



Study on the Optical Properties of WS₂ Thin Films Annealed in Various Atmospheres Including Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂

Farshad Gholizadeh ¹, Ali Reyhani ^{2*}, Seyedeh Zahra Mortazavi ², Parviz Parvin ³

¹ M. Sc. Student, Department of Physics, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Qazvin, Iran

² Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Qazvin, Iran

³ Professor, Department of Applied Physics, Faculty of Physics and Energy Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: reyhani@sci.ikiu.ac.ir (A. Reyhani)

Paper History:

Received: 2022-10-25

Revised in revised form: 2022-12-08

Scientific Accepted: 2022-12-05

Keywords:

Tungsten Sulfide,
Thermal Chemical Vapor Deposition,
Optical Properties,
Heat Treatment

Abstract In this study, tungsten disulfide nanostructures are synthesized on the Si/SiO₂ substrates by thermal chemical vapor deposition in a three-zone furnace. For this purpose, sulfur and tungsten oxide powders are first placed under argon gas in the first and third regions of the furnace at 220 and 1100 °C, respectively. A scanning electron microscope is then used to evaluate the morphology of the grown layers. The images confirm the growth of WS₂ hexagonal flakes. The samples are then placed in a ceramic plant in the center of a single-zone furnace for re-annealing. The grown layers are reheated under different gases of Argon, Argon/Hydrogen, Oxygen, and Ammonia/Water at 450 °C for 30 minutes. To evaluate the annealing effect, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and Ultraviolet-Visible spectroscopy are employed. The results confirmed the effect of the Argon/Hydrogen atmosphere on the improvement in the optical and crystalline properties of the WS₂ synthesized layers.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364505.1249>

URL: https://www.jamt.ir/article_170658.html

1. INTRODUCTION

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs), first experimentally synthesized in 2010, are expressed by the chemical formula of MX₂, where M and X represent a transition metal atom (Mo, Nb, W, Ti, ...) and a chalcogen atom (Se, S, Te), respectively. Typically, TMDCs are characterized by a bandgap in the range of 1 to 2.5 eV and a thickness of about 0.6-0.7 nm [1]. Among many 2D semiconductor materials, TMDCs are the most promising options for the development of technologies based on the 2D materials due to their suitable band gaps, good environmental stability, and excellent electrical and optical properties [2-4]. One of the remarkable features of the TMDC group members is the conversion of the indirect band gap to a direct band gap by decreasing the thickness of the multilayer to a single layer. This change in the optical properties resulted from the interaction of the adjacent layers [5].

In the monolayer structures of TMDCs, electron-hole pairs and excitons in the layer are quite limited and sensitive to the environment as well. Another interesting characteristic is photon absorption in a single layer of some TMDCs, which is indicative of an absorption coefficient of more than 10 % [6-8].

Among these materials, WS₂ has remarkable optoelectronic properties including the relatively high electron mobility, large exciton energy, layer-dependent band gap, strong spin-valley gap, and strong Photo-Luminescence (PL) properties. In this study, the effect of reannealing in different atmospheres on the optical

and crystalline properties of WS₂ sheet nanostructures is investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

WS₂ nanostructures are synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition (TCVD) in a single step at 1100 °C under Argon gas. The nanostructures are reannealed in a single-zone furnace under Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂ atmospheres at 450 °C. Scanning Electron Microscope (FESEM) is employed to examine the morphology of the samples and then, X-Ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and UV-Visible spectroscopy are used to examine the crystalline and optical properties of the grown structures

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SEM images

In this section, a scanning electron microscope is used to examine the morphology and shape of the obtained tungsten sulfide nanoplates. Figure 1 shows the images related to these nanosheets in the form of triangles and hexagons.

3.2. XRD analysis

The crystalline structures of the grown and reannealed samples under different environments are studied using XRD. According to the results, the distance between the crystalline planes for all atmospheres except for the O₂

Please cite this article as: Gholizadeh, F., Reyhani, A., Mortazavi, S. Z., Parvin, P., "Study on the optical properties of WS₂ thin films annealed in various atmospheres including Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 45-54. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364505.1249>).



atmosphere has decreased due to an increase in the diffraction angle according to the Bragg relationship ($n\lambda = 2d\sin\theta$). This phenomenon occurs as a result of a reduction in the oxygen impurity in the structure of the

nanoplates. To further investigate the grown layers, diffraction angles in the range of 15-50° are analyzed. According to the obtained results, Ar and Ar/H₂ atmospheres are selected for reannealing the samples.

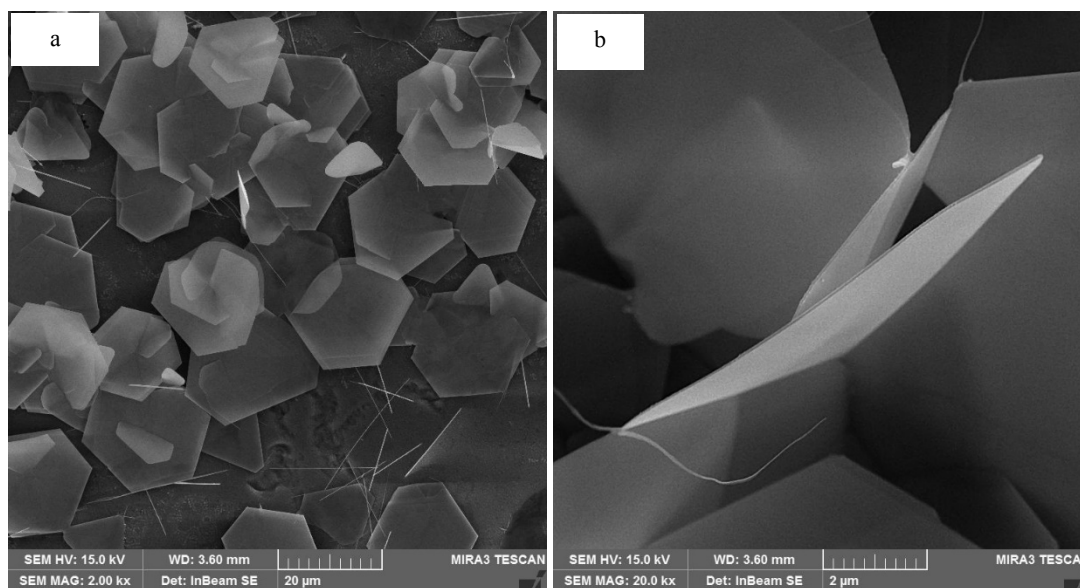


Figure 1. FESEM images related to WS₂ nanosheets at two magnifications of 20 (a) and 2 μm (b)

3.3. Raman spectroscopy

The results of Raman spectroscopy confirmed a change in the vibrational properties of the sample after re-annealing under Ar/H₂ atmosphere while no significant results were obtained in other atmospheres.

3.4. UV-Visible spectra

UV-Visible absorption spectra of the synthesized and annealed layers under Ar/H₂ atmospheres are shown in Figure 2. The bandgap values for the layers before and after the reannealing process under the Ar/H₂ atmospheres are calculated as 1.95 and 1.98 eV, respectively, confirming the structural improvement of the layer under heat treatment.

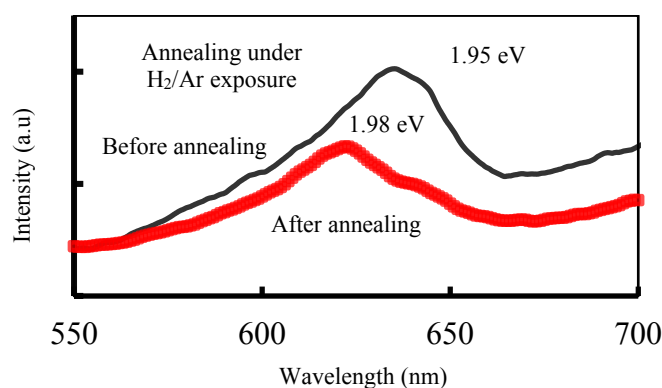


Figure 2. UV-Visible absorption spectrum of WS₂ sample grown and annealed in Ar/H₂ atmosphere

4. CONCLUSION

In this research, followed by the growth of two-dimensional WS₂ nanostructures, these nanostructures were annealed under Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂. Characterization of the samples before and after annealing based on the XRD, UV-Visible absorption spectroscopy, and Raman spectroscopy highlighted the effect of the Ar/H₂ atmosphere on improving the crystal and optical properties of the synthesized layers. In addition, the XRD results revealed that the distance between the (002) plates decreased after annealing under Ar and Ar/H₂ gases, indicating an improvement in the layered structure of WS₂ and reduction in the oxygen impurity in their structure. Raman spectroscopy also

confirmed the XRD results. According to the UV-Visible absorption spectroscopy, the band gap increased after annealing in Ar/H₂, indicating an improvement in the structure of WS₂ layers under heat treatment and confirming the XRD results.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support of Imam Khomeini International University.

REFERENCES

1. Dong, R., Kuljanishvili, I., "Review article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure

-
- systems", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 35, No. 3, (2017), 030803. <https://doi.org/10.1116/1.4982736>
2. Liu, B., Abbas, A., Zhou, C., "Two-Dimensional semiconductors: From materials preparation to electronic applications" *Advanced Electronic Materials*, Vol. 3, No. 7, (2017), 1700045. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700045>
 3. Schaibley, J. R., Yu, H., Clark, G., Rivera, P., Ross, J. S., Seyler, K. L., Yao, W., Xu, X., "Valleytronics in 2d materials", *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, No. 1, (2016), 16055. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>
 4. Kavintheran, T., Reduan, S. A., Tiu, Z. C., Ahmad, H., "Application of two-dimensional materials in fiber laser systems", *Nano-Optics*, Elsevier, (2020), 227-264. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818392-2.00009-3>
 5. Timothy, C., Berkelbach, M., Hybertsen, S., David, R., Reichman, R., "Theory of neutral and charge excitons in monolayer transition metal dichalcogenides", *Physical Review B*, Vol. 88, No. 4, (2013), 045318. <https://doi.org/10.1103/physrevb.88.045318>
 6. Krasnok, A., Lepeshov, S., Al'u, A., "Nanophotonics with 2d transition metal dichalcogenides", *Optics Express*, Vol. 26, No. 12, (2018), 15972-15994. <https://doi.org/10.1364/oe.26.015972>
 7. Schneider, C., Glazov, M. M., Korn, T., Hofling, S., Urbaszek, B., "Two-Dimensional semiconductors in the regime of strong light-matter coupling", *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, (2018), 2695. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04866-6>
 8. Zhang, W., Huang, H., Zhang, W., Li, Y., "Two-Dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility", *Nano Research*, Vol. 7, (2014), 1731-1737. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0532-x>



مقاله کامل پژوهشی

مطالعه خواص نوری لایه‌های نازک سولفید تنگستن بازپخت شده در محیط‌های مختلف شامل آرگون، آرگون/هیدروژن، آمونیاک/آب و اکسیژن

فرشاد قلی زاده^۱، علی ریحانی^{۲*}، سیده زهرا مرتضوی^۳، پرویز پروین^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، قزوین، ایران

^۲ دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، قزوین، ایران

^۳ استاد، گروه فیزیک کاربردی، دانشکده فیزیک و مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۸/۰۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۹/۱۷

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۹/۱۴

کلیدواژه‌ها:

دی سولفید تنگستن،

رسوب بخار شیمیایی گرمایی،

خواص نوری،

عملیات حرارتی

چکیده در این پژوهش، نانو ساختارهای دی سولفید تنگستن به روش رسوب بخار شیمیایی گرمایی در کوره سه ناحیه‌ای بر روی زیرلایه‌های SiO_2/Si سنتز شدند. بدین منظور پودرهای گوگرد و اکسید تنگستن به ترتیب در ناحیه‌های اول و سوم در دماهای ۲۲۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت جریان گاز آرگون قرار گرفتند. جهت بررسی ریخت‌شناسی لایه‌های رشد یافته از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر بدست آمده نشان دهنده رشد صفحات شش وجهی بود. سپس نمونه‌ها جهت بازپخت، در بوت‌های در مرکز کوره تک ناحیه‌ای قرار داده شدند. لایه‌های رشد یافته تحت گازهای مختلف آرگون، آرگون/هیدروژن، آمونیاک/آب و اکسیژن در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه دوباره پخت شدند. جهت بررسی اثر بازپخت، آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و طیف سنجی فرابنفش-مرئی انجام شد. نتایج حاکی از تأثیر محیط آرگون/هیدروژن بر روی بهبود خواص نوری و بلوری لایه‌های سنتز شده است.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364505.1249> URL: https://www.jamt.ir/article_170658.html

۱- مقدمه

ناحیه نور آبی می‌باشد. تک لایه‌های TMDC دارای ضخامت بین $0.7 - 0.6$ نانومتر هستند که از آرایش ۶ ضلعی از اتم فلزات واسطه که بین دو لایه اتم‌های کالکوژن قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است. در TMDC ها، پیوندهای درون لایه‌های M-X بین اتم فلز واسطه و اتم‌های کالکوژن به‌عنوان پیوند اشتراکی در نظر گرفته می‌شود. لایه‌های منفرد MX_2 توسط نیروهای وان دروالسی بین لایه‌های غیر اشتراکی و ضعیف‌تر در کنار هم نگه داشته می‌شوند که امکان لایه‌برداری آسان در امتداد سطح یا سطوح لایه‌ها را فراهم می‌کند [۲]. در میان بسیاری از مواد نیمه‌هادی دو بعدی، TMDC ها به دلیل شکاف‌های نواری مناسب، پایداری خوب در محیط و ویژگی‌های الکتریکی و

فلزات واسطه دو بعدی دی کالکوژنیدها^۱ (TMDCs) که برای اولین بار در سال ۲۰۱۰ میلادی به صورت تجربی سنتز شدند، نیمه‌هادی‌های نازک اتمی از نوع MX_2 هستند که در آنها، M یک اتم فلز واسطه (Mo, Nb, W, Ti, ...) و X یک اتم کالکوژن (Se, S, Te) است. در جدول تناوبی، گروه‌های ۴ تا ۱۰ متعلق به فلزات واسطه هستند و دارای تعداد متفاوتی الکترون در لایه d هستند، که این تفاوت سبب ایجاد خواص مختلف الکتریکی مانند نیمه‌فلز، نیمه‌رسانا و حتی ابررسانا می‌شود [۱]. به طور معمول، TMDC ها دارای گاف نواری از مرتبه ۱ تا ۲/۵ الکترون‌ولت هستند که در گستره‌ی از مادون قرمز نزدیک تا

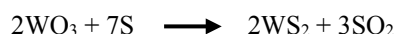
^۱ Transition-Metal Dichalcogenide

*عهده دار مکاتبات: علی ریحانی

نشانی: ایران، قزوین، قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، تلفن: ۰۲۸-۳۳۹۰۱۳۷۱، دورنگار: ۰۲۸-۳۳۹۰۱۲۶۶

پیام‌نگار: reyhani@sci.ikiu.ac.ir

جمله می‌توان به فشار محفظه، جریان گاز، دمای محفظه و زمان رشد اشاره نمود [۱۷ و ۱۸].



در این پژوهش، اثر عملیات پخت در اتمسفرهای مختلف بر روی خواص اپتیکی و کریستالی نانو ساختارهای صفحه‌ای WS_2 مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، نانو ساختارهای صفحه‌ای WS_2 با روش رسوب بخار شیمیایی گرمایی به صورت تک مرحله‌ای سنتز شدند. سپس در کوره تک ناحیه‌ای به روش حرارتی در محیط گازه‌های مختلف بازپخت می‌شوند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها و از آزمون‌های مشخصه‌یابی‌های پراش پرتو X ، طیف‌سنجی رامان و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی جهت بررسی خواص بلوری و نوری ساختارهای رشدیافته، بهره گرفته شد.

در سامانه رشد تک مرحله‌ای در کوره ۳ ناحیه‌ای با گاز حامل آرگون، پودر WO_3 به مقدار ۰/۱ گرم در مرکز ناحیه سوم که نزدیک به قسمت خروجی گاز آرگون در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس و زیرلایه Si/SiO_2 با ضخامت اکسیدی حدود ۱۵۰ نانومتر در قسمت بالای پودر WO_3 با فاصله ۲ میلیمتر قرار گرفتند. پودر گوگرد به مقدار تقریباً ۲ گرم در مرکز ناحیه اول در دمای ۲۲۰ درجه سلسیوس قرار داده‌شد. در هنگام رشد از گاز آرگون به‌عنوان گاز حامل با جریان ۱۱۴ سانتیمتر مکعب بر دقیقه استفاده شد. کوره با شیب دمایی ثابت در مدت ۳۰ دقیقه به دماهای مورد نظر رسید و یک ساعت در این دماها پایدار و ثابت باقی ماند.

جهت بررسی اثر بازپخت بر روی خواص نوری و ساختاری لایه‌های رشد یافته در محیط‌های مختلف، نمونه‌های رشد یافته در بوت‌های در مرکز کوره تک‌ناحیه‌ای قرار داده شد و سپس توسط گازهای مختلف Ar/H_2 ، $\text{Ar/NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ و O_2 در جریان‌های به ترتیب ۱۰۰، ۱۰۰/۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ سانتیمتر مکعب بر دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس تحت عملیات

نوری عالی، امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها جهت توسعه فناوری‌ها بر پایه مواد دو بعدی هستند [۵-۳]. یکی از ویژگی‌های قابل توجه اعضای گروه TMDC، تبدیل‌گذار الکترونی غیرمستقیم از نوار ظرفیت به رسانش به گذار مستقیم با کاهش ضخامت ماده از چندلایه به تک‌لایه می‌باشد. این تغییر خواص نوری ناشی از برهم‌کنش لایه‌های مجاور است [۶].

مواد TMDC دارای اکسایتون‌های بسیار پایدار با انرژی در بازه ۱ - ۰/۵ الکترون‌ولت برای تک‌لایه‌ها در دمای اتاق هستند که باعث برگزیده شدن آن‌ها برای بسیاری از کاربردها شده است. در ساختارهای تک‌لایه، جفت الکترون-حفره و اکسیتون‌ها در لایه بسیار محدود و نسبت به محیط نور بسیار حساس هستند. خاصیت جالب دیگر جذب نور در تک‌لایه از برخی مواد TMDC است که می‌تواند به ضریب جذب بیشتر از ۱۰٪ اشاره نمود [۹-۷].

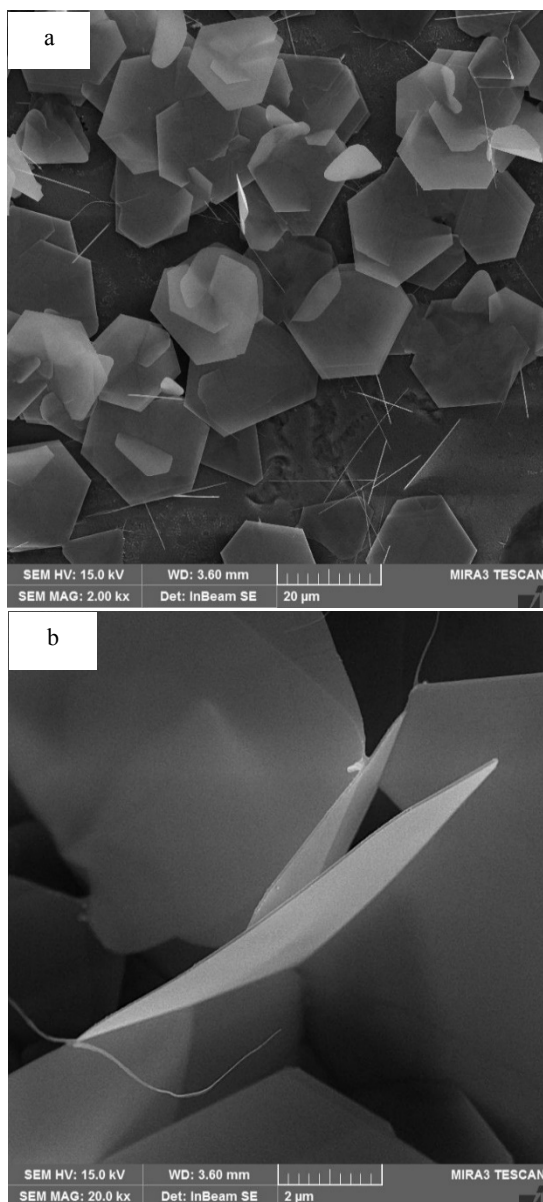
WS_2 یکی از دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه است که در مقایسه با سایر TMDC ها، دارای خواص اپتوالکترونیکی قابل توجهی هستند که از این میان می‌توان به تحرک الکترونی نسبتاً بالا، انرژی اکسایتونی بزرگ، شکاف نوری وابسته به لایه، شکاف قوی اسپین-دره و خواص نورتایی^۱ (PL) قوی، اشاره نمود. در نتیجه این ویژگی‌ها، این ماده می‌تواند نامزد مناسبی برای طیف گسترده‌ای از کاربردها در ترانزیستورها، دیودها، دستگاه‌های تابش نوری (LED) و بسیاری موارد دیگر باشد [۱۵-۱۰]. از دیگر کاربردهای WS_2 می‌توان به کاربردهای آنها در ساخت ترانزیستورهای اثر میدانی، سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای نوری اشاره کرد. این خواص منحصر به فرد در مقایسه با سایر TMDC ها را می‌توان به چگالی و تحرک حامل بالا در این مواد مرتبط دانست [۱۶].

به منظور سنتز این مواد، روش‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته است که در میان آن‌ها، روش تولید رسوب بخار شیمیایی گرمایی^۲ (TCVD) بیشترین کاربرد را برای تولید TMDC ها با کیفیت بالا و مساحت وسیع رشد، داشته است. لایه‌های تولید شده بوسیله این روش دارای خواص کم‌نظیری در حوزه‌های الکترونیک و اپتوالکترونیک هستند.

عوامل مختلفی در فرآیند واکنش شیمیایی رشد لایه‌ها، که مراحل رشد آن در زیر آمده است، مؤثر می‌باشند که از آن

² Thermal Chemical Vapor Deposition

¹ Photoluminescence



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به لایه‌های نازک سنتز شده دی‌سولفید تنگستن در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس در دو بزرگ‌نمایی: (a) ۲۰ و (b) ۲ میکرومتر

همانگونه که از شکل ۲ مشخص است با توجه به رابطه براگ، فاصله صفحات برای تمام محیط‌ها به جز محیط O_2 با توجه به افزایش زاویه پراش مطابق رابطه براگ (رابطه ۱)، کاهش یافته است که می‌تواند به کاهش ناخالصی اکسیژن در ساختار نانوصفحات WS_2 وابسته باشد. البته نکته جالب توجه عدم تغییر شدت قله (۰۰۲) در محیط Ar/H_2 در مقایسه با سایر محیط‌های می‌باشد که نشان‌دهنده بهبود ساختاری لایه‌ها در حضور هیدروژن می‌باشد.

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

(معادله ۱)

حرارتی قرار گرفتند. کوره با نرخ افزایش دمای مشخص در مدت ۱۵ دقیقه به دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس رسید و در این دما به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد. در محیط ترکیب آمونیاک/آب، آمونیاک به روش حباب توسط گاز آرگون با جریان ۱۰۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه از داخل مایع آمونیاک/آب عبور داده شده و سرانجام در محیط کوره انتشار داده می‌شود. در ترکیب آرگون/هیدروژن، قبل از رسیدن کوره به دمای پایدار، گاز آرگون با جریان ۱۰۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه در کوره جریان داشت اما با رسیدن به دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس، گاز هیدروژن نیز با جریان ۵۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه به جریان ورودی اضافه شد.

در انتها، لایه‌های سنتز شده قبل و بعد از عملیات حرارتی در محیط‌های مختلف به وسیله آزمون‌های مشخصه‌یابی شامل پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و طیف سنجی فرابنفش- مرئی مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

جهت بررسی مورفولوژی و شکل نانوصفحات سولفید تنگستن به دست آمده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۱، تصاویر وابسته به این نانوصفحات را نمایش می‌دهد. تصاویر مربوط به نانوساختارهای دی‌سولفید تنگستن که به شکل مثلث، شش ضلعی و اشکال دیگری که از روی هم افتادن مثلث‌ها به دست می‌آیند، مشاهده شدند.

۳-۲- بررسی و تحلیل پراش پرتو ایکس

نتایج حاصل از طیف های پراش پرتو X از نمونه‌های رشدیافته و پخت شده در محیط‌های مختلف، در شکل ۲ و ۳ آورده شده است.

در شکل ۲ قله اصلی پراش پرتو ایکس از لایه‌های WS_2 در $14/46^\circ$ وابسته به صفحه (۰۰۲) قبل و بعد از عملیات حرارتی در محیط های مختلف Ar/H_2 ، NH_3/H_2O ، O_2 و Ar نشان داده شده است.

بنابراین جهت بررسی بیشتر لایه‌های تولید شده، زوایای بزرگتر پراش از ۱۵ تا ۵۰ درجه با توجه به شکل ۳ مورد تحلیل قرار گرفت. با توجه به شکل ۳، در همه نمودارها به جز نمودار مربوط به لایه پخت شده در محیط Ar/H₂، شدت قله‌ها مربوط به WS₂ در مقایسه با قله زیر لایه Si/SiO₂ کاهش یافته است، البته این تغییرات برای نمونه‌های پخت شده در محیط‌های NH₃/H₂O و O₂ علاوه بر کاهش قله صفحه (۰۰۲)، به ترتیب شامل ظهور قله‌های دیگر وابسته به فلز تنگستن و WO₃ نیز می‌باشد.

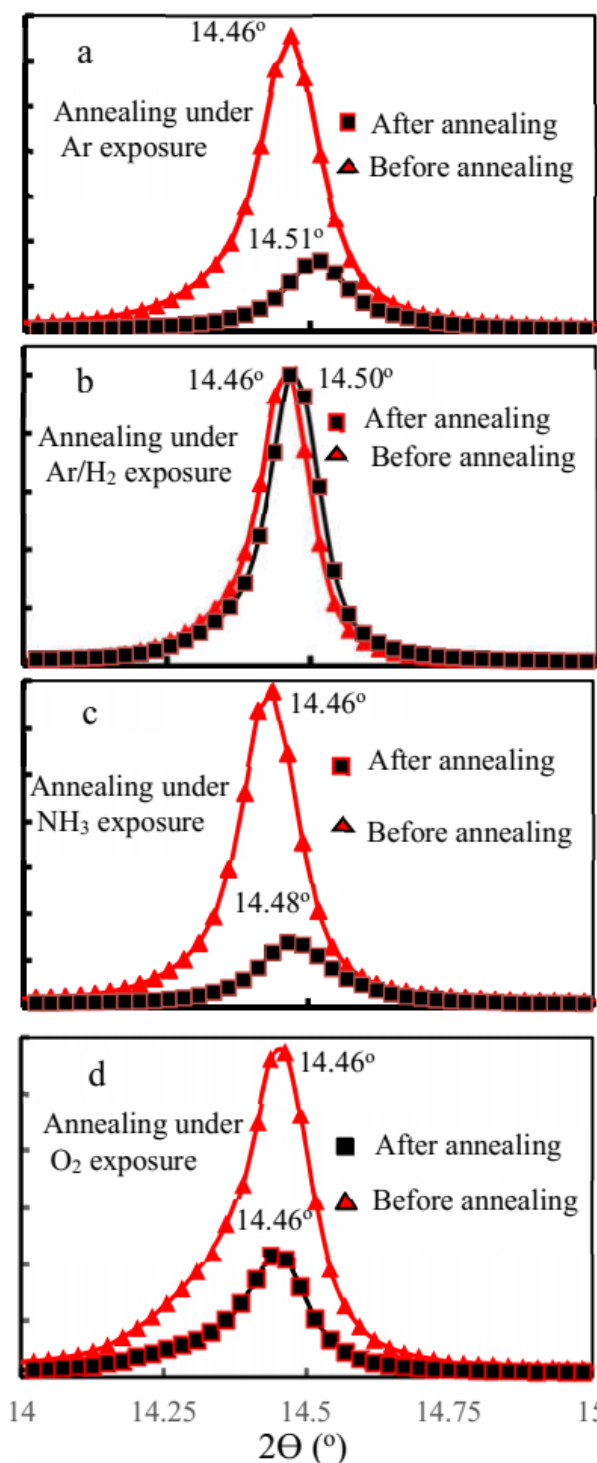
بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، محیط‌های Ar و Ar/H₂ برای پخت نمونه‌ها انتخاب گردیدند.

۳-۳- آزمون رامان

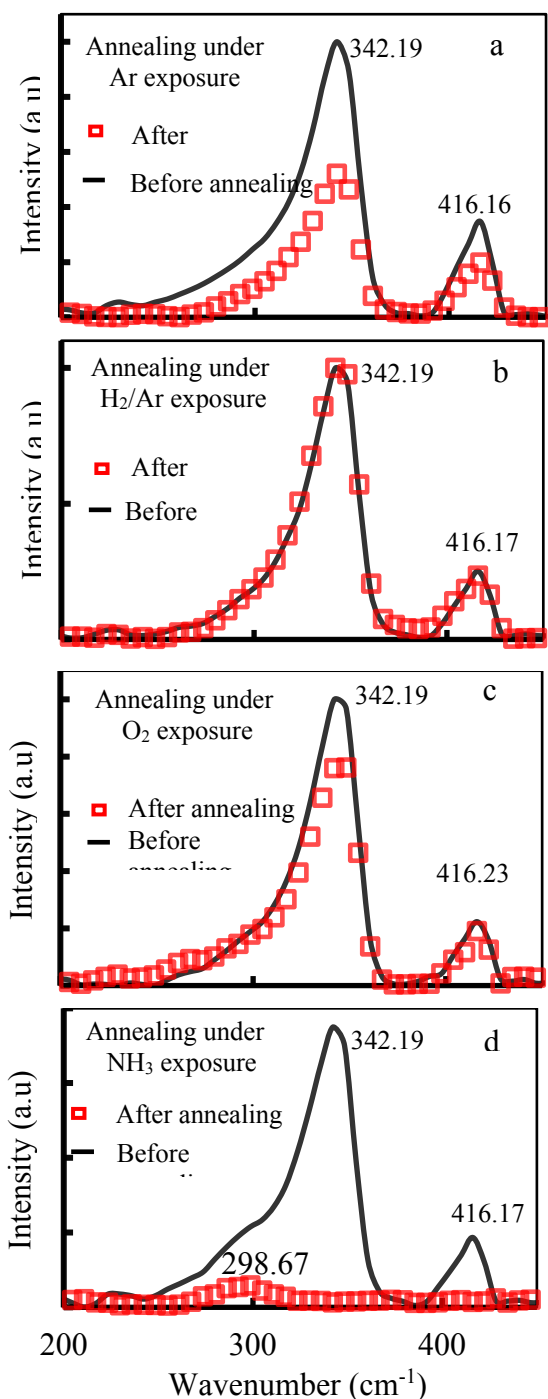
طیف رامان دی کالکوزنیدهای فلزات واسطه شامل دو قله غالب و مجزا است که شامل حالت A_{1g} (در حدود cm⁻¹ ۴۱۶)، خارج از صفحه MX₂، که اتمهای X، بالا و پایین اتم فلزی خارج از صفحه در جهات مخالف حرکت می‌کنند، درحالی که M ثابت است و حالت E_{2g}¹ داخل صفحه (در حدود cm⁻¹ ۳۴۲)، که اتمهای X و M داخل صفحه در جهات مخالف حرکت می‌کنند. با کاهش ضخامت لایه، بسامد حالت A_{1g} کاهش و بسامد حالت E_{2g}¹ افزایش می‌یابد. انتقال موقعیت مکانی این قله‌ها سبب تعیین ضخامت لایه‌ها به کمک طیف سنجی رامان می‌شود. همچنین با افزایش اندازه بلوری، شدت قله‌های رامان نیز افزایش می‌یابد.

در شکل ۴، نمودارهای طیف‌های رامان مربوط به نمونه‌های رشد داده شده در کوره سه ناحیه‌ای با دماهای ۲۲۰ درجه سلیسیوس برای ناحیه پودر گوگرد و ۱۱۰۰ درجه سلیسیوس برای ناحیه پودر اکسید تنگستن با جریان ۱۱۴ سانتیمتر مکعب بر دقیقه گاز آرگون رشد داده شده‌اند و سپس در محیط‌های مختلف گازهای متفاوت آنیل شدند را نشان می‌دهد. نتایج تأیید می‌کنند که تغییر در خواص ارتعاشی نمونه بعد از عملیات حرارتی در محیط Ar/H₂ به هیچ عنوان رخ نداده است، لذا این محیط جهت پخت در مقایسه با آرگون مناسب خواهد بود. در این نمودارها حالت‌های فونونی مرتبه اول در مرکز منطقه شبکه معکوس (بریلوئن)، همچنین اختلاف بسامد این دو قله مشخص شده است. اختلاف قله‌های اول و

بصورت معمول، مواد توده یا بالک قله‌های زیادی به دلیل بازتاب صفحات شبکه‌ای از خود نشان می‌دهند اما در نانو صفحات WS₂ شامل تک یا چندلایه فقط قله (۰۰۲) مربوط به WS₂ به وضوح قابل مشاهده است و بقیه صفحات شدت کمتری دارند یا حذف شده‌اند.



شکل ۲. مقایسه نمودارهای پراش اشعه ایکس رشدیافته و بازپخت در محیط‌های مختلف: Ar (a)، Ar/H₂ (b)، NH₃/H₂O (c) و O₂ (d) برای قله در صفحه (۰۰۲) از نانو صفحات سولفید تنگستن

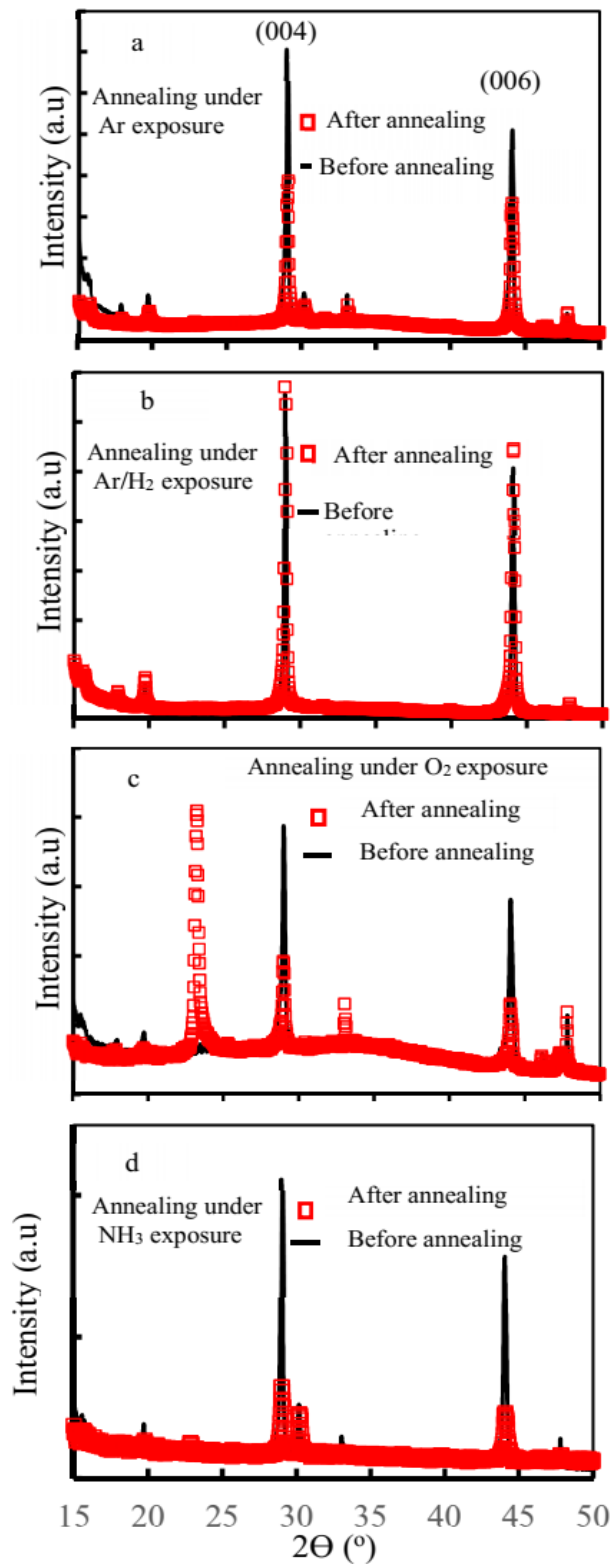


شکل ۴. نمودارهای طیف رامان رشد یافته و بازپخت شده در محیط‌های مختلف: Ar (a)، Ar/H₂ (b)، O₂ (c) و NH₃/H₂O (d)

در نمونه پخت شده در محیط اکسیژن تغییر بسامد حالت مشاهده شده است که اختلاف دو قله ابتدایی قبل و بعد از عملیات پخت (E_{2g}^1)، 8 cm^{-1} شده است که با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس می‌تواند به دلیل تغییر ساختار نمونه به دلیل ایجاد ساختارها شامل اکسیژن می‌باشد.

در نمونه پخت شده در محیط آمونیاک هر دو فونون E_{2g}^1 و A_{1g} ناپدید شده اند که نمایش دهنده تغییر کامل ساختار WS_2

دوم حالت‌های فونونی قبل و بعد از پخت در نمونه‌های پخت‌شده در محیط‌های Ar و Ar/H₂ برابر 74 cm^{-1} است که ثابت می‌ماند.



شکل ۳. مقایسه نمودارهای پراش اشعه ایکس رشد یافته و بازپخت در محیط‌های مختلف: Ar (a)، Ar/H₂ (b)، NH₃/H₂O (c) و O₂ (d) برای زاویه پراش از ۱۵ تا ۵۰ درجه از نانو صفحات سولفید تنگستن

محیط آرگون/هیدروژن است که بهبود ساختار لایه‌ای WS_2 را بیان می‌کند و سامانه به سمت تک‌لایه بیشتر پیش رفته است. در تمامی محیط‌ها جز اکسیژن، فاصله صفحات کاهش یافته است که می‌تواند بیانگر کاهش ناخالصی اکسیژن در ساختار لایه WS_2 باشد. طیف سنجی رامان نیز نتایج پراش پرتو ایکس را تأیید می‌کند. با توجه به طیف سنجی فرابنفش، گاف نواری بعد از بازپخت در محیط آرگون/هیدروژن افزایش یافته است که نشان‌دهنده بهبود ساختار لایه‌های سولفید تنگستن تحت عملیات حرارتی است که این نتیجه بطور آشکار نتایج آزمون پراش اشعه ایکس را تأیید می‌کند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) دارند.

مراجع

- Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., Kis, A., "2D transition metal dichalcogenides", *Nature Reviews Materials*, Vol. 2, No. 8, (2017), 17033. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>
- Dong, R., Kuljanishvili, I., "Review article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 35, No. 3, (2017), 030803. <https://doi.org/10.1116/1.4982736>
- Liu, B., Abbas, A., Zhou, C., "Two-Dimensional semiconductors: From materials preparation to electronic applications" *Advanced Electronic Materials*, Vol. 3, No. 7, (2017), 1700045. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700045>
- Schaibley, J. R., Yu, H., Clark, G., Rivera, P., Ross, J. S., Seyler, K. L., Yao, W., Xu, X., "Valleytronics in 2d materials", *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, No. 1, (2016), 16055. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>
- Kavinttheran, T., Reduan, S. A., Tiu, Z. C., Ahmad, H., "Application of two-dimensional materials in fiber laser systems", *Nano-Optics*, Elsevier, (2020), 227-264. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818392-2.00009-3>
- Timothy, C., Berkelbach, M., Hybertsen, S., David, R., Reichman, R., "Theory of neutral and charge excitons in monolayer transition metal dichalcogenides", *Physical Review B*, Vol. 88, No. 4, (2013), 045318. <https://doi.org/10.1103/physrevb.88.045318>
- Krasnok, A., Lepeshov, S., Al' u, A., "Nanophotonics with 2d transition metal dichalcogenides", *Optics Express*, Vol. 26, No. 12, (2018), 15972-15994. <https://doi.org/10.1364/oe.26.015972>
- Schneider, C., Glazov, M. M., Korn, T., Hofling, S., Urbaszek, B., "Two-Dimensional semiconductors in the regime of strong light-matter coupling", *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, (2018), 2695. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04866-6>
- Zhang, W., Huang, H., Zhang, W., Li, Y., "Two-Dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility", *Nano Research*, Vol. 7, (2014), 1731-1737. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0532-x>
- Ye, Z., Cao, T., O'brien, K., Zhu, H., Yin, X., Wang, Y., Louie, S. G., Zhang, X., "Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide", *Nature*, Vol. 513, (2014), 214-218. <https://doi.org/10.1038/nature13734>

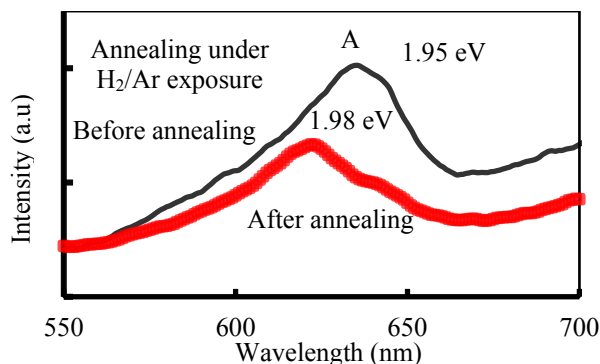
تحت عملیات حرارتی می‌باشد. این نتایج هماهنگی خوبی را با نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان می‌دهند.

۳-۴- آزمون طیف‌سنجی فرابنفش

طیف‌های جذب فرابنفش-مرئی لایه‌های نازک سنتز شده و آنیل شده در محیط گازی Ar/H_2 ، در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند. قله‌های A مشخص شده در لبه جذب ماده را نشان می‌دهد و با استفاده از طول موج این قله با توجه به معادله ۲، می‌توان گاف نواری ماده را مشخص کرد، که نشان دهنده حداقل انرژی لازم برای جذب فوتون‌ها توسط ماده می‌باشد.

$$E \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda \text{ (nm)}} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{(معادله ۲)}$$

گاف نواری برای لایه‌ها قبل و بعد فرآیند پخت در محیط گازی Ar/H_2 ، به ترتیب ۱/۹۵ و ۱/۹۸ الکترون‌ولت می‌باشد که نشان‌دهنده بهبود ساختاری لایه تحت عملیات حرارتی می‌باشد.



شکل ۵. طیف جذب فرابنفش-مرئی نمونه WS_2 رشد یافته و بازپخت شده در محیط Ar/H_2

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، بعد از رشد نانو ساختارهای دو بعدی WS_2 ، این نانو ساختارها در محیط‌های مختلف (آمونیاک/آب، آرگون/هیدروژن، آرگون و اکسیژن) بازپخت شدند. مشخصه‌یابی نمونه‌ها قبل و بعد از آنیل با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف سنجی جذب فرابنفش-مرئی و طیف سنجی رامان، نشان دهنده تأثیر مثبت محیط آرگون/هیدروژن بر روی بهبود خواص بلوری و نوری لایه‌های سنتز شده است. طیف سنجی پراش پرتو ایکس نشانگر عدم تغییر شدت قله در

- devices using 2d materials grown by chemical vapor deposition", *ACS Nano*, Vol. 13, No. 4, 4530-4537. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00211>
16. Min, W., Xiao, Y., Zeng, Y., Zhou, Y., Zeng, X., Zhang, L., Liao, W., "Synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides for electronics and optoelectronics", *InfoMat*, Vol. 3, No. 4, (2021), 362-396. <https://doi.org/10.1002/inf2.12161>
 17. Noori, A., Eshraghi, M. J., SadatKazemi, A., "Effect of temperature on low pressure chemical vapor deposition of graphene", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 8, No. 1, (2022), 36-43. <https://doi.org/10.30501/acp.2022.343786.1090>
 18. Raadi, Z., Rahimi, A. H., Ghanbari, H., Sarpoolaky, H., "2D materials; Introduction, classifications, properties, and applications", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 37-75. <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260205.1145>
 11. Zhu, Z. U., Cheng, Y. C., Schwingenschlöggl, U., "Vacancy induced half-metallicity in half-Heusler semiconductors", *Physical Review, B*, Vol. 84, (2011), 113201. <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.113201>
 12. Zhao, W., Ghorannevis, Z., Chu, L., Toh, M., Kloc, C., Tan, P. H., Eda, G., "Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂", *ACS Nano*, Vol. 7, (2013), 791. <https://doi.org/10.1021/nn305275h>
 13. Kumar, J., Kuroda, M. A., Bellus, M. Z., Han, S. J., Chiu, H. Y., "Full-range electrical characteristics of WS₂ transistors", *App. Phys. Lett.*, Vol. 106, (2015), 123508. <https://doi.org/10.1063/1.4916403>
 14. Fan, Y., Zhou, Y., Wang, X., Tan, H., Rong, Y., Warner, J. H., "Photoinduced schottky barrier lowering in 2D monolayer WS₂ photodetectors", *Adv. Opt. Mater.*, Vol. 4, No. 10, 1573-1581. <https://doi.org/10.1002/adom.201600221>
 15. Sheng, Y., Chen, T., Lu, Y., Chang, R. J., Sinha, S., Warner, J. H., "High-performance WS₂ monolayer light-emitting tunneling