحیه مرئی و مجاور نزدیک پرتو فرا بنفش و نزدیک فرورسرخ (NIR) استفاده می شود. جذب یا بازتابش در محدوده قابل مرئی مستقیماً بر رنگ درک شده مواد شیمیایی درگیر مؤثر است. در این محدوده از طیف الکترومغناطیسی، مولکول‌های تحت انتقال الکترونیکی است. این روش مکمل طیف نگاری فلورسانس است، در مقدار فلورسانس با انتقال از حالت برانگیخته به حالت پایه در حالی که جذب با انتقال از حالت پایه به حالت برانگیخته اندازه‌گیری

می‌شود می‌باشد. طیف نگاری مرئی-فرابنفش یکی از روش‌های مورد استفاده در علوم تجربی برای دریافت اطلاعات علمی و عملی، با استفاده از برهمکنش نور و ماده طیف نگاری و طیف بینی می‌باشد. در طیف نگاری باریکه‌ای از نور (پرتو) به ماده مورد نظر تابانده می‌شود و با بررسی نور بازتابشی یا جذبی یا نشری به دریافت اطلاعات می‌پردازیم. طیف الکترومغناطیس حاوی گستره‌ی از طول موج‌هاست. هر ناحیه از این طیف نام ویژه‌ای دارد. مانند فرورسرخ، فرورسرخ دور، فرورسرخ نزدیک و پرتو x گستره‌ی ۴۰۰-۸۰۰ nm به گستره مرئی و ۴۰۰ nm -۲۰۰ به گستره فرابنفش (بسامد بیشتر از نور بنفش) نامیده می‌شود. طیف نگاری مرئی-فرابنفش به مطالعه این ناحیه می‌پردازد [21].

دستگاه طیف نگاری مرئی-فرابنفش امروز بسیار فراگیر می‌باشد. دستگاه از قسمت‌های مختلف نوری و الکترونیکی تشکیل شده‌است. معمولاً یک یا چند تک فام ساز و منشور و آشکارساز دارد. در این دستگاه منبع تابش که می‌تواند لامپ تنگستن یا دوتریوم باشد، منبعی پیوسته از تابش را فراهم می‌کند. این منبع تابش توسط تک فام ساز تفکیک می‌شود و پهنه‌ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به سل میرسد. سپس نور گذری توسط آینه متمرکز می‌شود و سرانجام در آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود [22]. دستگاه طیف نگاری مرئی - فرابنفش شامل فوتومتر و اسپکترومتر می‌باشد. در فوتومتر ابزاری برای تهیه طیف وجود ندارد و تنها در طول موج مشخصی کار می‌کند و آنالیز طیف، حاصل از تابش عناصر می‌باشد. در طیف نگار امکان تهیه طیف و اندازه‌گیری جذب در طول موجهای مختلف وجود دارد. با توجه به نیاز به تکنیکهای سریع در تشخیص مواد مختلف، این روش در حال گسترش می‌باشد. این روش در مطالعات ساختاری و بنیادی و همچنین حوزه‌های کاربردی چون تجزیه مواد در رشته‌های شیمی، مواد، کشاورزی، پزشکی و ... کاربرد گسترده‌ای دارد. شکل ۳-۷ دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-VIS موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل Shimadzu(UV-1800) را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷: دستگاه اسپکتروفتومتری UV-VIS موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

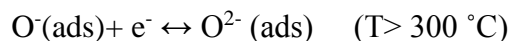
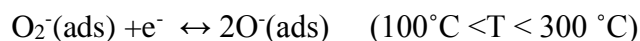
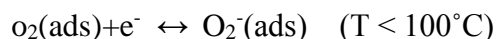
۳-۶ ویژگی های حسگری گازی

در طول دهه های گذشته، حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدهای فلزی نیمرسانا توجه گسترده ای را در استفاده از تشخیص کیفیت هوا، حفاظت، نظارت بر گازهای قابل اشتعال، بهداشت انسان و ایمنی عمومی و غیره به خود جلب کرده اند. اکسیدهای فلزی نیمرسانا به دلیل مناسب بودن در ساخت آسان، کم هزینه و مصرف انرژی، اندازه کوچک و پایداری شیمیایی بسیار زیادی توجه علمی زیادی را به عنوان مواد مهم برای حسگرهای گازی دریافت کرده اند [۳۸].

تحقیقات زیادی برای طراحی حسگرهای گازی کوچک و مقرون به صرفه که دارای حساسیت بالا، گزینش و ثبات با توجه به کاربرد داده شده هستند انجام شده است. علاوه بر این یک حسگر ایده آل باید به اندازه ای که ممکن است کوچک، پایدار در طیف گسترده ای از دماها و محیط ها، ارزان و قابل استفاده برای زمانی طولانی باشد [۳۹].

یک قطعه حسگری به طور معمول شامل قسمت های زیر است

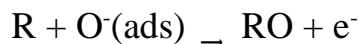
- زیرلایه
 - لایه حساس لایه نشانی
 - الکترودها برای اندازه گیری ویژگی های الکتریکی
 - گرمکن که قطعه به وسیله آن گرم می شود و توسط یک لایه عایق الکتریکی از لایه حسگر و الکترودها جدا می شود (این مورد در صورتی نیاز است که دستگاه در دمای اتاق توانایی سنجش نداشته باشد)
- هنگامی که حسگر در هوا ننگه داشته می شود، همانطور که در شکل ۳-۸ مشاهده می شود، مولکول های اکسیژن در سطح حسگر جذب سطحی می شوند (معادله ۳-۱) و الکترون ها از نوار رسانش به دام می اندازند. این امر منجر به یک خمش نواری به سمت بالا و یک ناحیه خالی از الکترون در ناحیه سطحی حسگر تشکیل می شود و سد پتانسیل را افزایش می دهد. پس از آن مقاومت حسگر افزایش می یابد [۴۰]. ناحیه تهی از الکترون لایه ی بار فضایی نامیده می شود که ضخامت آن برابر طول ناحیه خمش نواری می باشد [۴۱].
- در دماهای مختلف مولکول اکسیژن براساس روابط (۳-۱) جذب سطحی اکسیژن فلزی می شود [۴۲].



به محض اینکه ماده در محیط گاز کاهنده قرار می گیرد، گاز کاهنده توسط جذب اکسید می شود و منجر به آزاد

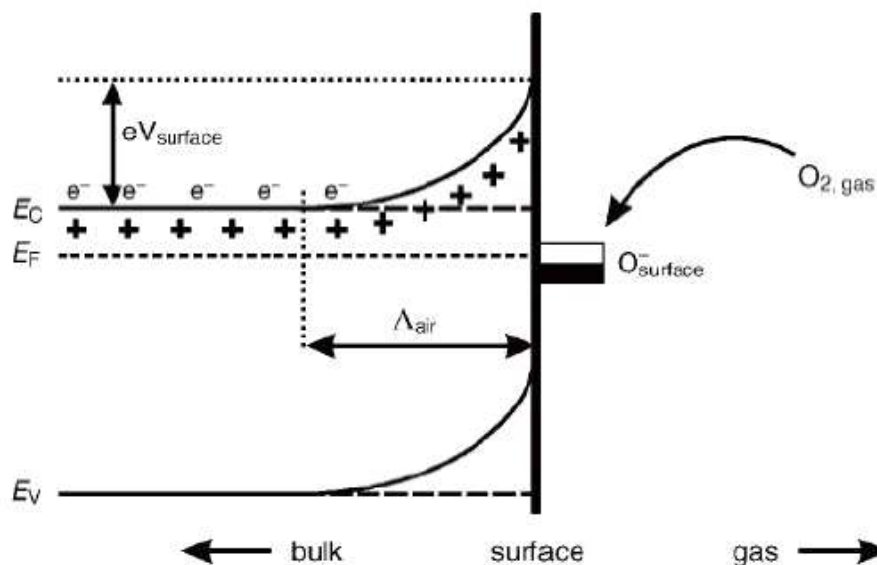
شدن الکترون و برگرداندن به نوار رسانش می شود. بنابراین مقاومت کاهش خواهد یافت [۴۲].

به طور کلی واکنش گازهای کاهنده با مولکول های اکسیژن که در سطح حسگر جذب سطحی می شوند را با فرمول (۲-۳) می توان نشان داد؛



(۲-۳)

که در این فرمول R گاز کاهنده و $O^-(ads)$ یون اکسیژن جذبی و e^- الکترون آزاد می باشد.



شکل ۳-۸: طرحی از خمش نواری E_C, E_V, E_F به ترتیب انرژی نوار رسانش، انرژی نوار ظرفیت و انرژی تراز فرمی است در حالی

که Λ_{air} ضخامت لایه بار فضایی است و $eV_{Surface}$ نشان دهنده سد پتانسیل است [۴۲].

حساسیت به گاز به صورت نسبت تغییرات مقاومت حسگر در حضور گاز (R_g) به مقاومت حسگر در معرض هوا

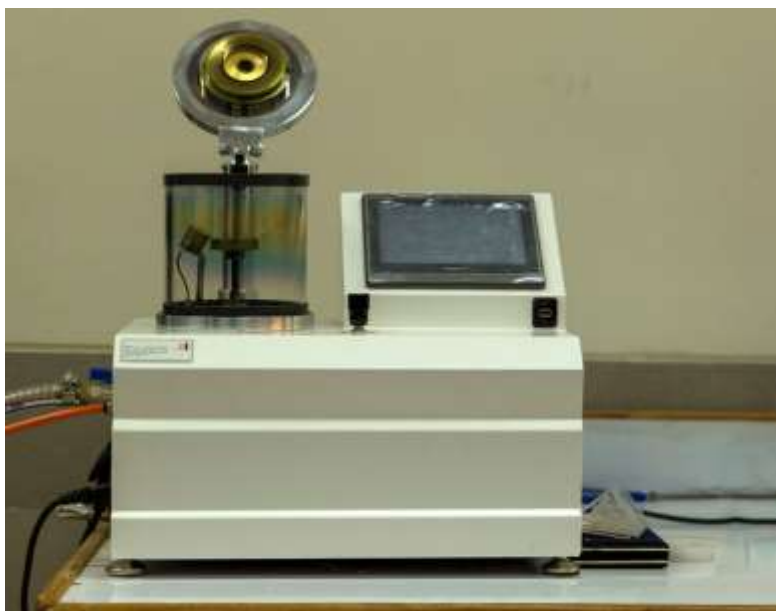
(R_a) مطابق با فرمول (۳-۳) تعریف شود

$$S(\%) = (R_a - R_g) / R_a \times 100 = \Delta R / R_a \times 100 \quad (3-3)$$

در روشی که بر پایه اندازه گیری مقاومت و جریان الکتریکی می باشد ابتدا لایه نازک اکسید فلزی (غالباً طلا) با

استفاده از یک اتصال اهمی به یک الکتروود متصل می شود که در این تحقیق الکتروودگذاری با استفاده از دستگاه

کندوپاش DC (موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود) که در شکل ۳-۹ نشان داده شده است صورت پذیرفت.



شکل ۳-۹: دستگاه لایه نشانی دانشگاه صنعتی شاهرود مدل DSR1

برای بررسی ویژگی های حسگری گازی نمونه از دستگاهی استفاده شد که در دانشگاه صنعتی شاهرود ساخته شد. جهت اندازه گیری مقاومت نمونه اتصالات اهمی توسط سیم های فلزی به دو سر مولتی متر متصل شدند. برای ورود و خروج گاز روزنه هایی در نظر گرفته شد. همچنین برای ثبت اطلاعات مولتی متر از یک کامپیوتر و نرم افزار مربوط به مولتی متر استفاده شد. تصویر دستگاه مورد استفاده در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. دستگاه حسگری ساخته شده در این پژوهش شامل محفظه، دستگاه مولتی متر، کپسول گاز آرگون و دستگاه فشار سنج می باشد که در ادامه به روند کار این دستگاه اشاره می شود. نمونه الکتروگذاری شده در داخل محفظه قرار داده شد و این محفظه از اطراف توسط عایق پشم شیشه ایزوله شده است. محفظه توسط سیم های اتصال به دستگاه مولتی متر متصل شده و به ازای گاز وارد شده توسط سرنگ به داخل محفظه، تغییرات مقاومت در نمایشگر

مولتی متر نشان داده و ذخیره سازی می شود. در انتها برای خروج گاز (اتانول یا استون یا هر گاز دیگری) وارد شده به محفظه از یک گاز بی اثر مثل گاز آرگون استفاده می شود. میزان گاز آرگون وارد شده به محفظه توسط فشار سنج (که در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است) کنترل می شود. این روند به ازای مقدار ppm های متفاوت از گاز اتانول در این تحقیق ادامه پیدا می کند و در آخر نمودار تغییرات مقاومت بر حسب زمان و حساسیت گاز بررسی می شود.



شکل ۳-۱۰: دستگاه حسگری ساخته شده در این پژوهش

۳-۷ جمع بندی

در این فصل روش کندوپاش مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدا مقدمه ای بر روش لایه نشانی فیزیکی به روش کندوپاش بیان شد و در نهایت نیز مروری بر برخی روش های مشخصه یابی و دستگاه های مورد استفاده در این پایان نامه انجام شد. در ادامه نیز توضیح مختصری درباره پرتو X، دستگاه FESEM، طیف نگاری رامان، مشخصه یابی نوری نمونه ها و بررسی دستگاه حسگری ساخته شده و نحوه بدست آوردن برخی کمیت ها آورده شد.

فصل چهارم

تحلیل و تفسیر نتایج تجربی ستروانوسا حصارهای دی

سولفید گمستن و بررسی حاکری گازی آن

۴-۱ مقدمه

در این پژوهش از روش کندوپاش برای تهیه نانوذرات دی‌سولفیدتنگستن استفاده شد. این روش برای تهیه نانوساختارهای دی‌سولفیدتنگستن به دلیل سادگی در عمل لایه نشانی و هزینه نسبتاً کم آن بسیار مناسب می‌باشد. ماده هدف WS_2 با خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه و بر روی زیرلایه شیشه‌ای در دمای $350^\circ C$ با سه توان متفاوت W (۸۰-۱۰۰-۱۲۰) کندوپاش گردید. در ادامه پس از آماده سازی نمونه به مطالعه و مقایسه ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی سطح آنها توسط دستگاه FESEM، EDX، آنالیز XRD، طیف نگار UV-Visible و طیف نگار رامان با توان‌های مذکور می‌پردازیم. پس از آنالیزهای انجام شده روی ماده مورد نظر لایه نازکی از طلا پوشش داده شد و پس از الکتروگذاری، ویژگی حسگری ماده در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل و تفسیر نتایج تجربی سنتز دی‌سولفیدتنگستن و بررسی حسگری گازی آن در این فصل به طور مبسوط مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۴-۲ روش سنتز

در جایگذاری لایه نازک دی‌سولفیدتنگستن ابتدا زیر لایه شیشه به دقت تمیز شد. بدین منظور زیرلایه توسط مایع شوینده و آب شستشو داده شد و در مخلوطی از آب مقطر، اتانول و استون به مدت ۲ دقیقه جوشانده شد. سپس زیرلایه‌ها در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۲۲ دقیقه در دمای $30^\circ C$ قرار گرفت. برای آماده سازی دستگاه کندوپاش، ابتدا محفظه آن با محلول اتانول و دستمال تمیز شد و سپس قرص دی‌سولفیدتنگستن (با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪) و زیر لایه شیشه‌ای، درون دستگاه مگنترون کندوپاش فرکانس رادیویی با فاصله ۸۰ mm تعبیه گردید. قبل از شروع فرایند لایه نشانی دستگاه تا فشار 6×10^{-5} Pa خلاء گردید. در این لایه نشانی، دمای زیرلایه مقدار $350^\circ C$ و ضخامت لایه سنتز شده ۲۰۰ nm (مدت زمان تعیین شده ۳۰۰۰ ثانیه) و فشار کاری pa^{-3} در 4×10 W توان‌های ۸۰-۱۰۰-۱۲۰ تنظیم گردید. متناسب با توان‌های مذکور نمونه‌ها به ترتیب S100، S80،

S120 نامگذاری شده اند. به منظور عدم اکسید شدن نمونه و از بین رفتن گوگرد در ترکیب WS₂ مناسب است که پیش از خروج نمونه از دستگاه کندوپاش عملیات خنک سازی حداقل به مدت ۱۲ ساعت انجام شود. پارامترهای لایه نشانی در جدول ۴-۱ آورده شده است. هدف ما در این سنتز بررسی پارامتر توان و تاثیر آن بروی لایه نشانی و مقایسه نتایج بدست آمده از آنالیزهای XRD، رامان، SEM، UV-Vis و مقایسه حسگری آنها می باشد.

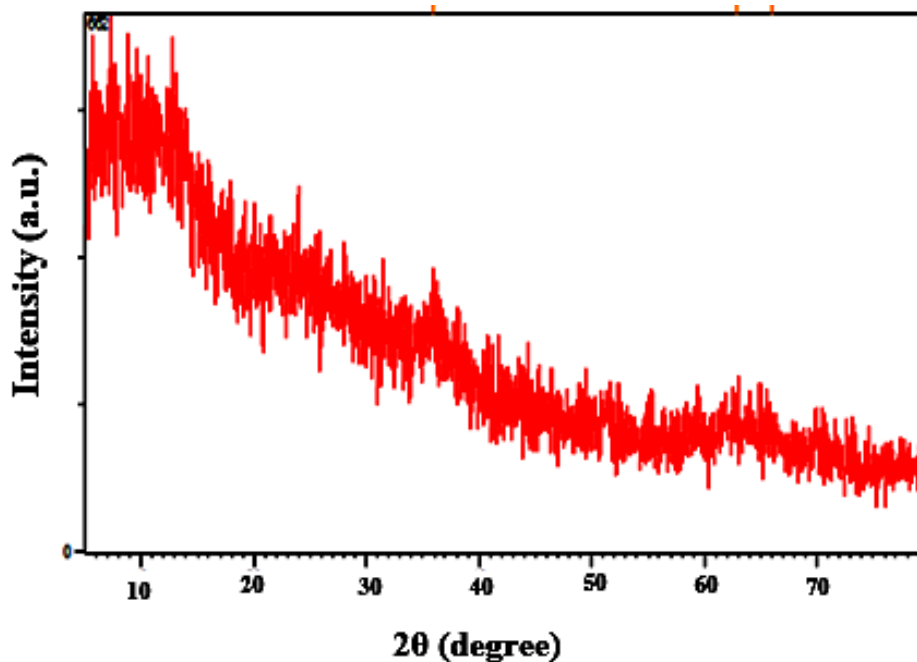
جدول ۴-۱ پارامترهای لایه نشانی دی سولفید تنگستن

| پارامترهای لایه نشانی | مقدار |
|-----------------------|-----------------------|
| ضخامت لایه | ۲۰۰ nm |
| قطر ماده هدف | ۲ in |
| فاصله ماده تا زیرلایه | ۸۰ nm |
| فشار اولیه | 6×10^{-5} Pa |
| فشار کندوپاش | 4×10^{-2} Pa |
| دمای زیرلایه | ۳۵۰ °C |
| زمان | ۳۰۰۰ s |
| توان | ۸۰-۱۰۰-۱۲۰ W |

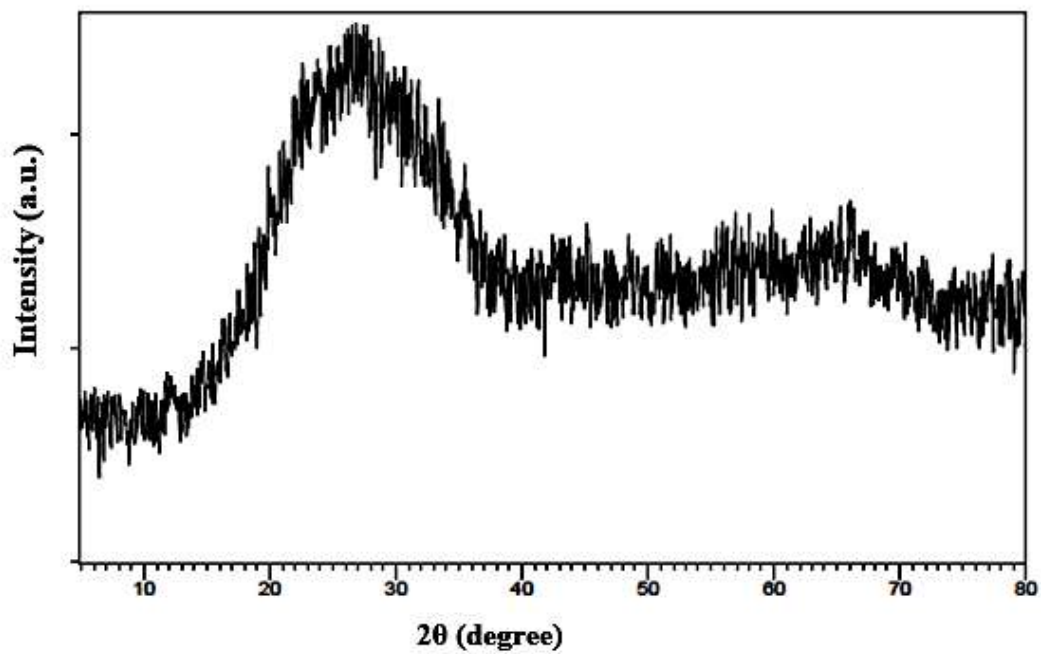
۳-۴ آنالیز XRD

بلورینگی لایه نازک WS₂ بروی زیرلایه شیشه با استفاده از تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل ضخامت کم لایه رشد داده شده، آنالیز گریزینگ برای بررسی تبلور ساختار ماده مورد استفاده قرار گرفت. یکی از عواملی که در متبلورسازی WS₂ تاثیر زیادی می گذارد دمای زیرلایه و توان کندوپاش

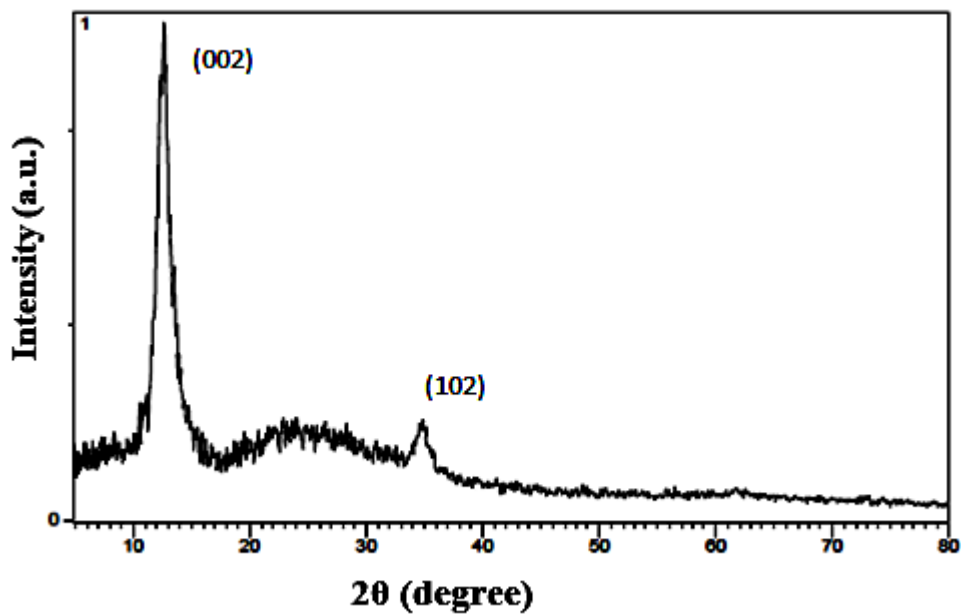
است. شکل ۱-۴ در الگوی XRD نمونه تهیه شده به روش کندوپاش با دمای زیر لایه 350°C در توان 80 W بیانگر فاز آمورف می باشد. به ترتیب با افزایش توان به مقادیر 100 W و 120 W بلورینگی بهبود می یابد. همانطور که در شکل ۲-۴ مشاهده می شود ساختار بلوری در حال شکل گیری می باشد. در نمونه با توان 120 W ساختار بلوری به وضوح تشکیل شده است و دارای دو قله در زاویه های $2\theta = 12.55^{\circ}$ ، $2\theta = 34.72^{\circ}$ می باشد (شکل ۳-۴). با مقایسه شکل های ۱-۴ تا ۳-۴ می توان نتیجه گرفت که اندازه بلورک با افزایش توان افزایش می باید که این امر ناشی از تحرک بالاتر اتم های سطح به دلیل افزایش توان می باشد. نتایج مرجع [۴۳] نیز موکد این امر می باشد.



شکل ۴-۱: آنالیز XRD لایه نازک دی سولفید تنگستن نمونه با توان 80 W



شکل ۴-۲: آنالیز XRD لایه نازک دی سولفید تنگستن نمونه با توان ۱۰۰W



شکل ۴-۳: آنالیز XRD لایه نازک دی سولفید تنگستن نمونه با توان ۱۲۰W

اندازه بلورک از رابطه شرر و مطابق با فرمول (۱-۴) بدست می آید [۴۴].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1-4)$$

که در این فرمول λ مقدار طول موج دستگاه $1/54^\circ \text{A}$ و β برابر با نصف ارتفاع بیشینه قله و θ برابر با زاویه پراش می باشد. اندازه بلورک ماده WS_2 در راستای ترجیحی (۰۰۲) برای نمونه با توان 120 W ، دمای زیرلایه 350°C محاسبه و مقدار آن برابر با $22/87 \text{ nm}$ می باشد. برای محاسبه کرنش از رابطه ۴-۲ استفاده شد [۴۵].

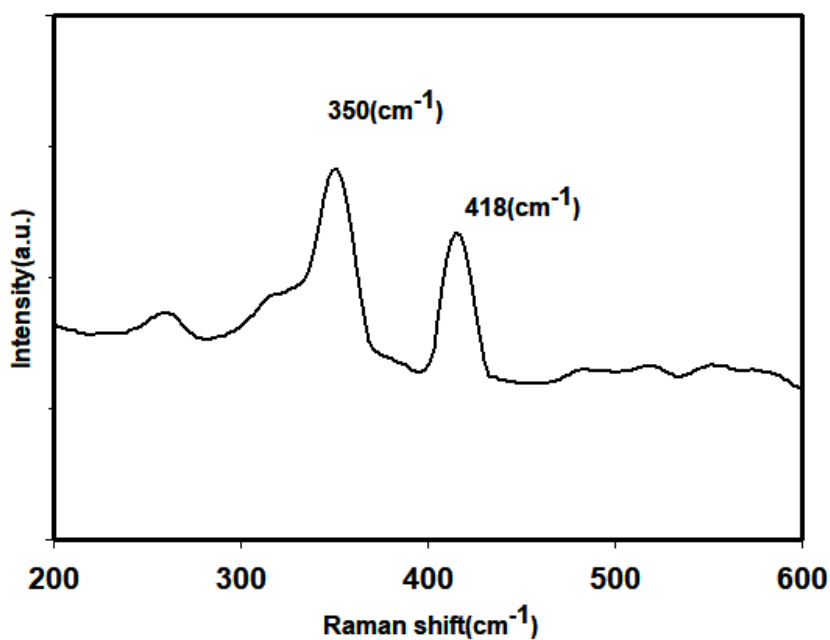
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad (2-4)$$

که مقدار کرنش محاسبه شده برای نمونه سنتز شده با توان 120 W مقدار $0/014$ می باشد.

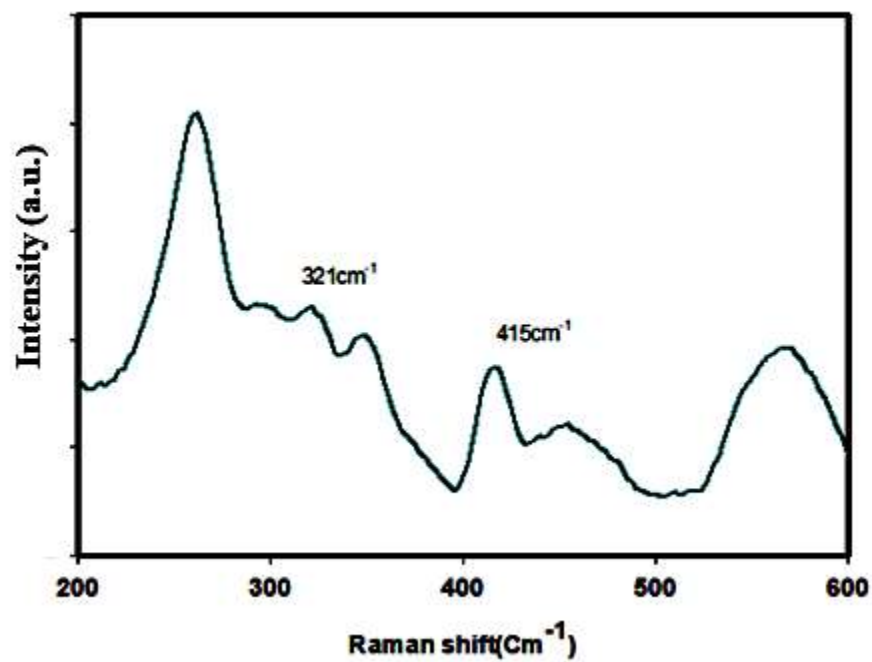
۴-۴ طیف رامان

ماده WS_2 در طول موج 350 cm^{-1} و 418 cm^{-1} به فاصله 70 cm^{-1} دارای دو قله می باشد که مربوط به E_{2g}^1 و A_{1g} می باشد. قله E_{2g}^1 حالت گسترده ای است که از حالت دیگری به نام 2LAM (حالت اکوستیک طولی مرتبه دوم) تشکیل شده است. به طور کلی قله 2LAM که با چگالی انرژی حالت جذب قله منطبق است، به عنوان یک بخش کوچک از قسمت چپ قله E_{2g}^1 می باشد. همانطور که در شکل ۴-۴ مشاهده می شود، تغییرات کوچک که وابسته به نوع زیر لایه طیف رامان است به دلیل متفاوت بودن زیرلایه ای است که WS_2 بر روی آن رشد داده شده است. به علاوه تغییرات شدت قله‌های رامان، نشان دهنده‌ی روند کاهش فرکانس نوری حالت فونون و افزایش فرکانس حالت فونون A_{1g} با افزایش ضخامت لایه های نازک است. این تفاوت فرکانس از حالت A_{1g} به E_{2g}^1 وابسته به زیر لایه‌های متفاوت است که با ارتفاع قله‌ها نشان داده شده است. در نمونه با توان 80 W دارای دو قله

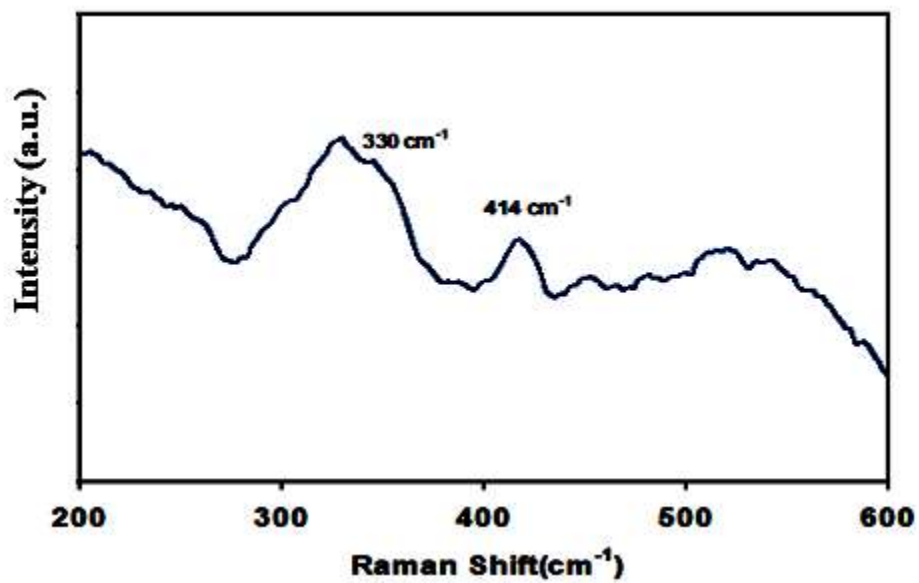
در طول موج 350 cm^{-1} و 418 cm^{-1} که مربوط به ماده دی‌سولفید تنگستن مطابق با مرجع [۴۶] می‌باشد. قله مشاهده شده در طول موج 350 cm^{-1} ، در نمونه با توان 100 W و 120 W جابجایی آبی داشته و به ترتیب در طول موج‌های 321 cm^{-1} و 330 cm^{-1} مشاهده شده است (شکل ۴-۵ و ۴-۶). این تغییرات جابجایی در طول موج 418 cm^{-1} به مراتب کمتر می‌باشد. دلیل این جابجایی طول موج مطابق با مرجع [۴۷] به دلیل تغییرات دما (توان) می‌باشد



شکل ۴-۴: طیف رامان لایه نازک دی‌سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش با توان 80 W



شکل ۴-۵: طیف رامان لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش با توان ۱۰۰ W



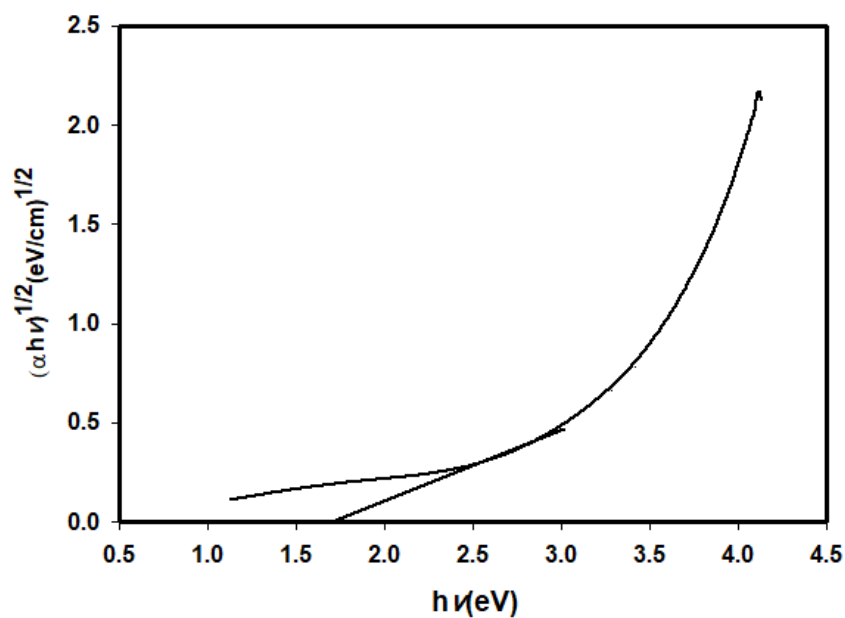
شکل ۴-۶: طیف رامان لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش با توان ۱۲۰ W

۴-۶ طیف نگاری UV-Vis

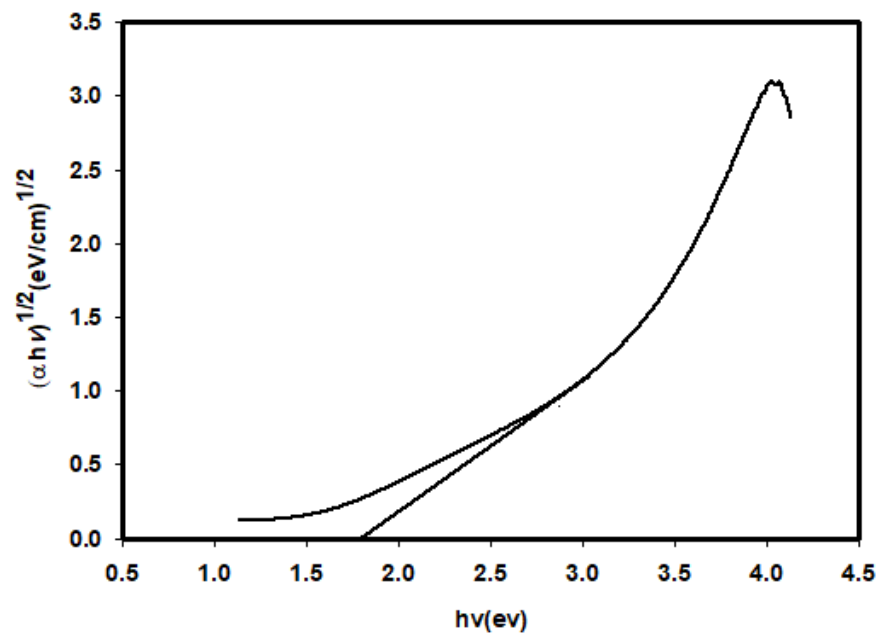
دی سولفید تنگستن نیمرسانایی با گاف نواری (E_g) غیرمستقیم و ضریب جذب (α)، تابعی از انرژی فوتون ($h\nu$) فرودی به صورت فرمول (۳-۴) می باشد.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (3-4)$$

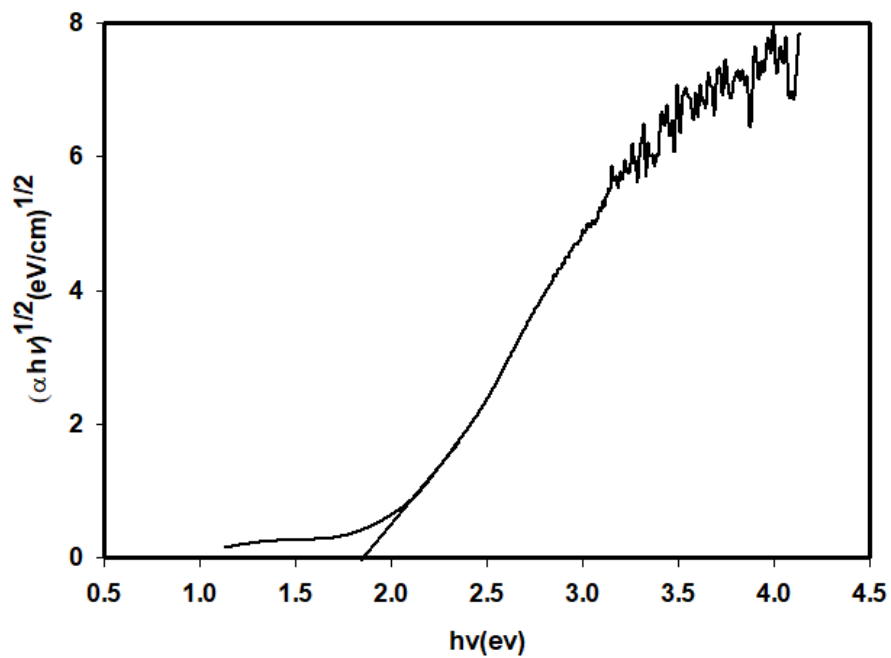
بدین ترتیب با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $(\alpha h\nu)$ و برونیابی داده‌ها بزرگی گاف نواری نمونه تعیین شد. همانطور که در شکل های شکل های ۴-۸ تا ۴-۱۰ مشاهده می شود، گاف نواری برای توان های ۸۰ W برابر با ۱/۷۲ eV، برای توان ۱۰۰ W برابر با ۱/۷۹ eV و برای توان ۱۲۰ W برابر با ۱/۸۵ eV می باشد.



شکل ۴-۷: نمودار گاف نواری نمونه WS₂ با توان ۸۰ W به منظور تعیین گاف نواری غیرمستقیم آن.



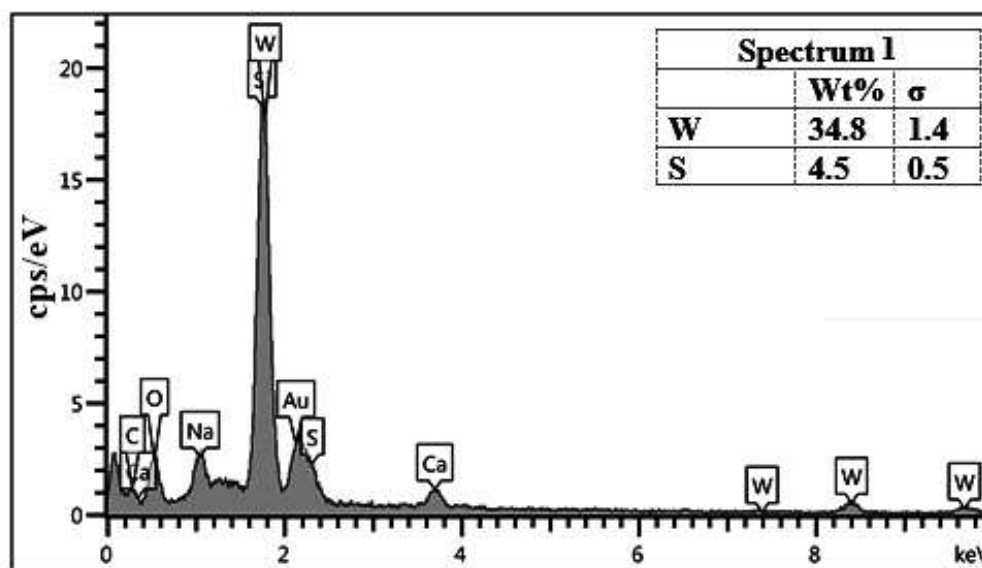
شکل ۴-۸: نمودار گاف نواری نمونه WS_2 با توان ۱۰۰ W به منظور تعیین گاف نواری غیر مستقیم آن.



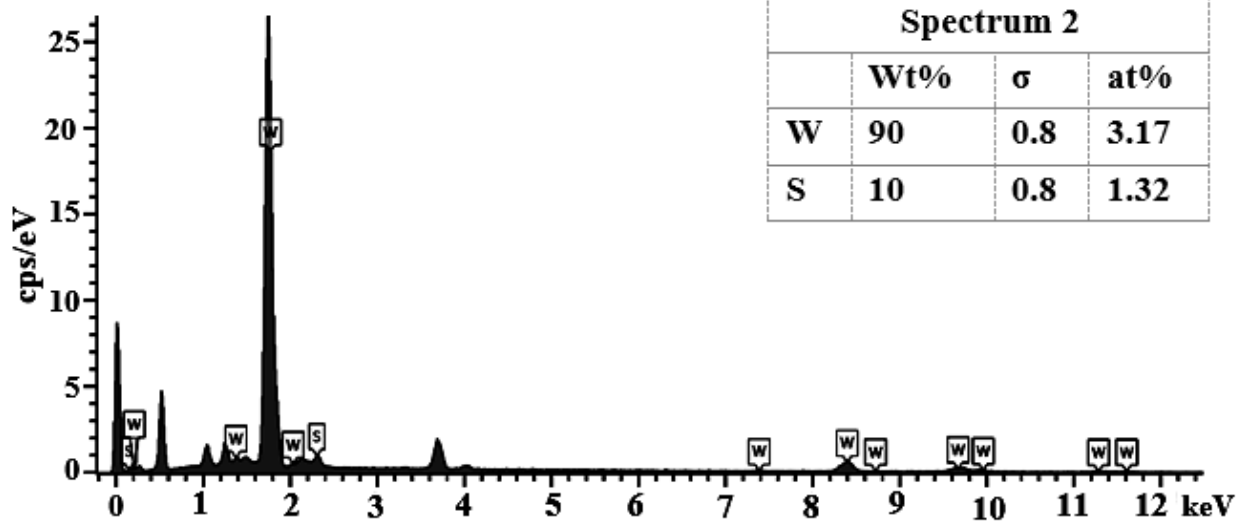
شکل ۴-۹: نمودار گاف نواری نمونه WS_2 با توان ۱۲۰ W به منظور تعیین گاف نواری غیرمستقیم آن.

۷-۴ طیف سنجی پراش انرژی پرتو X (EDX)

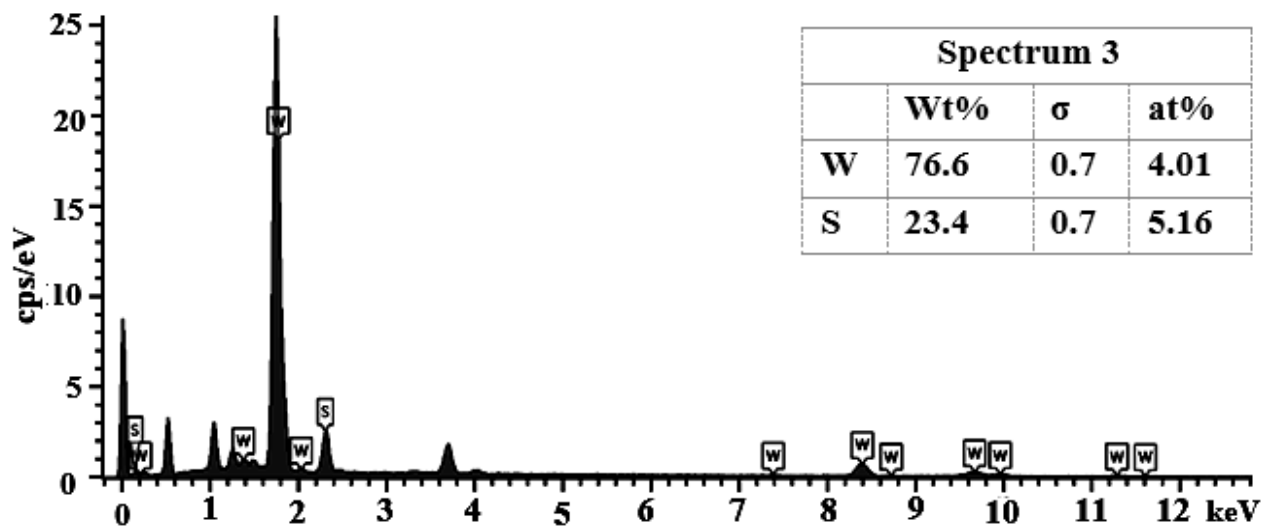
برای تعیین عناصر تشکیل دهنده نمونه ها، طیف EDX برای نمونه های مختلف WS_2 ثبت شد. مطالعات نشان از حضور عنصر گوگرد (S) و تنگستن (W) به عنوان عناصر اصلی در همه آنالیزها می باشد. عناصر دیگری که دیده می شود مربوط به آلودگی های موجود در محفظه سنتز (فضای کندوپاش) و همچنین زیرلایه می باشد که به همراه جدول عناصر در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، قله های با ارتفاع بیشینه شامل عناصر W و Si به ترتیب با درصدهای وزنی ۳۴٪ و ۳۱٪ و مقدار موجود عنصر گوگرد ۴٪ می باشد. لازم به ذکر است اکسیژن نیز با درصد بالایی ۱۰٪ وجود دارد که این امر احتمال تشکیل WO_3 را نشان می دهد. اما در نمونه های با توان W ۱۰۰ و ۱۲۰ میزان درصد عنصر تنگستن به ترتیب ۹۰٪ و ۷۶٪ و مقدار عنصر گوگرد به ترتیب ۱۰٪ و ۲۳٪ نشان داده می شود (شکل ۴-۱۲ و ۴-۱۳).



شکل ۴-۱۰: آنالیز EDX برای نمونه WS_2 با توان W ۸۰



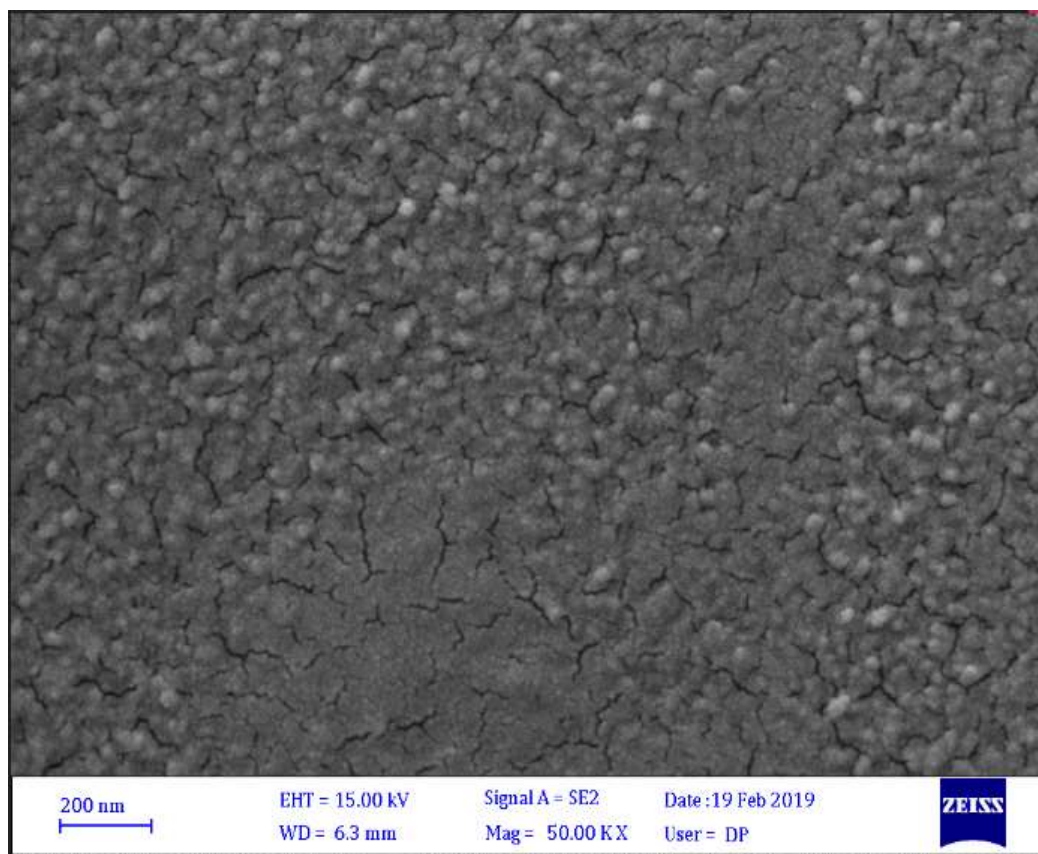
شکل ۴- ۱۱: آنالیز EDX برای نمونه WS_2 با توان ۱۰۰ W



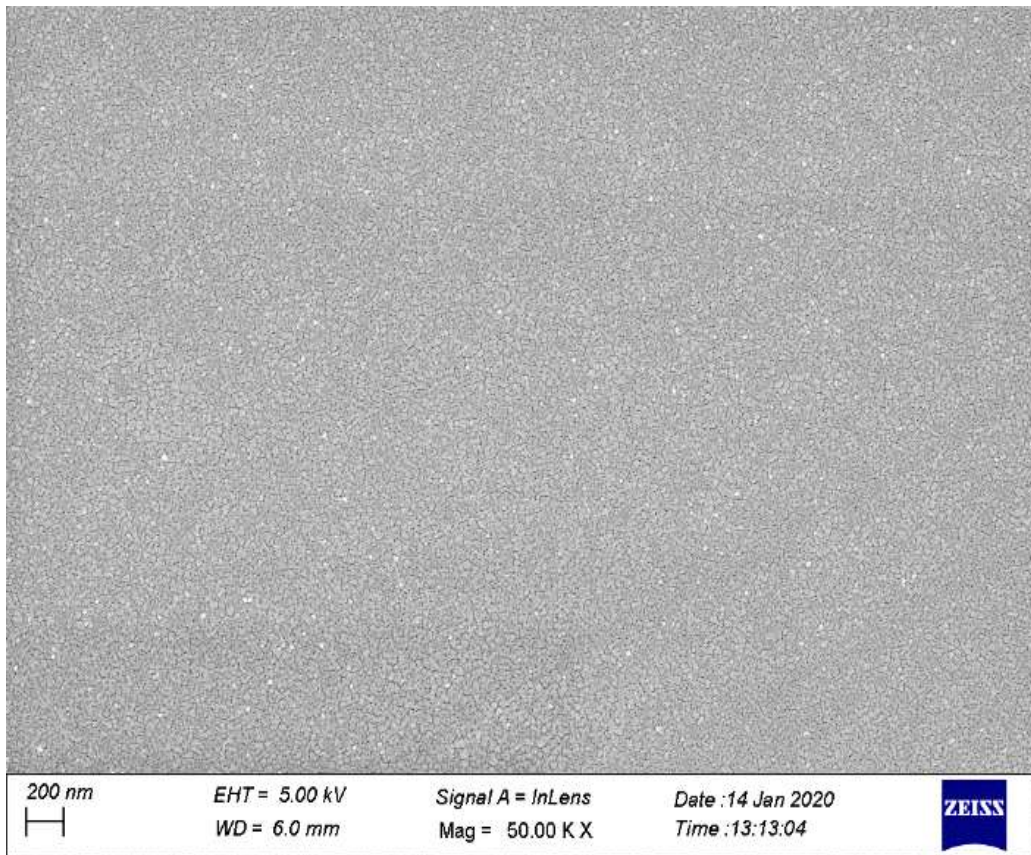
شکل ۴- ۱۲: آنالیز EDX برای نمونه WS_2 با توان ۱۲۰ W

۸-۴ ریخت شناسی سطح

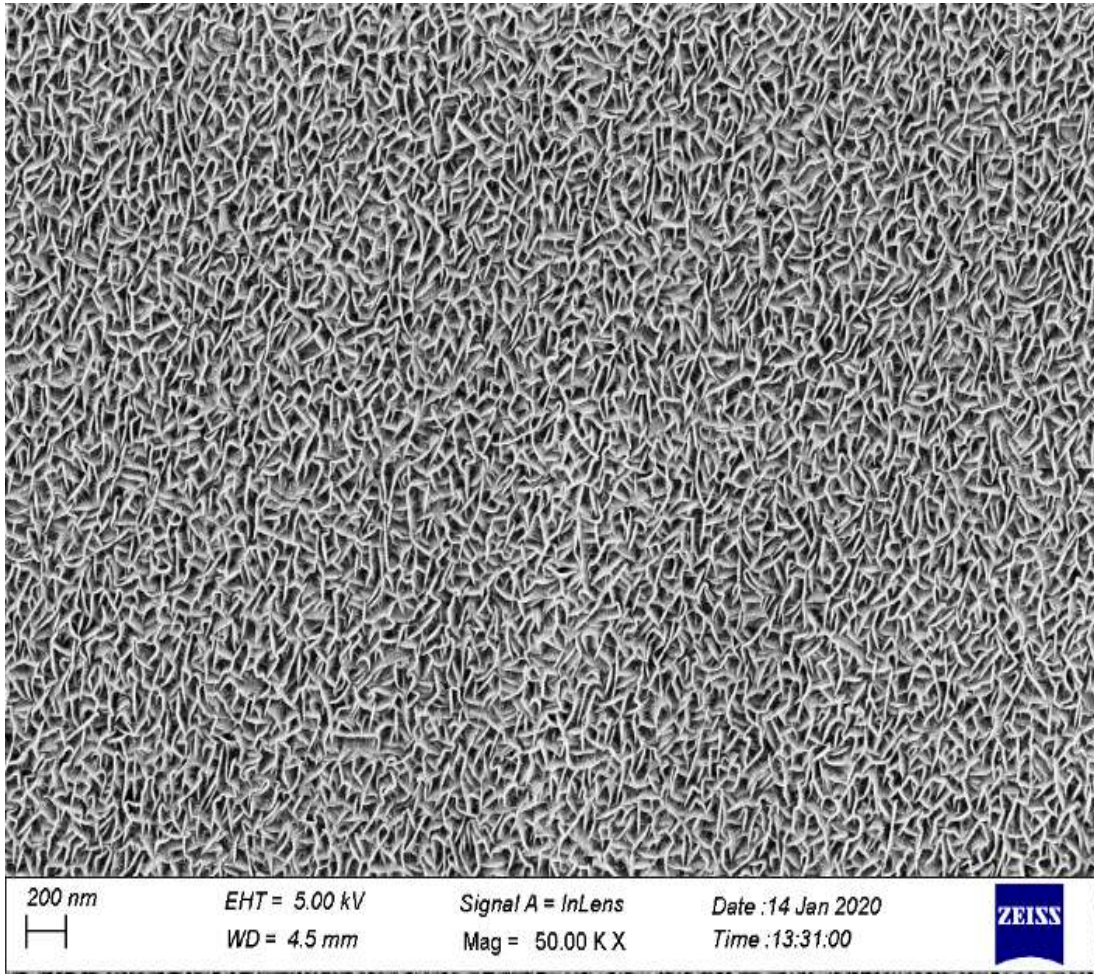
ریخت شناسی سطح لایه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) با وضوح بالا و مجهز به طیف سنج انرژی پرتو ایکس (EDX) با ولتاژ شتاب دهنده ۱۰ kV انجام شد. شکل ۴-۱۴ نشان‌دهنده توزیع یکنواخت دی‌سولفید تنگستن روی سطح زیر لایه شیشه است. مورفولوژی سطحی لایه‌های نازک WS_2 بروی زیر لایه شیشه قرار گرفته است. اما ساختار بلوری لایه‌های نازک WS_2 در تصویر SEM یافت نشد. در دو نمونه با توان ۸۰ W و ۱۰۰ ساختار شکل گرفته به صورت متخلل و در نمونه با توان ۱۲۰ W ساختار بلوری لایه نازک WS_2 به صورت نانورقه قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۴-۱۴ تا ۴-۱۷).



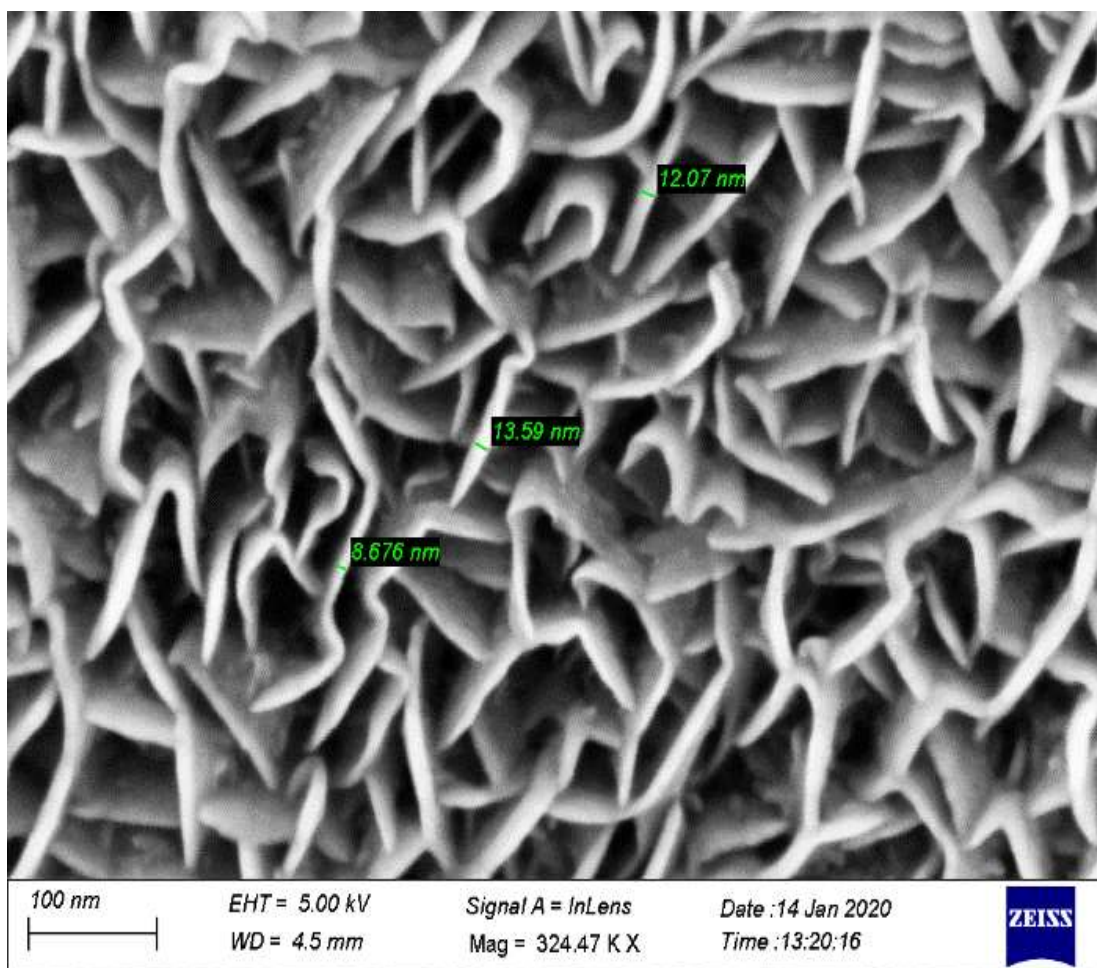
شکل ۴-۱۳: تصاویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی‌سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۸۰ W در بزرگنمایی ۲۰۰ nm



شکل ۴-۱۴: تصاویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۰۰ W در بزرگنمایی ۲۰۰ nm



شکل ۴-۱۵: تصاویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۲۰ W در بزرگنمایی های مختلف

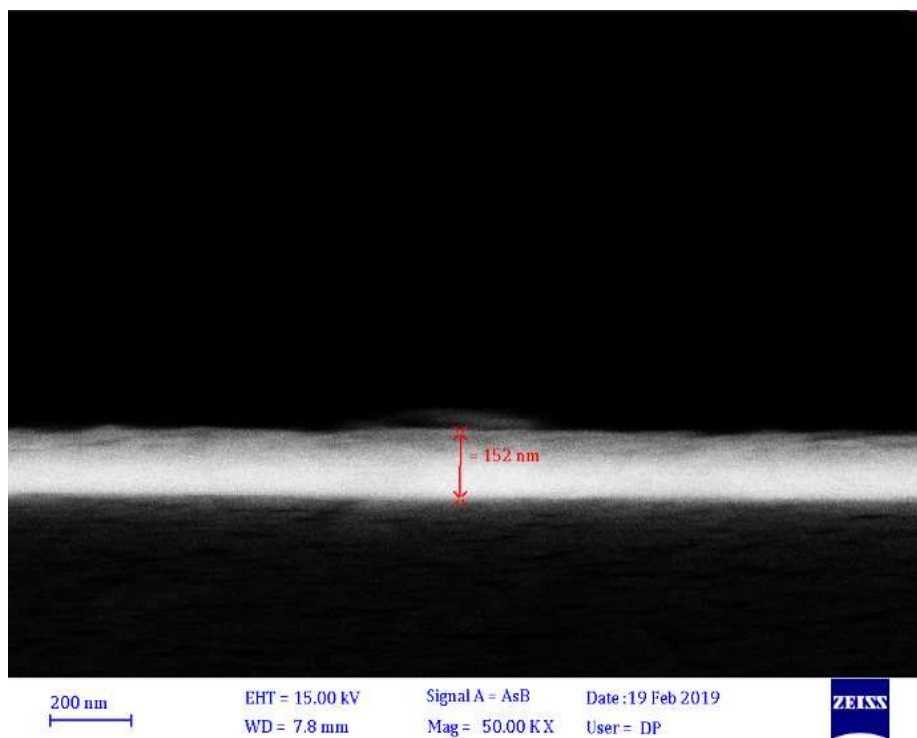


شکل ۴-۱۶: تصویر ریخت شناسی سطح لایه نازک دی سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۲۰ W در بزرگنمایی های مختلف

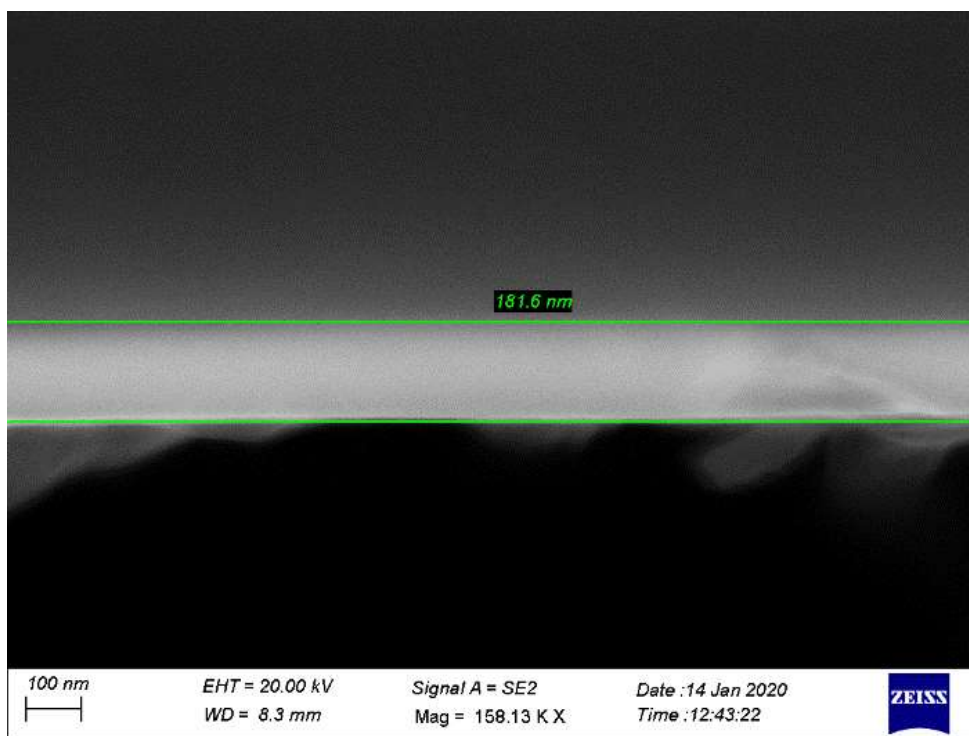
۴-۸ تصویر FESEM مقطعی

نتایج حاصل از تصویر FESEM مقطعی برای توان های ۱۲۰W-۱۰۰-۸۰ به ترتیب در شکل های ۴-۱۸ تا ۴-۲۰ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴-۱۸ مشاهده می شود برای نمونه WS_2 با توان ۸۰W در مقیاس ۲۰۰nm ضخامت ۱۶۳-۱۵۲ nm گزارش می شود. نتایج شکل ۴-۱۹ نشان می دهد برای این نمونه با توان

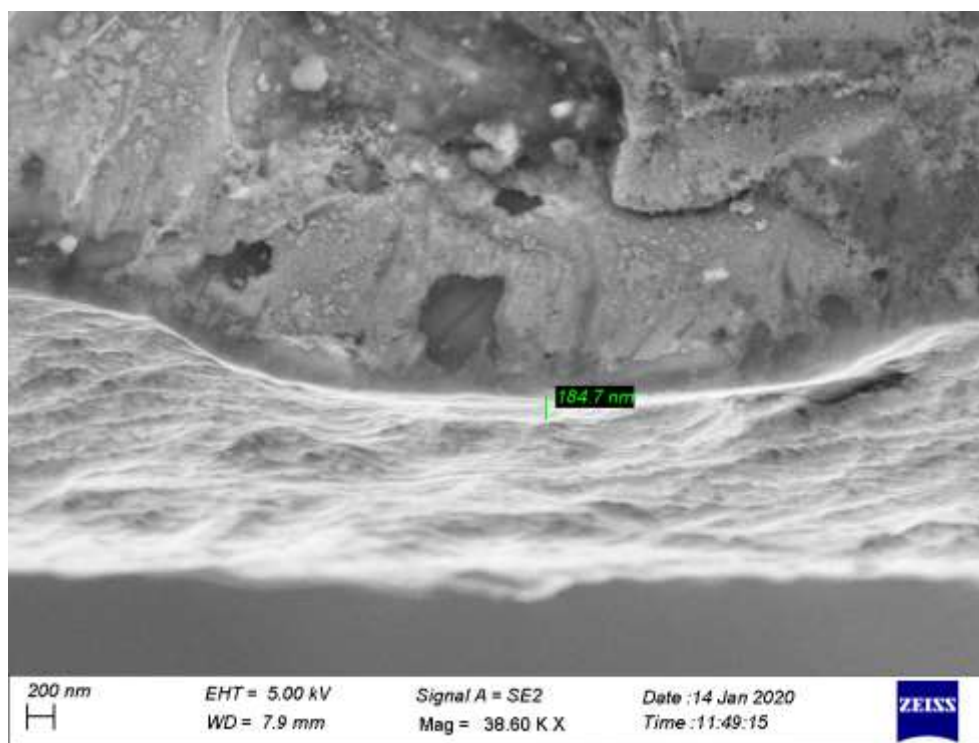
۱۰۰W در مقیاس ۱۰۰nm ضخامت ۱۵۷/۳ nm و در مقیاس ۲۰۰nm ضخامت از ۱۰۴/۷ nm تا ۱۴۷/۷ تغییر می کند. در قسمت دیگری از این نمونه در مقیاس ۱۰۰nm و ۲۰۰nm ضخامت ها به ترتیب از ۱۸۱/۶ nm و ۱۶۱/۵ می باشند. نتایج شکل ۲۰-۴ نشان می دهد برای این نمونه با توان ۱۲۰W در مقیاس ۲۰۰nm ضخامت ۱۸۴/۷ nm و در مقیاس ۱μm ضخامت ۲۶۱/۴ nm بدست می آید. شکل های ۴-۱۸ تا ۴-۲۰ نشان می دهد که در شرایط آزمایشگاهی یکسان، با افزایش توان ضخامت لایه های WS₂ افزایش می یابد.



شکل ۴-۱۷: تصاویر مربوط به cross نمونه WS₂ با توان ۸۰W



شکل ۴-۱۸: تصویر FESEM مقطعی در نمونه WS_2 سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۰۰W

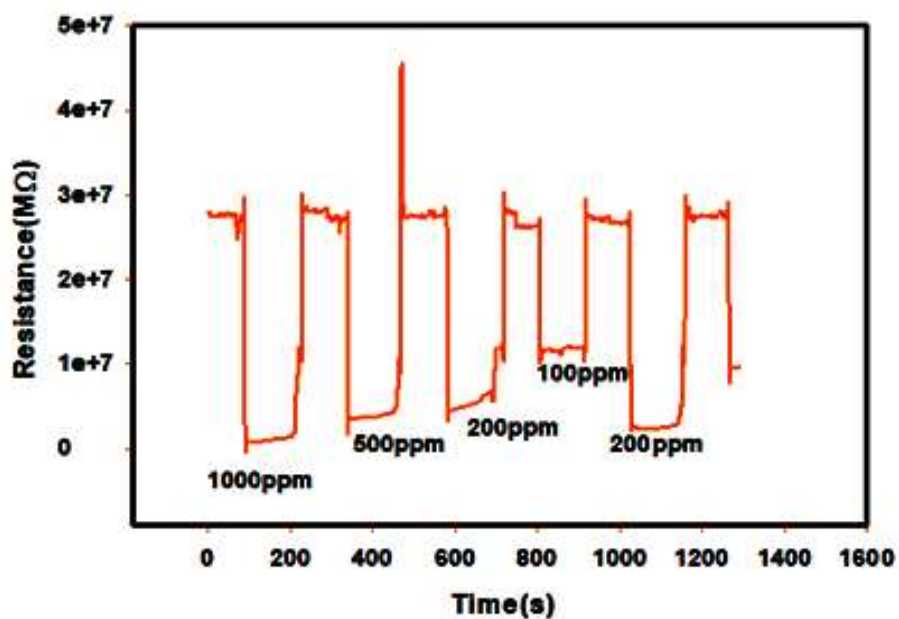


شکل ۴-۱۹: تصویر FESEM مقطعی در نمونه WS_2 سنتز شده با روش کندوپاش در توان ۱۲۰W

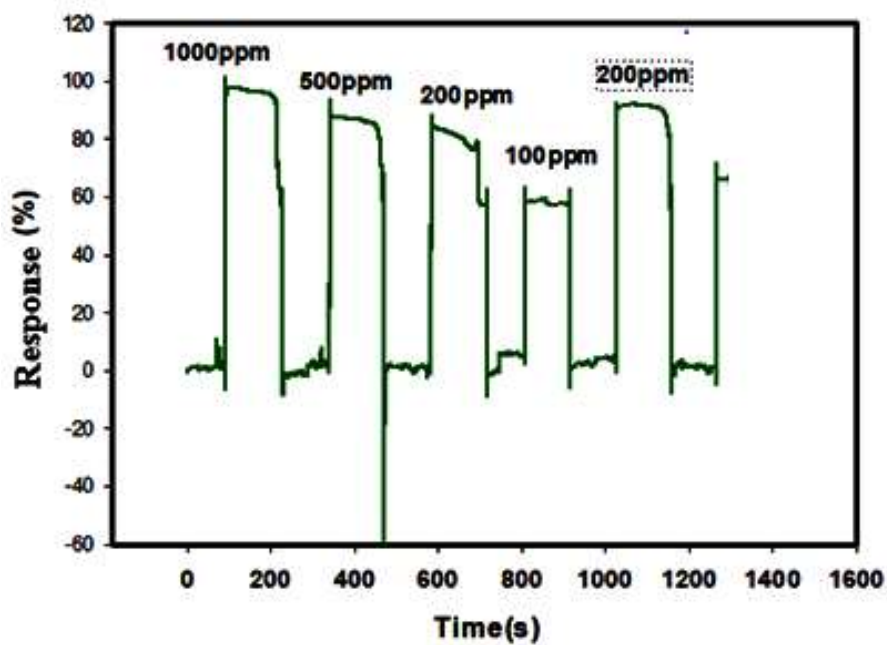
۴-۹ اندازه گیری و حسگری گازی

برای نمونه‌های تهیه شده به روش کندوپاش با توان‌های مختلف W ۱۲۰-۱۰۰-۸۰ اندازه‌گیری حسگری در دمای اتاق به وسیله گاز اتانول انجام شد. اندازه گیری حسگری برای غلظت های ppm ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ تکرار در ppm ۲۰۰ برای هر سه نمونه انجام شد. مشاهده شد با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ppm ۱۰۰۰، به این دلیل که سطح بزرگتری توسط مولکولهای گاز اتانول پوشش داده می شود، واکنش‌های سطحی بر روی سطح لایه افزایش می یابد و در نتیجه پاسخ گازی افزایش می یابد [۴۸]. زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می یابد و مقدار گاز قابل دسترس بروی سطح، در فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ موثر است. زمان بازیابی بیشتر در غلظت‌های بالا نشان‌دهنده دفع ضعیف گاز می‌باشد. نتایج حسگری و حساسیت در توان W ۱۲۰-۱۰۰-۸۰ در شکل ۲۱-۴ تا ۲۶-۴ نشان داده شده است.

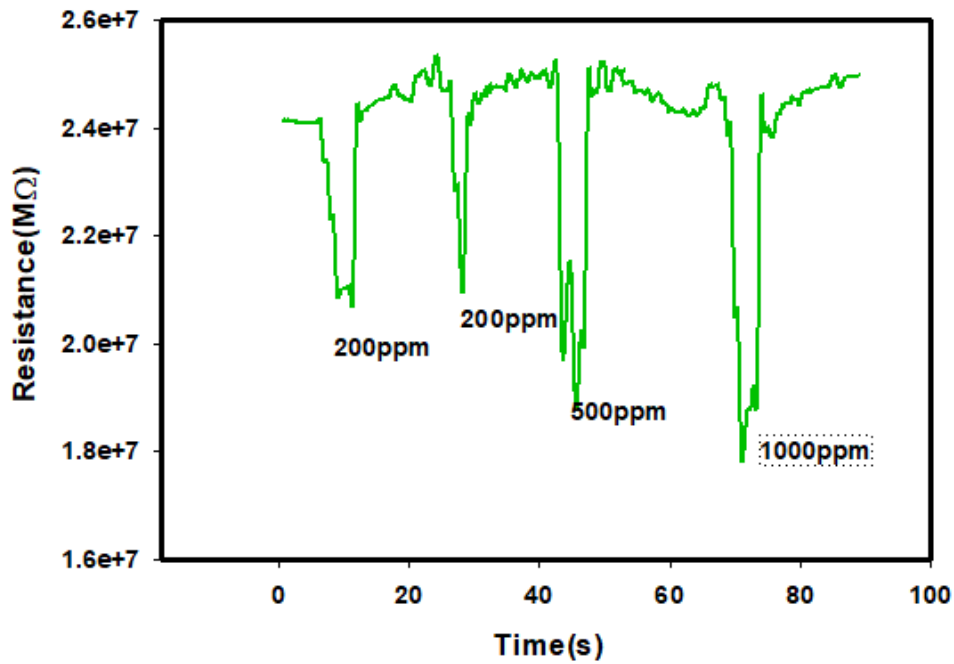
در ادامه به مطالعه تغییر پارامترهای حسگری همچون حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی به ازای توان های متفاوت خواهیم پرداخت. مشاهده می شود با افزایش توان میزان حساسیت نمونه نسبت به گاز اتانول بیشتر شده و زمان پاسخ و بازیابی به طور واضحی کاهش یافته است. جدول ۴-۴ تا ۴-۶ صحت این مطلب را تایید می کند. در شکل‌های ۴-۲۷ و ۴-۲۸ نتایج حسگری و حساسیت نسبت به گازهای مختلف اتانول، استون و هیدروژن در مقدارهای ppm ۲۰۰ برای نمونه با توان W ۸۰ نشان داده شده است. مطالعه تغییر پارامترهای حسگری همچون حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی به ازای گازهای ذکر شده نشان می دهد گاز اتانول بیشترین حساسیت و گاز H₂ کمترین حساسیت و زمان پاسخ و زمان بازیابی را نشان می دهد (جدول ۴-۷).



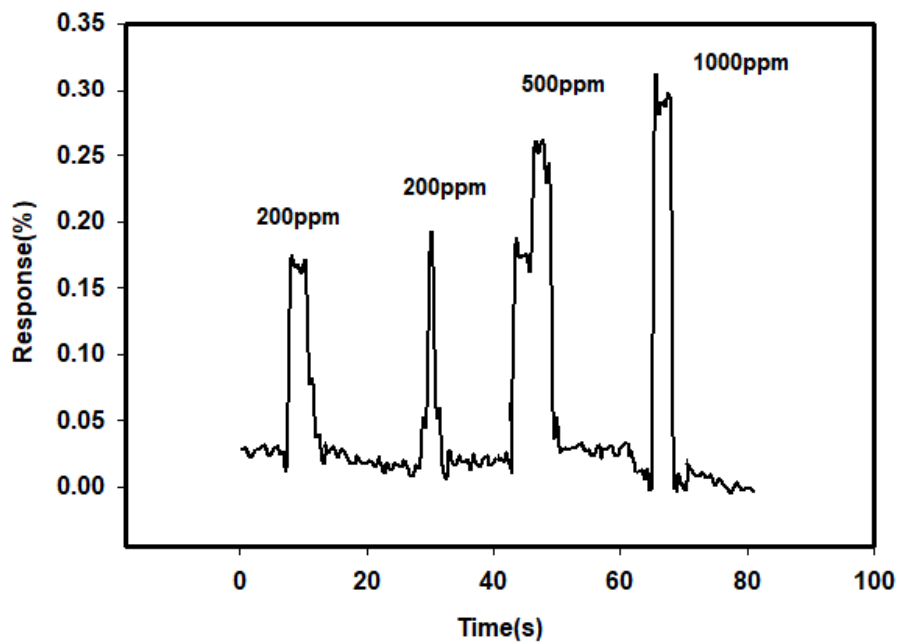
شکل ۴-۲۰: بررسی حسگر گازی WS_2 نسبت به گاز اتانول با مقادیر ۱۰۰۰، ۵۰۰، ۲۰۰، و ۱۰۰ ppm برای نمونه با توان ۸۰ W



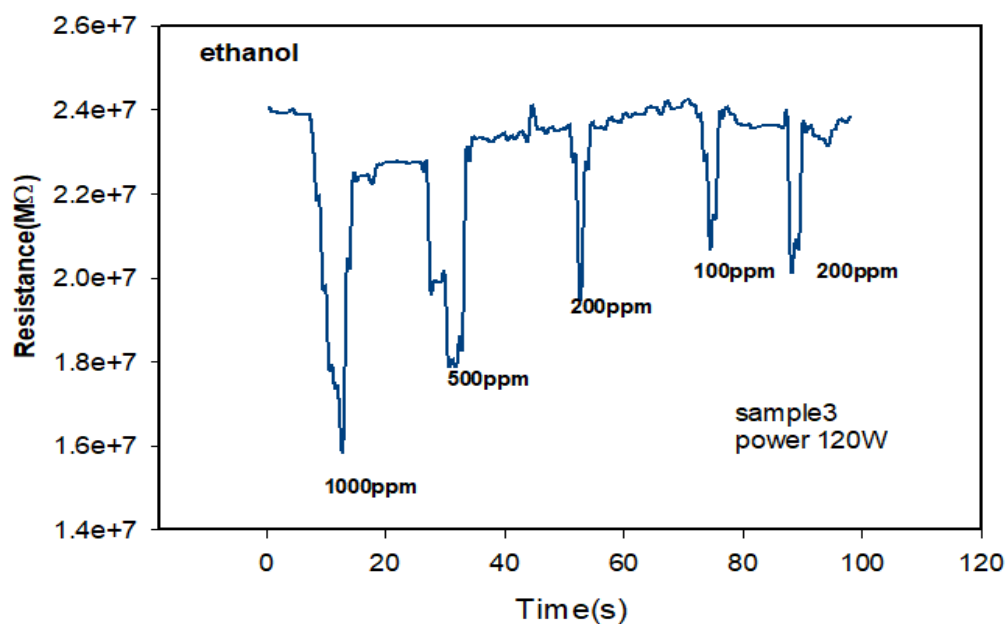
شکل ۴-۲۱: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به گاز اتانول برای نمونه با توان ۸۰ W



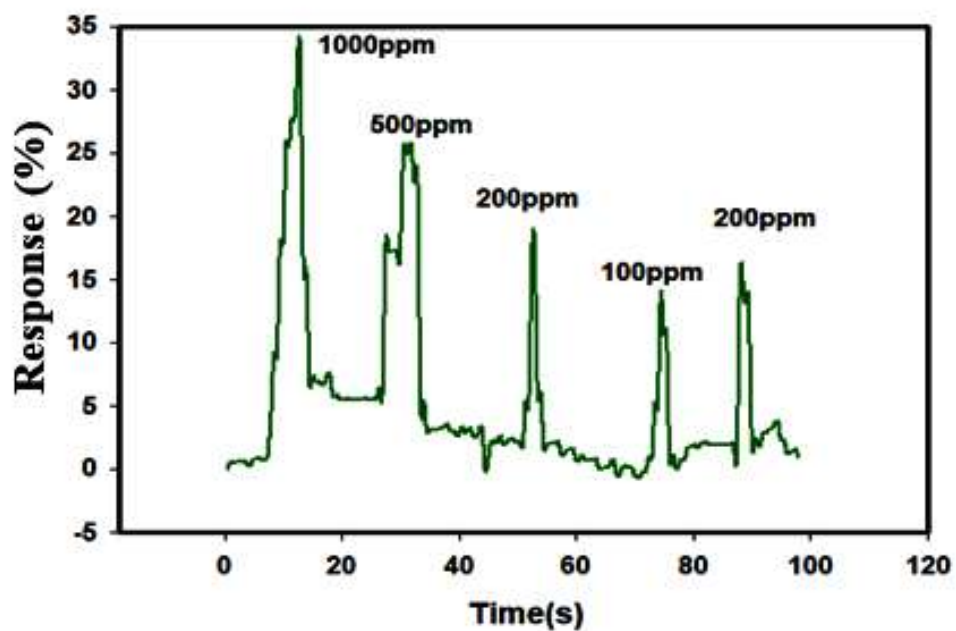
شکل ۴-۲۲: بررسی حسگر گازی WS_2 نسبت به گاز اتانول با مقادیر ۱۰۰۰، ۵۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰ ppm برای نمونه با توان ۱۰۰ W



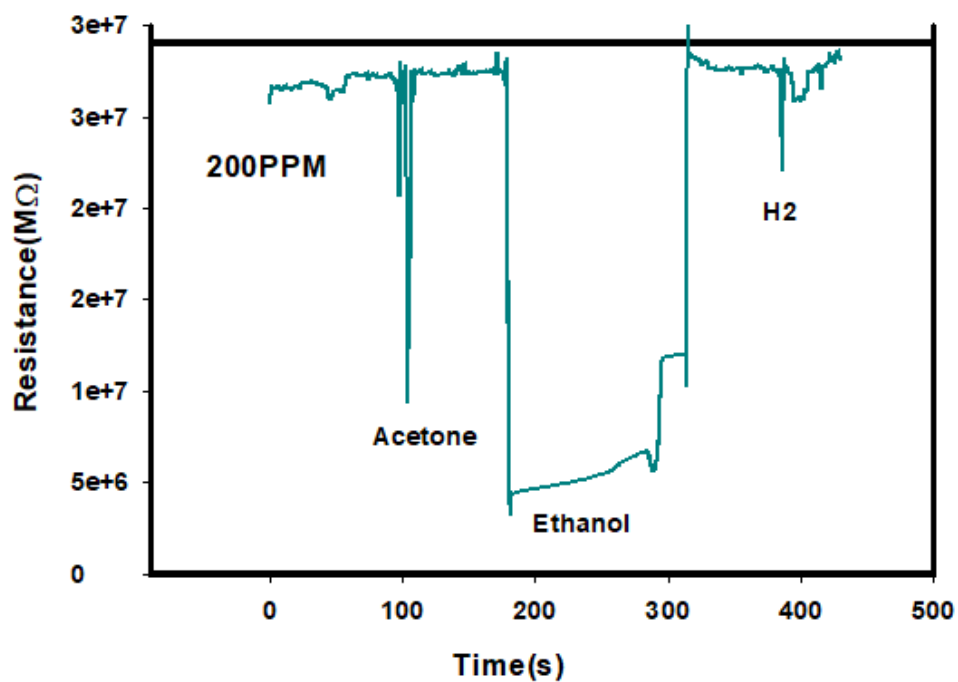
شکل ۴-۲۳: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به گاز اتانول برای نمونه با توان ۱۰۰ W



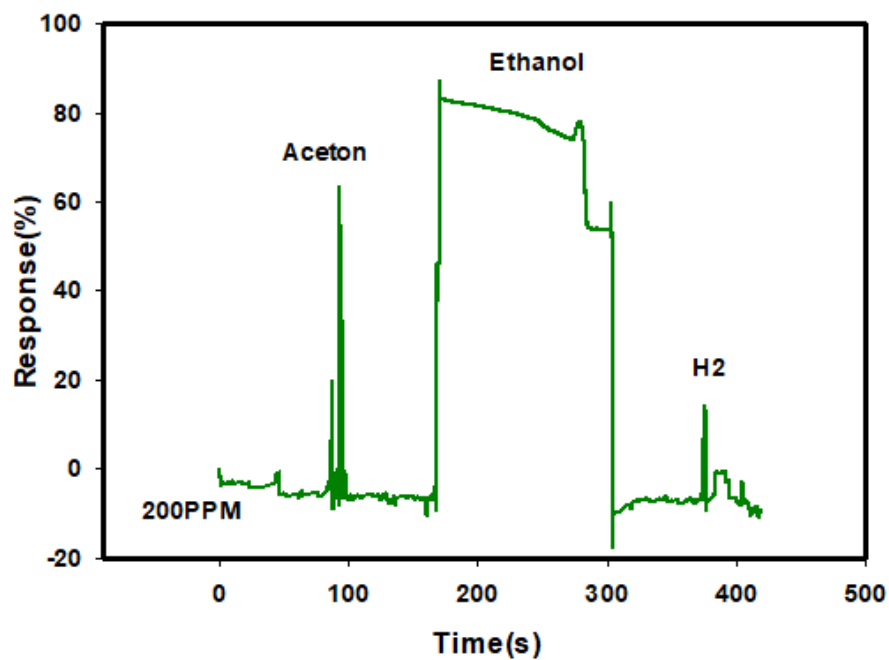
شکل ۴-۲۴: بررسی حسگر گازی WS₂ نسبت به گاز اتانول با مقادیر ۱۰۰۰ ppm و ۵۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰ برای نمونه با توان ۱۲۰ W



شکل ۴-۲۵: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان نسبت به گاز اتانول برای نمونه با توان ۱۲۰ W



شکل ۴-۲۶: بررسی حسگر گازی WS₂ نسبت به گاز اتانول، استون و هیدروژن در مقادیر ۲۰۰ ppm برای نمونه با توان ۸۰ W



شکل ۴-۲۷: بررسی نمودار حساسیت بر حسب زمان با گازهای اتانول، استون، هیدروژن با مقدار ۲۰۰ ppm برای نمونه

با توان ۸۰ W

جدول ۴-۲: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان 80 W نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای اتاق

| غلظت (ppm) | حساسیت (%) | زمان پاسخ (s) | زمان بازیابی (s) |
|------------|------------|---------------|------------------|
| ۱۰۰ | ۵/۱۸ | ۳۳ | ۳۸ |
| ۲۰۰ | ۸/۱۹ | ۴۱ | ۵۶ |
| ۵۰۰ | ۸/۷۳ | ۳۳ | ۵۹ |
| ۱۰۰۰ | ۹/۸ | ۳۷ | ۵۸ |

جدول ۴-۳: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان 100 W نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای اتاق

| غلظت (ppm) | حساسیت (%) | زمان پاسخ (s) | زمان بازیابی (s) |
|------------|------------|---------------|------------------|
| ۲۰۰ | ۱۳/۶۳ | ۵ | ۳ |
| ۵۰۰ | ۲۱/۸۶ | ۴ | ۳ |
| ۱۰۰۰ | ۲۶/۲۹ | ۴ | ۳ |

جدول ۴-۴: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان 120 W نسبت به غلظت های مختلف گاز اتانول در دمای اتاق

| غلظت (ppm) | حساسیت (%) | زمان پاسخ (s) | زمان بازیابی (s) |
|------------|------------|---------------|------------------|
| ۱۰۰ | ۱۴/۰۴ | ۲ | ۲ |
| ۲۰۰ | ۱۸/۹۲ | ۲ | ۲ |
| ۵۰۰ | ۲۵/۷۰ | ۵ | ۴ |
| ۱۰۰۰ | ۳۴/۱۷ | ۷ | ۳ |

جدول ۴-۵: حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه با توان 80 W نسبت به غلظت 200 ppm گازهای اتانول، استون، هیدروژن در

دمای اتاق

| گاز | حساسیت (%) | زمان پاسخ (s) | زمان بازیابی (s) |
|--------------|------------|---------------|------------------|
| اتانول | ۸۰/۶۲ | ۲۴ | ۴۳ |
| استون | ۶۳/۱۷ | ۱۳ | ۱۴ |
| H_2 | ۱۴/۳۸ | ۳ | ۵ |

۴-۱۰ جمع بندی

نتایج تجربی سنتز نانوساختارهای دی سولفید تنگستن و بررسی حسگری گازی آن به طور مبسوط تحلیل و تفسیر گردید. لایه های نازک WS_2 به روش کندوپاش RF (کندوپاش) در جو آرگون بر روی زیرلایه شیشه با دمای $350^{\circ}C$ و توان های $80-100-120W$ لایه نشانی شد. لایه نازک آمورف WS_2 با کیفیت خوب می تواند بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از یک کندوپاش RF انباشت شود. خلاء مناسب، دمای زیرلایه، زیرلایه های مناسب ماده هدف، حضور گاز خنثی مانند آرگون و زمان کافی جهت لایه نشانی و توان RF از پارامترهای مهم برای لایه نشانی بهتر و دقیق تر روش کندوپاش می باشند. ویژگی های ساختاری و ریخت شناسی سطح لایه ها بررسی شد. همچنین ویژگی های حسگری لایه های WS_2 در دمای اتاق و غلظت های مختلف برای گاز اتانول نگاریده شد.

فصل پنجم

نتایج و پیشنهادات

۵-۱ مقدمه

در این پایان نامه به مطالعه خواص ساختاری، ریخت شناسی و نوری نمونه‌های دی‌سولفید تنگستن تهیه شده به روش کندوپاش RF پرداخته شده است. ویژگی‌های حسگری گازی نمونه‌های دی‌سولفید تنگستن سنتز شده با روش کندوپاش RF مورد مطالعه قرار گرفته است. در این فصل به نتیجه گیری و پیشنهادات پرداخته شده است

۵-۲ نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز و مشخصه یابی دی سولفید تنگستن و تاثیر افزایش توان دستگاه کندوپاش بروی این ماده مورد مطالعه قرار گرفت. ویژگی های ساختاری، ترکیب عنصری، ریخت شناسی سطحی و نوری نمونه های سنتز شده به ترتیب با روش های آنالیز XRD، رامان، EDX، FESEM و طیف نگاری UV-Vis، مورد مطالعه قرار گرفت. در روش کندوپاش، پارامترهایی برای دستیابی مطلوب تر لایه های نازک دی سولفید تنگستن وجود دارد. این پارامترها عبارت انداز: ایجاد خلاء مناسب، زمان مناسب برای لایه نشانی، زیرلایه های مناسب هدف، دمای زیرلایه جهت لایه نشانی، حضور گاز خنثی مناسب و همچنین پارامتر توان که در تشکیل ماده تاثیر بسزایی داشت. ✓ نمونه ها با توان های مختلف ۱۲۰-۱۰۰-۸۰ W بر روی زیر لایه شیشه در دمای °C ۳۵۰ لایه نشانی شدند. آنالیز الگوی XRD در نمونه با توان ۱۲۰W نشان دهنده ساختار بلوری ماده است، اما الگوی XRD با توان های ۸۰W و ۱۰۰W ساختار آمورف ماده را نشان می دهد.

✓ به منظور عدم اکسید شدن نمونه و از بین رفتن گوگرد در ترکیب WS_2 مناسب است که پیش از خروج نمونه از دستگاه کندوپاش عملیات خنک سازی حداقل به مدت ۱۲ ساعت انجام شود.

✓ آنالیز EDX حضور عناصر S و W را در نمونه های سنتز شده آشکار سازی کرد.

- ✓ گاف نواری برای توان های ۸۰W برابر با ۱/۷۲ eV، برای توان ۱۰۰W برابر با ۱/۷۹ eV و برای توان ۱۲۰W برابر با ۱/۸۵ eV گزارش شد.
- ✓ در آنالیز FESEM در نمونه با توان های ۸۰W و ۱۰۰W مورفولوژی سطح به شکل متخلخل و در نمونه با توان های ۱۲۰W به شکل نانورقه مشاهده شد.
- ✓ نتایج حاصل از حسگری نشان می‌دهد که با افزایش توان سنتز نمونه‌ها زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه‌ها کاهش و حساسیت آنها افزایش پیدا کرده است.
- ✓ همچنین نتایج حاصل از حسگری نشان می‌دهد با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ppm، به این دلیل که سطح بزرگتری توسط مولکولهای گاز اتانول جذب شده پوشش داده می‌شود، واکنش‌های سطحی بر روی سطح لایه افزایش می‌یابد و در نتیجه پاسخ گازی افزایش می‌یابد. زمان پاسخ با افزایش غلظت افزایش می‌یابد و مقدار گاز قابل دسترس بروی سطح، در فرآیند جذب گاز و زمان پاسخ موثر است. زمان بازیابی بیشتر در غلظت‌های بالا نشان‌دهنده دفع ضعیف گاز می‌باشد.

۳-۵ پیشنهادات

- در ادامه راه و به منظور دستیابی بهتر به نانوساختارهای دی‌سولفید تنگستن موارد ذیل پیشنهاد می‌شود.
- ✓ افزایش توان دستگاه کندوپاش از مقدار ۱۲۰ W به مقادیر بالاتر به منظور تشکیل ساختار بلوری و تشکیل نانورقه و کاهش زمان بازیابی و پاسخ در نمونه حسگری
- ✓ افزایش دمای زیرلایه از مقدار به مقادیر بالاتر از ۳۵۰ °C به منظور برهمکنش بهتر اتم‌های سطح و اتم‌های زیرلایه شیشه
- ✓ بررسی جابجایی آبی طول موج رامان با تغییرات دما
- ✓ افزایش ضخامت لایه به مقادیر بالاتر از ۲۰۰ nm

1. Moore, G.E., *Introduction to Nanotechnology*.
2. O'Brien, M., et al., *Plasma assisted synthesis of WS₂ for gas sensing applications*. Chemical Physics Letters, 2014. **615**: p. 6-10.
3. Wang, Q.H., et al., *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature nanotechnology, 2012. **7**(11): p. 699.
4. Liu, B., et al., *Pressure induced semiconductor-semimetal transition in WSe₂*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(33): p. 14251-14254.
5. Wilson, J.A. and A. Yoffe, *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Advances in Physics, 1969. **18**(73): p. 193-335.
6. Brunken, S., K. Ellmer, and R. Mientus, *Rapid metal-sulphide-induced crystallization of highly textured tungsten disulphide thin films*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2008. **43**(1).
7. Gutiérrez, H.R., et al., *Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers*. Nano letters, 2012. **13**(8): p. 3447-3454.
8. Hu, S., et al., *The electrical and optical anisotropy of rhenium-doped WSe₂ single crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005. **17**(23): p. 3575.
9. Zhang, H., X.-B. Li, and L.-M. Liu, *Tunable electronic and magnetic properties of WS₂ nanoribbons*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**(9): p. 093710.
10. Ellmer, K., *Preparation routes based on magnetron sputtering for tungsten disulfide (WS₂) films for thin-film solar cells*. Physica status solidi (b), 2008. **245**(9): p. 1745-1760.
11. Dumcenco, D., et al., *Optical properties of tungsten disulfide single crystals doped with gold*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **111**(2-3): p. 475-479.
12. Mao, X., et al., *Ferromagnetism in exfoliated tungsten disulfide nanosheets*. Nanoscale research letters, 2013. **8**(1): p. 430.
13. Wetchakun, K., et al., *Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **160**(1): p. 580-591.
14. Ko, K.Y., et al., *Improvement of gas-sensing performance of large-area tungsten disulfide nanosheets by surface functionalization*. ACS nano, 2016. **10**(10): p. 9287-9296.
15. Liu, B., et al., *High-performance chemical sensing using Schottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer MoS₂ transistors*. ACS nano, 2014. **8**(5): p. 5304-5314.
16. Frawley, J.P., *Emergency Exposure Limits American Industrial Hygiene Association, Toxicology Committee*. American Industrial Hygiene Association Journal, 1964. **25**(6): p. 578-586.
17. Guangyu, D., et al., *Tribological behavior of RF sputtering WS₂ thin films with vacuum annealing*. Physics Procedia, 2011. **18**: p. 256-260.
18. Feng, C., et al., *Synthesis of tungsten disulfide (WS₂) nanoflakes for lithium ion battery application*. Electrochemistry communications, 2007. **9**(1): p. 119-122.

19. Selvi, E., et al., *High pressure X-ray diffraction study of tungsten disulfide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(9-10): p. 2183-2186.
20. Sade, H., et al., *Testing of WS₂ Nanoparticles Functionalized by a Humin-Like Shell as Lubricant Additives*. Lubricants, 2018. **6**(1): p. 3.
21. Perrozzi, F., et al., *Thermal stability of WS₂ flakes and gas sensing properties of WS₂/WO₃ composite to H₂, NH₃ and NO₂*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **243**: p. 812-822.
22. Tang, G., et al., *Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and characterization of WS₂ nanorods*. Materials Letters, 2011. **65**(23-24): p. 3457-3460.
23. Sivandipoor, I. and F. Ashrafizadeh, *Synthesis and tribological behaviour of electroless Ni-P-WS₂ composite coatings*. Applied Surface Science, 2012. **263**: p. 314-319.
24. Li-Na, Z., et al., *Tribological properties of WS₂ composite film prepared by a two-step method*. Vacuum, 2010. **85**(1): p. 16-21.
25. Bhandavat, R., L. David, and G. Singh, *Synthesis of surface-functionalized WS₂ nanosheets and performance as Li-ion battery anodes*. The journal of physical chemistry letters, 2012. **3**(11): p. 1523-1530.
26. Hankare, P., et al., *WS₂ thin films: Opto-electronic characterization*. Journal of alloys and compounds, 2009. **479**(1-2): p. 657-660.
27. Espinal, L., *Porosity and its measurement*. Characterization of Materials, 2002: p. 1-10.
28. Banerjee, A., et al., *Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique*. Thin solid films, 2006. **496**(1): p. 112-116.
29. Wang, Z.L., Y. Liu, and Z. Zhang, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials Vol. 4: Materials Systems and Applications*. 2003: Kluwer Academic/Plenum, New York, NY, USA.
30. Ohring, M., *Materials science of thin films*. 2001: Elsevier.
31. Fultz, B. and J.M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 2012: Springer Science & Business Media.
32. Alver, U., et al., *Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods*. Thin Solid Films, 2007. **515**(7-8): p. 3448-3451.
33. Corbari, L., et al., *Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp Rimicaris exoculata*. 2008.
34. Yang, F., *Thin film solar cells grown by organic vapor phase deposition*. 2008: Princeton University.
35. Ngamsinlapasathian, S., et al., *Doubled layered ITO/SnO₂ conducting glass for substrate of dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(14): p. 2129-2140.
36. Keis, K., et al., *A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes*. Solar energy materials and solar cells, 2002. **73**(1): p. 51-58.
37. Fabelinskiĭ, I.L., *The discovery of combination scattering of light in Russia and India*. Physics-USpekhi, 2003. **46**(10): p. 1105.
38. Yang, X., et al., *Highly efficient ethanol gas sensor based on hierarchical SnO₂/Zn₂SnO₄ porous spheres*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **282**: p. 339-346.

39. Maity, A. and S. Majumder, *NO₂ sensing and selectivity characteristics of tungsten oxide thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **206**: p. 423-429.
40. Sui, L., et al., *Au-loaded hierarchical MoO₃ hollow spheres with enhanced gas-sensing performance for the detection of BTX (benzene, toluene, and xylene) and the sensing mechanism*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(2): p. 1661-1670.
41. Wang, C., et al., *Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors*. Sensors, 2010. **10**(3): p. 2088-2106.
42. Liu, Y., et al., *Hydrothermal synthesis of h-MoO₃ microrods and their gas sensing properties to ethanol*. Applied Surface Science, 2015. **359**: p. 114-119.
43. Le, M.-T., et al., *Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering*. Materials transactions, 2010. **51**(1): p. 116-120.
44. Patterson, A., *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*. Physical review, 1939. **56**(10): p. 978.
45. Lindenmeyer, P. and R. Hosemann, *Application of the theory of paracrystals to the crystal structure analysis of polyacrylonitrile*. Journal of Applied Physics, 1963. **34**(1): p. 42-45.
46. Koçak, Y., Y. Akaltun, and E. Gür. *Magnetron sputtered WS₂; optical and structural analysis*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. IOP Publishing.
47. Thripuranthaka, M., et al., *Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived few layer MoS₂ and WS₂ nanosheets*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(8): p. 081911.
48. Mane, A. and A. Moholkar, *Orthorhombic MoO₃ nanobelts based NO₂ gas sensor*. Applied Surface Science, 2017. **405**: p. 427-440.

Abstract

Transition Metal Dichalcogenide (TMDC) *such as MoS₂, MoSe₂, NbS₂, NbSe₂, WS₂ and WSe₂* have attracted special attention due to unique electronic and optical properties. These materials have wide bandgaps and it changes from direct to indirect when the material was synthesized in single layers. Some of the important applications of these materials are in the fabrication of gas sensors, solar cells, photodetectors devices. Tungsten disulfide (WS₂) has a higher heat constant and a higher heat capacity than other chalcogenides. WS₂ has Van der Waals bonding between layers, and in a layer-type, structure has been crystallized. WS₂ has a direct bandgap in the visible light spectrum. The purpose of this thesis is the synthesis and characterization of WS₂ nanostructures. For this purpose, after a brief introduction of nanostructures, the structure and properties of tungsten disulfide nanostructure are investigated. Then RF sputter coater grew polycrystalline WS₂ films and a thin layer of a thickness of 200 nm was formed on the glass substrate at 350 °C. In order to investigate the characteristics of the formed layer, XRD, FESEM, Raman spectroscopy, UV-Vis have been used .XRD analysis of the sample with the power of 80 and 100 W revealed the amorphous structure of the material, while metal oxide crystallization occurred in the sample with the power of 120 W. The EDX analysis revealed the presence of W and S elements in the synthesized samples. The gas sensing results showed that the response time and recovery time decreased with increasing power. The highest sensitivity to ethanol gas is 34.17%, in the sample with the power of 120 W. The response and recovery time of the sample are 7 and 3 seconds, respectively.

Keyword: Nanostructure, Tungsten disulfide, Synthesis, Characterization, Gas Sensor



**Shahrood University of
Technology**

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nanophysics

Synthesis, characterization and investigating gas-sensing properties of tungsten disulfide nanostructures

By

Shirin Nakhaei

Supervisor

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

January 2020