

بررسی خواص ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی لایه‌های نازک نیمرسانای ترکیبی WO_3/WS_2

روح الله سلامتی زاده، مهدی عادل‌ی فرد، سید احمد کتابی

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

لایه‌های نازک ترکیبی اکسید تنگستن / سولفید تنگستن (WO_3/WS_2) بر روی زیرلایه‌ی شیشه با استفاده از روش شیمیایی افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی و عملیات حرارتی در حضور گازهای آرگون و سولفید هیدروژن تهیه شدند. خواص ساختاری، ریخت شناسی سطح و اپتیکی لایه‌ها با استفاده از الگوی پراش اشعه‌ی X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی ($FESEM$) و طیف‌سنج $UV-Vis$ مورد بررسی قرار گرفتند. لایه‌های نازک (WO_3/WS_2) دارای فازهای اکسیدی مونوکلینیک و سولفیدی هگزاگونال و سطحی تقریباً یکنواخت هستند. ضریب جذب لایه‌ها در ناحیه‌ی مرئی از مرتبه‌ی 10^4 cm^{-1} می‌باشد و گاف نواری مستقیم فازهای اکسیدی و سولفیدی به ترتیب در حدود 3.22 eV و 2.49 eV محاسبه شدند.

کلید واژه - اکسید تنگستن، سولفید تنگستن، خواص ساختاری، خواص اپتیکی

Investigation on structural, morphological and optical properties of WO_3/WS_2 compound semiconductor thin films

Roohallah Salamatizadeh, Mehdi Adelifard, Seyed Ahmad Ketabi

Department of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract

WO_3/WS_2 compound thin films were prepared on glass substrate using chemical spray pyrolysis and annealing process in the Argon and H_2S atmosphere. Structural, morphological and optical properties of the layers were investigated by X-ray diffractometer (XRD), field effect scanning electron microscopy (FESEM) and UV-Vis spectrophotometer. WO_3/WS_2 thin films have monoclinic oxide and hexagonal sulfide phases and approximately homogeneous surface. Absorption coefficient of the layers in the visible region are of order 10^4 cm^{-1} and direct band gap of oxide and sulfide phases were calculated about 3.22 and 2.49 eV, respectively.

Keywords: tungsten oxide, tungsten sulfide, structural properties, optical properties

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

در میان ترکیبات اکسیدی توجه فراوانی به نیمرسانای WO_3 وجود دارد که کاربردهای وسیعی در ساخت کاتالیزورها، قطعات الکتروکرومیک و فتوکرومیک و حسگرهای گازی دارد. اکسید تنگستن یک نیمرسانای نوع n دارای گاف نواری مستقیم در حدود $3/4 eV$ و گاف نواری غیر مستقیم در حدود $2/8 eV$ می‌باشد [۲۰۱]. تاکنون روش‌های مختلفی از قبیل افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی، کندوپاش، سل‌ژل، بیم الکترونی و تبخیر حرارتی برای تهیه‌ی لایه‌های نازک اکسید تنگستن مورد استفاده قرار گرفته است [۳].

سولفید تنگستن نیز یکی از مواد شناخته شده در دنیای علم می‌باشد که در گروه ترکیبات کالکوژنی قرار می‌گیرد. این ماده ساختاری لایه‌ای دارد و لایه‌ها توسط نیروهای ضعیف و اندروالسی به یکدیگر متصل شده‌اند. این نیمرسانا دارای گاف نواری مستقیم در حدود $2/1 eV$ و گاف نواری غیر مستقیم در حدود $1/3 eV$ می‌باشد [۴]. ضریب اصطکاک پایین این ماده و روانسازی مطلوب آن با قابلیت استفاده در دماها و فشارهای بالا سبب کاربردهای فراوان این ماده در صنعت شده است. تاکنون از روش‌های مختلفی از قبیل کندوپاش، CVD، گوگرد دهی اکسید تنگستن و الکتروشیمیایی برای تهیه‌ی لایه‌های نازک سولفید تنگستن استفاده شده است [۵].

بر اساس اطلاعات ما تاکنون گزارشی در مورد تهیه‌ی لایه‌های نازک سولفید تنگستن با استفاده از روش افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی ارائه نشده است. همچنین گزارشات بسیار کمی در مورد لایه‌های نازک نانوساختاری اکسید-تنگستن / سولفید تنگستن وجود دارد [۵]. در این تحقیق به تهیه‌ی لایه‌های نازک نانوساختاری اکسید-تنگستن / سولفید تنگستن با استفاده از روش شیمیایی افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی و عملیات حرارتی در حضور گازهای آرگون و سولفید هیدروژن و بررسی خواص ساختاری، ریخت شناسی سطح و اپتیکی آن‌ها پرداخته شده است.

۲- جزئیات مراحل آزمایشگاهی

لایه‌های نازک اکسید-تنگستن / سولفید تنگستن (WO_3/WS_2) بر روی زیرلایه‌ی شیشه با استفاده از روش

افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی و عملیات حرارتی در حضور گازهای آرگون و سولفید هیدروژن تهیه شدند. برای تهیه‌ی محلول، ابتدا $0/04 M$ کلرید تنگستن (WCl_6) به آرامی در $10 ml$ هیدرازین حل شد. سپس $90 ml$ آب دوبار تقطیر شده به محلول اضافه شد و محلول در دمای $50^\circ C$ بر روی گرم‌کن قرار گرفت. در نهایت برای تهیه‌ی محلول با نسبت مولی $S/W=6$ مقداری تیوره (CH_4N_2S) با غلظت $0/24 M$ به محلول فوق اضافه گردید. مراحل تهیه‌ی محلول اولیه برای نسبت مولی $S/W=12$ نیز تکرار شد. پارامترهای مهم برای فرآیند افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی از قبیل دمای زیرلایه، حجم محلول، آهنگ و ارتفاع نازل افشانه به ترتیب روی $400^\circ C$ ، $100 ml$ ، $12 ml/min$ و $30 cm$ تنظیم شدند. در نهایت عملیات حرارتی در دمای $400^\circ C$ و در حضور گازهای آرگون و سولفید هیدروژن، به مدت یک ساعت صورت گرفت. نمونه‌ها در دو نسبت مولی $S/W=6$ و $S/W=12$ به ترتیب WOS-6 و WOS-12 نامگذاری شدند.

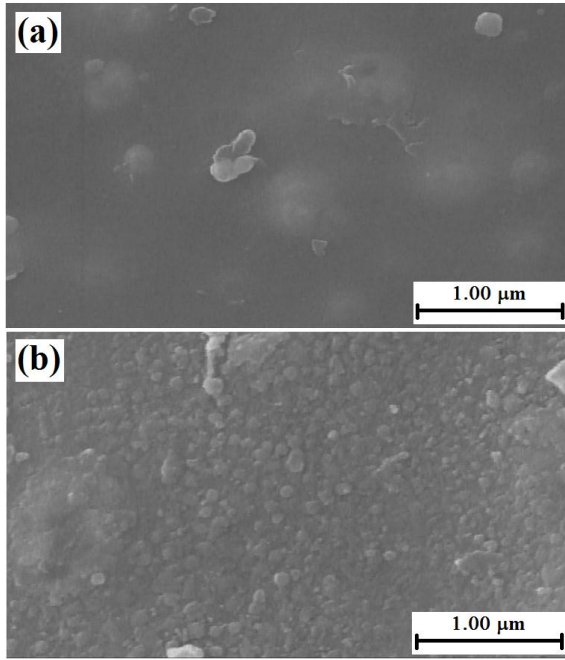
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص ساختاری

شکل ۱ طیف XRD لایه‌های نازک تهیه شده در نسبت‌های مولی مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود نمونه‌ها دارای فازهای ترکیبی اکسید و سولفید تنگستن هستند. فاز اکسید تنگستن (JCPDS87-2375) دارای ساختار مونوکلینیک و فاز سولفید تنگستن (JCPDS08-0237) دارای ساختار هگزاگونال می‌باشد. اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه شده‌اند:

$$D = k\lambda / (\delta w \cos\theta) \quad (1)$$

که در آن λ طول موج اشعه‌ی X ، δw پهنای قله‌ها در نصف بیشینه، θ زاویه‌ی براگ و k یک ثابت است. در جدول ۱ داده‌های مربوط به اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده برای قله‌های ترجیحی اکسیدی و سولفیدی نمونه‌ها آورده شده است.



شکل ۲: تصاویر FESEM لایه‌های نازک (WO₃/WS₂) a) WOS-6. b) WOS-12

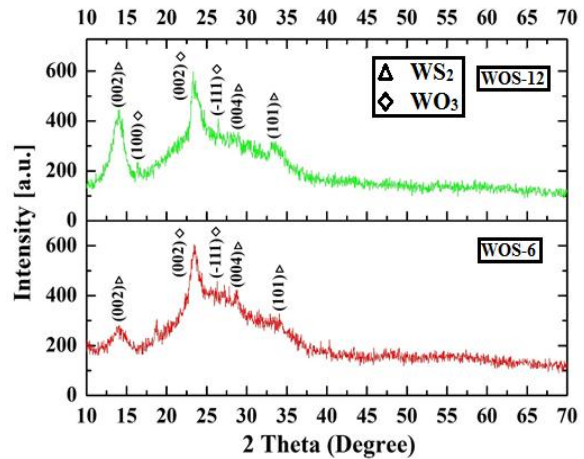
به تنگستن افزایش یافته که این امر با بزرگتر شدن ابعاد دانه‌ها در نمونه‌ی WOS-12 متناظر است. بزرگی ابعاد دانه‌ها در نمونه می‌تواند به اثر کاهش پراکندگی فوتونها به دلیل نظم بلوری بهتر لایه‌ها نسبت داده شود و از اینرو موجب افزایش میزان عبور نور در لایه می‌شود. همچنین شکل ۳- (ب) نمودار مربوط به طیف جذبی لایه‌ها را نشان می‌دهد. ضریب جذب محاسبه شده برای لایه‌ها با استفاده از رابطه‌ی (۲) در ناحیه‌ی مرئی از مرتبه‌ی ۱۰^۴ cm⁻¹ می‌باشد. از طرفی همانگونه که در شکل ۳- (الف) و (ب) ملاحظه می‌شود طیف‌های جذب و عبور لایه‌ها دارای دو شانه می‌باشند که این امر دو فازی بودن لایه‌ها را نشان می‌دهد. این مطلب با گزارش ارائه شده در مورد لایه‌های نازک WO₃/WS₂ در توافق است [۵].

$$\alpha = 1/t (\ln T) \quad (2)$$

در رابطه‌ی (۲)، α ضریب جذب اپتیکی، T میزان عبور و ضخامت لایه می‌باشد.

برای محاسبه‌ی گاف نواری مستقیم لایه‌ها از رابطه‌ی زیر استفاده شده است:

$$(ah\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (3)$$



شکل ۱: طیف XRD لایه‌های نازک (WO₃/WS₂) تهیه شده در نسبت‌های مولی مختلف گوگرد به تنگستن

جدول ۱: اندازه‌ی بلورک‌ها برای قله‌های ترجیحی اکسیدی و سولفیدی لایه‌های نازک (WO₃/WS₂)

sample	hkl	Crystallite size (nm)	Identification with (hkl) value
WOS-6	002	33.35	Hexagonal-WS ₂
	002	50.69	Monoclinic-WO ₃
WOS-12	002	33.34	Hexagonal-WS ₂
	002	67.57	Monoclinic-WO ₃

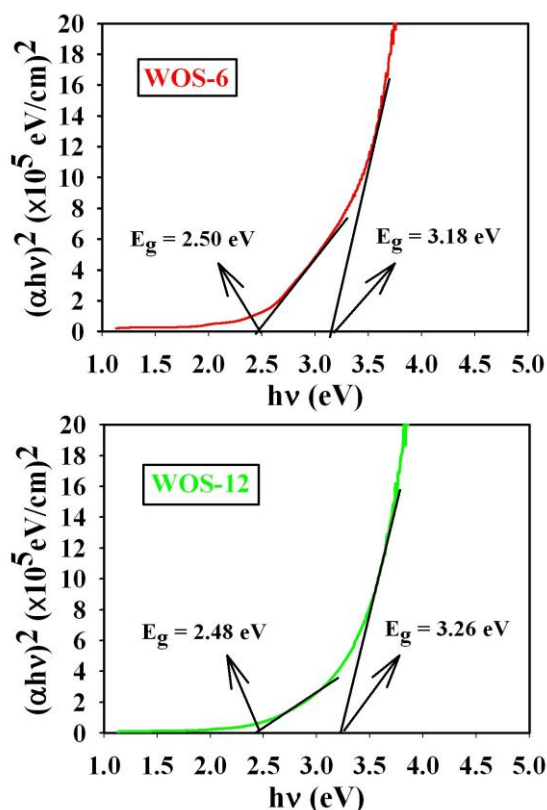
۳-۲- بررسی ریخت شناسی سطح

به منظور بررسی ریخت شناسی سطح لایه‌های نازک WO₃/WS₂ تصاویر FESEM آن‌ها که در شکل ۲ نشان داده شده است، مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به این تصاویر ملاحظه می‌شود که نمونه‌ها دارای سطحی تقریباً یکنواخت هستند و با افزایش نسبت مولی گوگرد به تنگستن در نمونه‌ی WOS-12 سطح لایه از دانه‌هایی تقریباً مکعبی شکل پوشیده شده است.

۳-۳- مطالعه‌ی خواص اپتیکی

شکل ۳- (الف) نمودار مربوط به طیف عبور لایه‌های نازک WOS-6 و WOS-12 را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار میزان عبور نمونه‌ها با افزایش نسبت مولی گوگرد

گرفت. نتایج حاکی از تشکیل ساختار دوفازی WO_3/WS_2

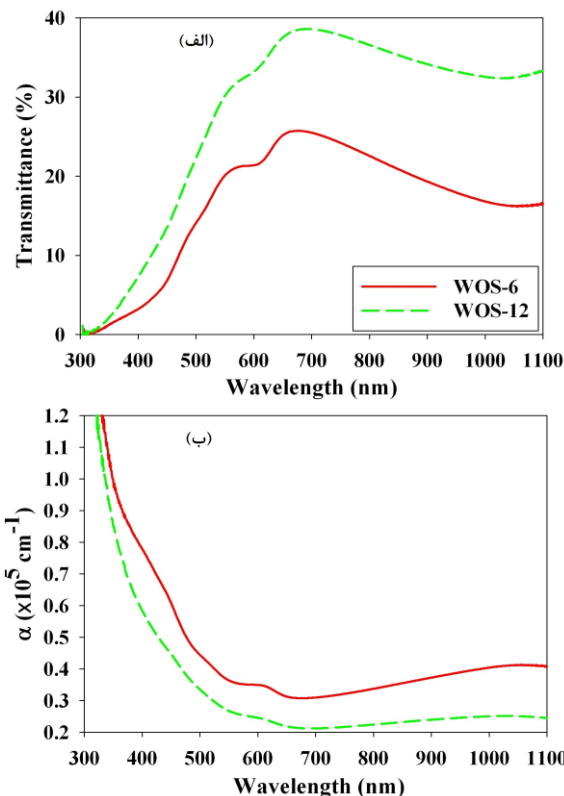


شکل ۴: گراف نواری لایه‌های نازک WO_3/WS_2

در نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد. با افزایش نسبت مولی گوگرد به تنگستن نه تنها بهبودی در ریخت شناسی سطح نمونه‌ها دیده می‌شود، بلکه میزان عبور نور نیز افزایش می‌یابد. همچنین مطالعات اپتیکی بیانگر دو مقدار گاف نواری در حدود 2.5 eV و 3.2 eV به ترتیب مربوط به فازهای WO_3 و WS_2 می‌باشد.

مراجع

- [1] Y. Peng, G. Liu, L. Yin and H. Cheng, "Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO_3 for solar energy conversion", *Materials Chemistry*, Vol.22, pp.6746, 2012.
- [2] P. González-Borrero, F. Sato, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento et al, "Optical band-gap determination of nanostructured WO_3 film", *Applied Physics Letters*, Vol.96, pp. 061909, 2010.
- [3] K.J. Patel, C.J. Panchal, V.A. Kheraj and M.S. Desai, "Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO_3) thin films", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 114, pp.475, 2009.
- [4] Q. Hua Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides", *Nature Nanotechnology*, Vol.7, pp.702-703, 2012.
- [5] S. Janaa, P. Berab, B. Chakraborty, B. Chandra Mitrad and A. Mondal, "Impact of annealing on the electrodeposited WS_2 thin films: Enhanced photo degradation of coupled semiconductor", *Applied Surface Science*, Vol.317, pp.154-159, 2014.



شکل ۳: طیف‌های الف) عبور و ب) جذب لایه‌های نازک WO_3/WS_2

که در آن α ضریب جذب، E_g انرژی گاف نواری و A ثابت می‌باشد. با رسم نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv و برون‌یابی از بخش خطی آن در انرژی‌های بالا، مطابق با طیف‌های عبور و جذب نمونه‌ها که دارای دو لبه‌ی جذبی در محدوده‌ی طول موج‌های 550 nm - 680 nm می‌باشند، می‌توان گاف نواری را محاسبه کرد. همانگونه که در شکل ۴ مشخص است، مقادیر گاف نواری مستقیم برای فاز اکسیدی (WO_3) نمونه‌های WOS-6 و WOS-12 به ترتیب 3.18 eV و 3.26 eV و برای فاز سولفیدی برابر با 2.48 eV و 2.50 eV محاسبه شده‌اند که با گزارشات ارائه شده در این زمینه در توافق است [۳ و ۴]. در واقع با افزایش نسبت مولی گوگرد به تنگستن گاف نواری قسمت اکسیدی افزایش و گاف نواری قسمت سولفیدی کاهش یافته است که این امر می‌تواند متأثر از ساختار بلوری نمونه‌ها باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق تأثیر عملیات حرارتی و نسبت مولی گوگرد به تنگستن بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک تهیه شده به روش افشانه‌ی تجزیه‌ی حرارتی مورد مطالعه قرار