



# مهندسی کنترل شده ساختار و گاف نواری در نانوساختارهای سولفید تنگستن از طریق پلاسما

مجتبی زلفی<sup>۱</sup>، سیده زهرا مرتضوی<sup>۲</sup>، علی ریحانی<sup>۳</sup>، پرویز پروین<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)،

قزوین، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه فیزیک، دانشکده فیزیک و مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر،

تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)،

قزوین، ایران

<sup>۴</sup> استاد گروه فیزیک، دانشکده فیزیک و مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر،

تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، نانوساختارهای دوبعدی سولفید تنگستن ( $WS_2$ ) به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی گرمایی (TCVD) در دمای  $1100^\circ C$ ، با گاز حامل آرگون به شار حجمی استاندارد  $150\text{ sccm}$ ، بر روی زیرلایه‌های سیلیکونی در یک کوره سه ناحیه‌ای و طی  $60$  دقیقه رشد داده شدند. نمونه‌های حاصل به مدت  $10$  دقیقه در معرض پلاسما با توان  $70$  وات و شارش آرگون به میزان  $5\text{ sccm}$  قرار گرفتند. هدف این مطالعه، بررسی اثر پلاسما بر ساختار بلوری و خواص نوری سولفید تنگستن است. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که قله شاخص  $(002)$  در زاویه  $14$  درجه پس از پلاسما شدت بیشتری یافت که بیانگر بهبود جهت‌گیری و آرایش لایه‌ها و کاهش فازهای ثانویه است. طیف‌سنجی رامان، کاهش شدت پیک  $E_{2g}$  در  $342\text{ cm}^{-1}$  و افزایش نسبت  $I(A_{1g})/I(E_{2g})$  را نشان داد که تأییدی بر کاهش تعداد لایه‌ها است. در طیف‌سنجی جذب فرابنفش-مرئی (UV-Vis) نیز جابه‌جایی قله اکسایشی  $A$  از  $630$  به  $624$  نانومتر مشاهده شد که نشان‌دهنده افزایش گاف نواری و کاهش ضخامت لایه‌ها می‌باشد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که پلاسما روشی مؤثر برای مهندسی لایه‌ها و بهینه‌سازی خواص سولفید تنگستن در کاربردهای نوری و الکترونیکی است.

**کلمات کلیدی:** نانوساختارهای سولفید تنگستن، رسوب‌دهی بخار شیمیایی گرمایی، پلاسما، گاز آرگون.

نویسنده اول:

مجتبی زلفی

نویسنده مسئول:

سیده زهرا مرتضوی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۸ تا ۱۵

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس‌پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۱۲/۰۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۴/۰۶/۳۰

DOR: 20.1001.1.17353351.1403.20.3.1.7

## ۱- مقدمه

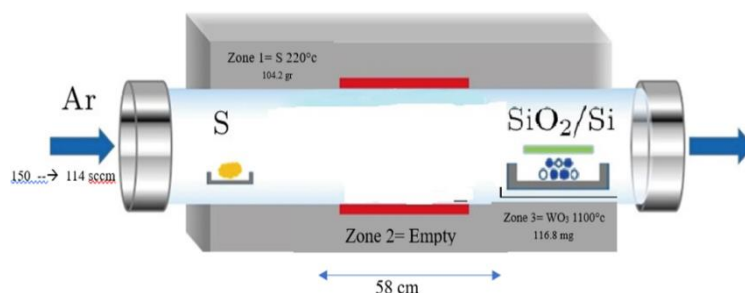
در سال‌های اخیر، با پیشرفت فناوری نانو، مواد دوبعدی به دلیل خواص منحصر به فرد الکتریکی، نوری، مکانیکی و حرارتی، به یکی از حوزه‌های تحقیقاتی کلیدی تبدیل شده‌اند. ساختار لایه‌ای و نسبت سطح به حجم بالا باعث شده این مواد برای استفاده در ادوات الکترونیکی، اپتوالکترونیکی، حسگرها و سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی بسیار مناسب باشند [۱]. در میان این مواد، دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMDCs) مانند سولفید تنگستن ( $WS_2$ ) از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند. ساختار لایه‌ای  $X-M-X$  این ماده ( $X=S$ )،  $(M=W)$  و گذار گاف انرژی از غیرمستقیم به مستقیم با کاهش ضخامت تا تک‌لایه، آن را برای کاربردهایی مانند ترانزیستورها، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری و دستگاه‌های فتوولتاییک بسیار جذاب می‌سازد [۲، ۳]. برای بهبود عملکرد سولفید تنگستن، تحقیقات متنوعی در زمینه اصلاح سطحی مانند حکاکی یونی، عملیات حرارتی و استفاده از پلاسما صورت گرفته‌اند.

به‌ویژه، پلاسما به‌عنوان روشی غیرتماسی، سریع، کنترل‌پذیر و مقرون‌به‌صرفه، توجه زیادی را جلب کرده است. مطالعات Zhang و همکاران [۴] و Kim و همکاران [۵] نشان می‌دهند که پلاسما می‌تواند ساختار سطحی و خواص اپتوالکترونیکی مواد دوبعدی را بهبود بخشد. با این حال، بیش‌تر این پژوهش‌ها یا به مواد غیرسولفید تنگستن پرداخته‌اند یا تأثیرات پلاسما را تنها با ابزارهای محدود مورد بررسی قرار داده‌اند. در پژوهش Barbosa و همکاران (2021)، سولفید تنگستن تک‌لایه رسوب‌دهی شده از طریق CVD تحت تأثیر پلاسما نیتروژن با قدرت پایین قرار گرفت. مشاهده شد که شدت فوتولومینسانس در زمان‌های کوتاه اعمال پلاسما افزایش و در معرض پلاسما طولانی‌مدت کاهش می‌یابد؛ ضمن آنکه طیف رامان تغییرات چشم‌گیری نداشت، اما نفوذ نیتروژن به شبکه و حفظ ساختار نمونه در دماهای پایین تأیید شد [۶]. در مطالعه‌ای دیگر، اصلاح سطحی سولفید تنگستن از طریق اکسیداسیون با پلاسما و کاهش با پرتو رشته الکترونی، پتانسیل الکترونی موضعی و الگوهای دقیق نانومقیاس را واضح نمود [۷]. همچنین اعمال پلاسما کنترل‌شده سولفید تنگستن، ساختارهای دوفازی  $WS_2-WO_3$  ایجاد کرد که عملکرد فوتولتاییکی دستگاه‌های ساخته‌شده را بهبود می‌بخشد [۸]. علاوه بر این، با ترکیب  $Ar-O_2$  پلاسما روی پوسته‌های  $WS_2$ ، سطح اکسید و نقص‌های گوگرد ایجاد شد که از طریق طیف‌سنجی XPS و AFM مورد تحلیل قرار گرفت [۹].

با وجود این پیشرفت‌ها، هنوز خلأ علمی در بررسی جامع تأثیر پلاسما بر ساختار بلوری، تعداد لایه‌ها و ویژگی‌های اپتیکی  $WS_2$  با بهره‌گیری از تکنیک‌های چندگانه طیف‌سنجی وجود دارد. تحقیق حاضر با رشد نانوساختارهای دوبعدی سولفید تنگستن به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی گرمایی، به بررسی اثر تیمار پلاسما آرگون بر ساختار بلوری، تعداد لایه‌ها و تغییرات ویژگی‌های نوری با استفاده از UV-Vis، XRD و رامان می‌پردازد. نوآوری این کار در تحلیل هم‌زمان چندین روش طیف‌سنجی برای ارزیابی دقیق اثر پلاسما کنترل‌شده بر  $WS_2$  است که می‌تواند به طراحی نسل جدید مواد با عملکرد بهینه اپتوالکترونیکی و نوری کمک کند.

## ۲- روش‌های تجربی

نانوساختارهای سولفید تنگستن به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی گرمایی (TCVD) و به‌صورت تک‌مرحله‌ای در یک کوره لوله‌ای سه‌ناحیه‌ای رشد داده شدند. این کوره امکان کنترل مستقل دمای هر ناحیه را فراهم می‌کند. مطابق شکل ۱ برای رشد سولفید تنگستن، پودر اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) با جرم ۱۱۶/۸ میلی‌گرم در یک بوته سرامیکی در مرکز ناحیه سوم کوره (سمت راست) قرار داده شد و دمای این ناحیه روی  $1100^\circ C$  تنظیم گردید. زیرلایه  $Si/SiO_2$  با ضخامت ۱۵۰ نانومتر اکسید سیلیکون، در فاصله تقریبی ۲ میلی‌متر بالای بوته حاوی  $WO_3$  قرار داده شد تا مستقیماً در معرض بخار حاصل از تبخیر قرار گیرد. به‌عنوان پیش‌ماده، پودر گوگرد با جرم ۱۰۴/۲ گرم در یک بوته جداگانه در مرکز ناحیه اول کوره (سمت چپ) و در فاصله حدود ۵۸ سانتی‌متر از منبع  $WO_3$  قرار داده شد. دمای این ناحیه  $220^\circ C$  تنظیم گردید تا تبخیر آرام و کنترل‌شده گوگرد انجام گیرد. ناحیه دوم کوره عمداً خالی گذاشته شده است تا از تداخل حرارتی بین دو منبع جلوگیری شود. گاز آرگون به‌عنوان گاز حامل با دبی اولیه ۱۵۰ sccm از سمت منبع گوگرد وارد شد. کوره طی مدت ۳۰ دقیقه به دمای رشد ( $1100^\circ C$ ) رسید و به مدت یک ساعت در این دما نگهداری شد. در زمان رشد، دبی گاز آرگون به ۱۱۴ sccm کاهش یافت. پس از رشد، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه پلاسما کلینر تحت تیمار پلاسما آرگون با توان ۷۰ وات، دبی گاز ۵ sccm قرار گرفتند. برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها قبل و بعد از تیمار پلاسما، از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی جذب فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و طیف‌سنجی رامان استفاده شد.

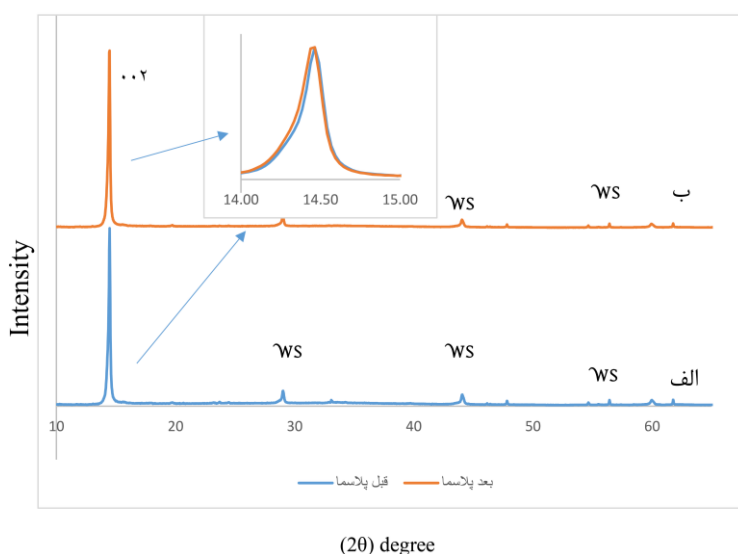


شکل ۱: طرحواره کوره سه‌ناحیه و محل قرارگیری پیش‌ماده‌ها برای رشد نانوساختارهای سولفید تنگستن به روش TCVD

## ۳- بحث و بررسی آزمون‌ها

## ۳-۱- پراش اشعه ایکس

الگوهای پراش اشعه ایکس نانوساختارهای سولفید تنگستن قبل و بعد از اعمال پلاسما در زمان ۱۰ دقیقه در شکل ۲ آمده است. بلندترین قله مربوط به ساختار  $WS_2$  در نمونه‌ها در راستای صفحه‌ی (۰۰۲) به دست آمده است [۱۰] قله اصلی در حدود ۱۴ درجه (۰۰۲) در هر دو نمونه دیده می‌شود که مربوط به فاصله بین‌لایه‌ای (d-spacing) مشخصه فاز شش‌ضلعی  $WS_2$  است. شدت این قله در نمونه بعد از پلاسما بسیار بیشتر شده است، که می‌تواند بهبود نظم بلوری (crystallinity) و یا افزایش ترازشدگی لایه‌ها (preferred orientation) و یا حذف ناخالصی‌ها یا نقص‌های ساختاری پس از پلاسما باشد. همچنین قله‌های فرعی در نواحی بالاتر در محدوده‌های زاویه‌ای بالاتر (۲۰-۷۰ درجه) چندین پیک با شدت کم وجود دارد که در نمونه‌ی اولیه دیده می‌شوند. پس از اعمال پلاسما، بسیاری از این قله‌های فرعی تضعیف یا حذف شده‌اند. پلاسما موجب حذف یا کاهش فازهای ثانویه (impurities) یا نواحی آمورف شده است. بدین ترتیب نانوساختار از نظر فازی خالص‌تر یا از نظر ساختاری منظم‌تر شده است. در حقیقت فرآیند پلاسما بازآرایی مجدد سطح یا لایه‌های ماده را نیز ایجاد کرده است. برهم‌کنش پلاسما با سطح سولفید تنگستن شامل سه سازوکار اصلی است: الف) بمباران یونی و کندگی فیزیکی (sputtering) توسط یون‌های آرگون که منجر به لایه‌برداری تدریجی و کاهش تعداد لایه‌های دوبعدی می‌شود، ب) ایجاد نقص‌های شبکه‌ای به‌ویژه جای‌خالی‌های گوگرد که سبب تغییر گاف انرژی و جابه‌جایی قله‌های طیفی می‌گردد، و ج) پاک‌سازی سطح و بازآرایی موضعی ساختار که بر جهت‌گیری بلور و شدت قله‌های پراش اثر می‌گذارد [۱۱-۱۳] نتایج این پژوهش با این سازوکارها سازگاری بالایی دارد. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پس از تیمار پلاسما، افزایش شدت قله (۰۰۲) در حدود ۱۴ درجه و کاهش قله‌های فرعی را نشان داد که با بهبود ترازشدگی لایه‌ها و کاهش فازهای ثانویه قابل توضیح است [۱۱].

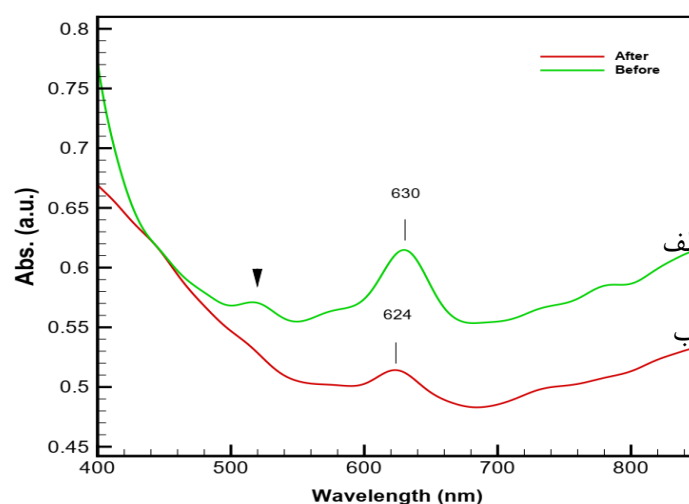


شکل ۲: الگوهای پراش اشعه ایکس نانوساختارهای سولفید تنگستن الف) قبل و ب) بعد از اعمال پلاسما به مدت ۱۰ دقیقه

## ۳-۲- طیف جذب فرابنفش-مرئی

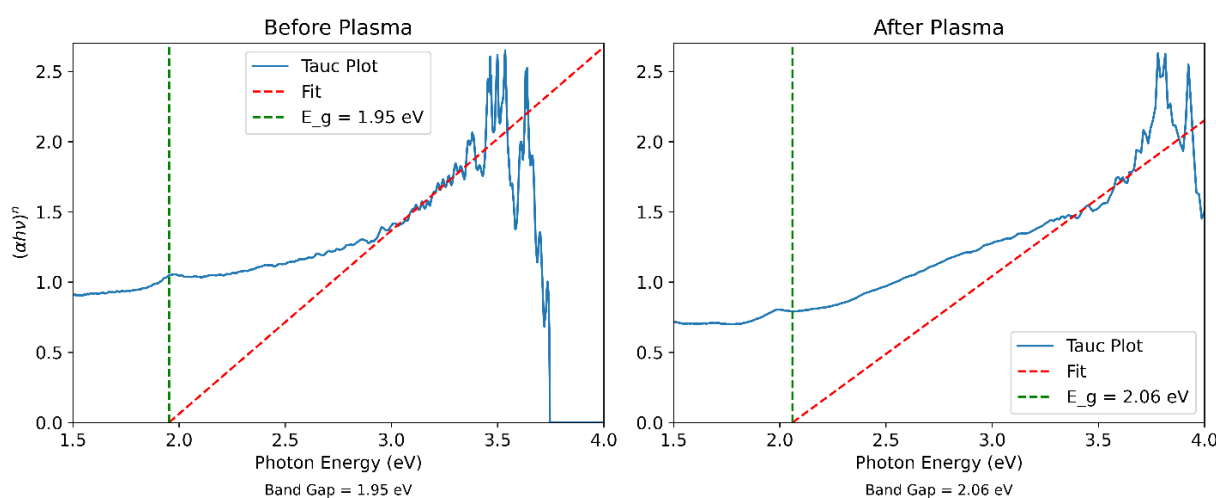
طیف‌های جذب فرابنفش-مرئی نمونه قبل و بعد از اعمال پلاسما در شکل ۳ نیز نمایش داده شده است. از محل قرارگیری قله اکسایتونی A سولفید تنگستن می‌توان گاف نواری ماده را تعیین کرد. به‌وضوح دیده می‌شود که جای این قله بعد از اعمال پلاسما به سمت طول موج‌های کوچک‌تر جابه‌جا شده که حاکی از افزایش گاف نوار انرژی می‌باشد [۱۴]. این مساله به کاهش تعداد لایه‌های دوبعدی نانوساختارهای سولفید تنگستن ناشی از اعمال پلاسما می‌باشد. قله‌های جذب در ناحیه  $\sim 624$  و  $\sim 630$  نانومتر متعلق به انتقال‌های برانگیختگی A و B exciton در سولفید تنگستن هستند که از شکافت اسپین-مداری در باند ظرفیت نشأت

می‌گیرند. این قله‌ها در نمونه‌ی قبل از پلاسما واضح‌تر و شدت بیش‌تری دارند. در نمونه‌ی بعد از پلاسما، این قله‌ها تضعیف شده‌اند و مقدار جذب کلی کاهش یافته است. کاهش جذب کلی در محدوده مرئی (۸۰۰-۴۰۰ نانومتر) پس از پلاسما می‌تواند نشان‌دهنده کاهش چگالی حالت‌های جذب‌کننده نور، تغییر در ساختار الکترونیکی سطح، کاهش ضخامت یا اندازه نانوصفحات (quantum confinement effect)، یا کاهش میزان نقص‌های سطحی که موجب جذب نور می‌شوند. همچنین کاهش قله حدود ۵۰۰ نانومتر می‌تواند مربوط به ویژگی‌های بین باندی یا جذب ناشی از نقص‌ها باشد و تضعیف آن نشان می‌دهد پلاسما ممکن است به اصلاح سطحی منجر شده باشد. بدین ترتیب اعمال پلاسما به نظر می‌رسد موجب اصلاح ساختاری و سطحی در نانوساختارهای سولفید تنگستن شده است؛ به طوری که نقص‌های سطحی کاهش یافته‌اند، جذب کاهش یافته (شفاف‌تر شدن ماده)، و برهم‌کنش الکترونی میان لایه‌ها یا ضخامت لایه‌ها تغییر یافته است.



شکل ۳: طیف‌های جذب فرابنفش مرئی نانوساختارهای سولفید تنگستن الف) قبل و ب) بعد از اعمال پلاسما به مدت ۱۰ دقیقه

به منظور استخراج گاف نواری، از نمودار Tauc برای گذار مستقیم مجاز استفاده شد ( $n = 1/2$ ). در داده‌های به دست آمده از طیف‌سنجی UV-Vis جابه‌جایی آبی قله اکسیتونی A از ۶۳۰ به ۶۲۴ نانومتر متناظر با افزایش گاف نواری انرژی است؛ بنابراین انتظار می‌رود گاف نواری استخراج‌شده از Tauc نیز پس از پلاسما اندکی افزایش یابد. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است گاف نواری پس از تیمار پلاسما افزایش یافته است. این رفتار با کم‌لایه‌شدن  $WS_2$  و کاهش برهم‌کنش بین‌لایه‌ای سازگار است.

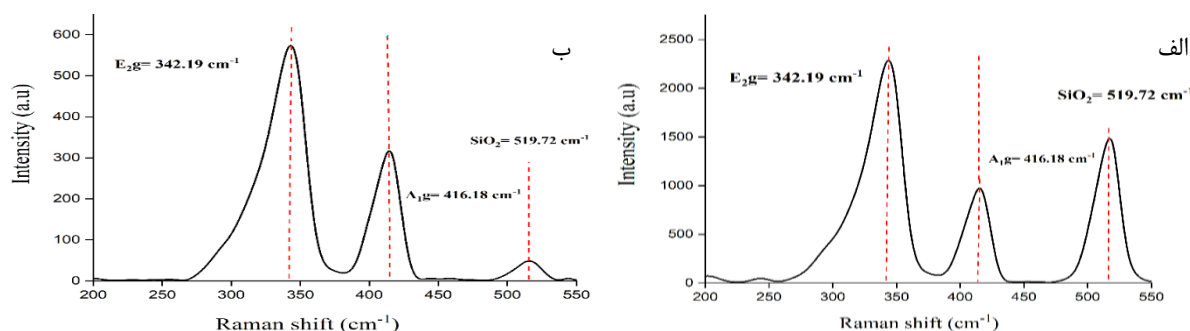


شکل ۴: نمودار Tauc مربوط به نمونه‌ها قبل و بعد از پلاسما

### ۳-۳- طیف‌سنجی رامان

همچنین طیف‌های رامان نانوساختارهای سولفید تنگستن قبل و بعد از اعمال پلاسما در شکل ۵ آمده است. قله‌های  $E_{2g}$  و  $A_{1g}$  به ترتیب در محل  $342/19$  و  $416/18$  بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات درون‌صفحه‌ای و خارج صفحه لایه سولفید تنگستن می‌باشد. به روشنی دیده می‌شود که بعد از اعمال پلاسما شدت نسبی قله  $E_{2g}$  به  $A_{1g}$  کاهش یافته است که نشان‌دهنده کاهش تعداد لایه‌های سولفید تنگستن می‌باشد [۱۵]. این امر توافق خوبی با نتایج حاصل از طیف‌سنجی جذب فرابنفش مرئی مبنی بر افزایش گاف نواری نانوساختارهای سولفید تنگستن به دلیل کاهش ضخامت و کاهش اثرات screening بین‌لایه‌ای پس از اعمال پلاسما دارد. همچنین پهنای قله‌های ارتعاشی  $E_{2g}$  و  $A_{1g}$  بعد از اعمال پلاسما کاهش یافته است. مطالعات پیشین نیز نتایجی مشابه گزارش کرده‌اند Zhang و همکاران [۱۱] در یک مرور جامع نشان داده‌اند که پلاسما می‌تواند منجر به لایه‌برداری کنترل‌شده، مهندسی نقص و تغییرات اپتیکی در TMDCها شود.

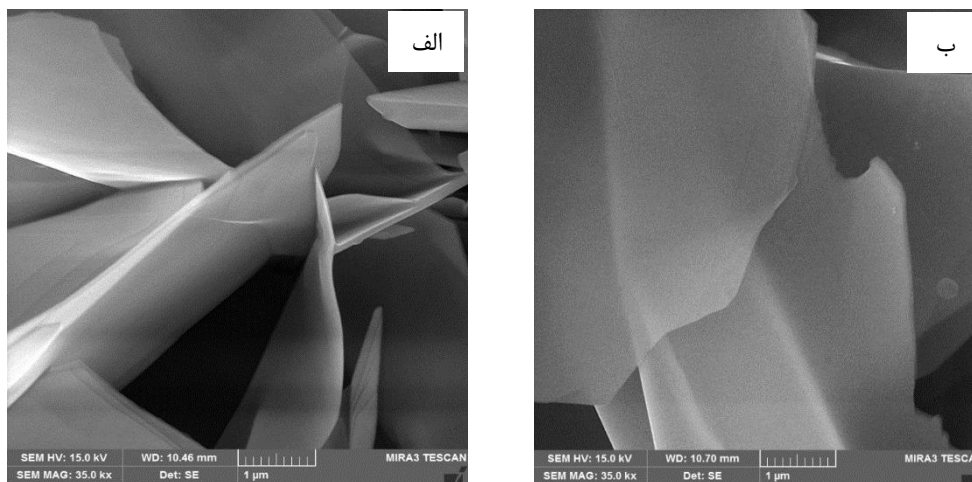
Figuroa و همکاران [۱۲] تغییرات قابل توجهی در مدهای رامان و ایجاد نقص‌های گوگردی در سولفید تنگستن تحت پلاسما گزارش کرده‌اند. Park و همکاران [۱۳] نیز افزایش جای خالی گوگرد و تشکیل گونه‌های اکسیدی سطحی را به‌عنوان پیامد پلاسما معرفی کرده‌اند که با نتایج ما هم‌خوان است. همچنین، گزارش‌های دیگر نشان می‌دهد که تیمار پلاسما با توان و زمان بهینه، می‌تواند بدون تخریب شدید ساختار، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سولفید تنگستن را به‌صورت هدفمند تنظیم کند [۱۶]. در مجموع، نتایج حاضر تأیید می‌کند که تیمار پلاسمای آرگون با شرایط ملایم (۷۰ وات، ۱۰ دقیقه) ابزاری کارآمد برای مهندسی ضخامت و نقص‌ها در سولفید تنگستن است و می‌تواند موجب بهبود یا تغییر تنظیم‌پذیر خواص اپتیکی و ساختاری آن شود.



شکل ۵: طیف‌های رامان نانوساختارهای سولفید تنگستن الف) قبل و ب) بعد از اعمال پلاسما به مدت ۱۰ دقیقه

### ۳-۴- تصاویر FESEM

برای بررسی اثر پلاسما بر شکل و ریخت‌شناسی نانوساختارهای سولفید تنگستن، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) در شکل ۶ آورده شده است. تصاویری که در پایین آمده است در مرحله قبل از اعمال پلاسما و بعد از اثر پلاسما نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود ضخامت نانوساختارها پس از اعمال پلاسما کاهش یافته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد اثر پلاسما باعث ایجاد حفره‌ها، ترک‌ها یا خراش‌هایی در سطح  $WS_2$  شده است که در تصاویر FESEM قابل مشاهده هستند. می‌بینیم لبه‌های نانوساختارهای سولفید تنگستن تحت تأثیر پلاسما دچار تخریب یا تغییر شکل شده است. زوایای تیز و شکستگی‌های ریز کم‌تر دیده می‌شود. در حقیقت اعمال پلاسما موجب بازآرایی سطحی نانولایه‌ها، کاهش تعداد لایه‌های مجزا و تراکم ساختاری بیش‌تر و احتمالاً اصلاح نقص‌ها یا صاف‌شدن سطح نانورق‌ها شده است. این تغییرات به دلیل اندرکنش فیزیکی و شیمیایی بین گونه‌های فعال پلاسما (یون‌ها، الکترون‌ها و رادیکال‌ها) و سطح  $WS_2$  رخ می‌دهد. این گونه‌ها با برخورد به سطح، موجب شکستن پیوندهای W-S، کندگی اتم‌های گوگرد، و بازآرایی ساختاری می‌شوند. چنین مکانیسمی قبلاً توسط Zhang و همکاران و همچنین Figuroa و همکاران برای TMDها گزارش شده است، که نتایج این پژوهش نیز با آن‌ها هم‌خوانی دارد [۱۱، ۱۲].



شکل ۶: تصاویر FESEM نانوساختارهای سولفید تنگستن (الف) قبل و (ب) بعد از اعمال پلاسما به مدت ۱۰ دقیقه

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانوساختارهای سولفید تنگستن به روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی گرمایی به صورت تک‌مرحله‌ای و در کوره سه ناحیه حرارتی رشد داده شدند. سپس نانوساختارهای رشدیافته به مدت ۱۰ دقیقه در معرض پلاسمای آرگون با توان ثابت ۷۰ قرار گرفتند. مشخصه‌یابی نمونه‌ها قبل و بعد از اثر پلاسما با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی جذب فرابنفش-مرئی، طیف‌سنجی رامان و تصاویر FESEM حاکی از کاهش تعداد لایه‌های این ساختارهای دوبعدی و تغییرات مورفولوژی و تغییرات ساختاری در اثر اعمال پلاسما بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی حاکی از ساختارهای صاف‌تر و کم‌لایه‌تر پس از پلاسما بود. طبق الگوهای پراش اشعه ایکس، اعمال پلاسما به مدت ۱۰ دقیقه بر نانوساختارهای سولفید تنگستن باعث شده تا نظم ساختار بلوری افزایش یابد. همچنین طیف‌سنجی جذب فرابنفش-مرئی نشان داد که جای قله اکسایشی A بعد از اعمال پلاسما به سمت طول موج‌های کوچک‌تر جابه‌جا شده که حاکی از افزایش گاف نوار انرژی می‌باشد. از طرفی نتایج طیف‌سنجی جذب فرابنفش مرئی نشان داد که نقص‌های سطحی پس از پلاسما کاهش یافت و گاف نواری نانوساختارهای سولفید تنگستن به دلیل کاهش ضخامت افزایش یافت. نتایج حاکی از کاهش اثرات screening بین‌لایه‌ای پس از اعمال پلاسما می‌باشد. براساس طیف‌سنجی رامان، شدت نسبی قله‌های ارتعاشی E<sub>2g</sub> به A<sub>1g</sub> و پهنای آن‌ها بعد از اعمال پلاسما کاهش یافته است. این نتایج با گزارش‌های مشابه در زمینه مهندسی ساختار و خواص اپتوالکترونیکی TMDCها تحت اثر پلاسما هم‌خوانی دارد. به‌طور کلی، مجموعه نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که افزایش گاف نواری سولفید تنگستن پس از تیمار پلاسما ناشی از ترکیب اثرات کاهش ضخامت لایه‌ها و ایجاد نقص‌های کنترل‌شده در شبکه است. بدین ترتیب پلاسما به‌عنوان یک فرآیند اصلاح سطحی می‌تواند ساختار سولفید تنگستن را خالص‌تر و متراکم‌تر کرده و مورفولوژی آن را برای کاربردهای خاص مانند کاتالیست، فتوولتائیک یا حسگرها بهینه کند.

#### مراجع

- [1]. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. Loh and H. Zhang, Nat. Chem., 2013, 5, 263–275.
- [2]. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim A. K. The Electronic Properties of Graphene. Rev. Mod. Phys. 2009, 81(1), 109.
- [3]. Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. Emerging Device Applications for Semiconducting TwoDimensional Transition Metal Dichalcogenides. ACS Nano 2014, 8, 1102-1120.
- [4]. Conductivity Enhancement of PVD-WS<sub>2</sub> Films Using Cl<sub>2</sub>-Plasma Treatment Followed by Sulfur-Vapor Annealing-January 2024-IEEE Journal of the Electron Devices Society PP(99):1-1.
- [5]. Ambient plasma treated tungsten disulfide for electrochemical energy applications-June 2023-Journal of Physics and Chemistry of Solids 181:111520.
- [6]. Luminescence enhancement and Raman characterization of defects in WS<sub>2</sub> monolayers treated with low-power N<sub>2</sub> plasma .Published-Jan 1 2021-André do Nascimento Barbosa, Cesar Augusto Diaz Mendoza, Neileth Johanna Stand Figueroa, Mauricio Terrones, Fernando Lázaro Freire Júnior.



- [7]. High Resolution Surface Modification of WS<sub>2</sub> via Plasma Oxidation and Electron Beam Reduction Free-Nicholas Hagopian, Yangchen He, Daniel Rhodes, Paul M Voyles Microscopy and Microanalysis, Volume 30, Issue Supplement\_1, July 2024, ozae044.602.
- [8]. Plasma driven nano-morphological changes and photovoltaic performance in dye sensitized 2D-layered dual oxy-sulfide phase WS<sub>2</sub> films-Gopika Gopakumar, a Shantikumar V. Naira and Mariyappan Shanmugam 14 Nov 2019.
- [9]. Conversion of Layered WS<sub>2</sub> Crystals into Mixed-Domain Electrochemical Catalysts by Plasma-Assisted Surface Reconstruction Jiheon Park, Iaan Cho, Hotae Jeon, Youjin Lee, Jian Zhang, Dongwook Lee, Min Kyung Cho, Daniel J. Preston, Bonggeun Shong, In Soo Kim, and Won-Kyu Lee 2024.
- [10]. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut and G. Hodes, Nature, 1992, 360, 44.
- [11]. Zhang X. et al. Plasma Processing and Treatment of 2D Transition Metal Dichalcogenides: Tuning Properties and Defect Engineering, Chemical Reviews, 123 (2023), 16107–16184.
- [12]. Figueroa E. et al. Defect Engineering in WS<sub>2</sub> via Oxygen Plasma Treatment, ACS Applied Nano Materials, 6 (2023), 14473–14482.
- [13]. Park J. et al. Conversion and Defect Engineering of Layered WS<sub>2</sub> Under Plasma Treatment, Advanced Functional Materials, 34 (2024), 2309182.
- [14]. KANG, J., TONGAY, S., LI, J. & WU, J. 2013. Monolayer semiconducting transition metal dichalcogenide alloys: Stability and band bowing. Journal of Applied Physics, 113, 14370.
- [15]. Berkdemir, A. et al. Identification of individual and few layers of WS<sub>2</sub> using Raman Spectroscopy. Sci. Rep. 3, 1755 (2013).
- [16]. Kim S. et al. Ambient Plasma Treated Tungsten Disulfide for Electrochemical Energy Applications, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 181 (2023), 111520.



# Controlled Engineering of Structure and Bandgap in WS<sub>2</sub> Nanostructures via Plasma Treatment

Mojtaba Zolfi<sup>1</sup>, Seyedeh Zahra Mortazavi<sup>2,\*</sup>, Ali Reyhani<sup>3</sup>, Parviz Parvin<sup>4</sup>

<sup>1</sup> MSc Physics Department, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, P.O. Box 34149-16818, Qazvin, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Physics and Energy Engineering Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Physics Department, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, P.O. Box 34149-16818, Qazvin, Iran

<sup>4</sup> Professor, Physics and Energy Engineering Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

\* z.mortazavi@aut.ac.ir

**Abstract:** In this study, two-dimensional tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) nanostructures were synthesized on silicon substrates via thermal chemical vapor deposition (CVD) at 1100°C, using argon as the carrier gas at a flow rate of 150 sccm for 60 minutes in a three-zone furnace. The as-grown samples were subsequently treated with direct current (DC) argon plasma at a power of 70 W and a flow rate of 5 sccm for 10 minutes. The objective was to examine the influence of plasma treatment on the structural and optical characteristics of WS<sub>2</sub>. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed an enhancement in the intensity of the (002) diffraction peak at 14°, suggesting improved crystallinity and reduced secondary phases. UV-Visible absorption spectroscopy indicated a blue shift of the excitonic A peak from 630 nm to 624 nm, corresponding to an increase in the band gap due to a reduction in layer number. Raman spectroscopy showed a decrease in the E<sub>2g</sub> peak intensity at 342 cm<sup>-1</sup> and an increased I(A<sub>1g</sub>)/I(E<sub>2g</sub>) ratio, confirming layer thinning. These results demonstrate that plasma treatment is an effective approach for tailoring WS<sub>2</sub> layer thickness and optimizing its properties for optoelectronic applications.

**Keywords:** WS<sub>2</sub> 2D nanostructures, Thermal chemical vapor deposition, Argon plasma.