Archive of SID

بررسی اثر دمای هیدروترمال برخواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای اکسید تنگستن

حمیدرضا احمدیان، فاطمه شریعتمدارطهرانی*، مریم علیان نژادی
دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۱/۲۲ تاریخ تصحیح:۹۷/۱۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۵

چکیده

امروزه نانوساختارهای اکسید تنگستن در حسگرهای گازی، تصفیه فاضلاب، درمان سلول‌های سرطانی با روش نور-گرما درمانی و ... کاربرد دارند و بنابراین یکی از حوزه‌های مورد توجه پژوهشگران می‌باشند. در این مقاله روش هیدروترمال با توجه به ویژگی‌های متمایز آن از جمله تک مرحله‌بودن، سازگاری با محیط زیست، ارزان بودن، کاهش به هم چسبندگی ذرات و ... برای سنتز نانوساختارهای اکسید تنگستن مور استفاده قرار گرفته است. پارامترهای سنتز از جمله دما، غلظت مواد و زمان سنتز بر مشخصه‌های نانوساختارهای ایجاد شده تأثیر خواهند گذاشت. در این مقاله به بررسی تأثیر دمای سنتز بر مورفولوژی، ساختار بلوری، پیوندهای شیمیایی، گاف نواری و مشخصه‌های اپتیکی نانوساختارهای اکسید تنگستن سنتزشده به روش هیدروترمال پرداخته شده است. برای این منظور، نانو ساختارهای اکسید تنگستن در دماهای مختلف شامل ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۶۵، و ۱۸۰ درجه سانتیگراد تهیه گردید. مجموعه‌ای از مشخصه‌یابی‌ها شامل پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، و طیف سنجی بازتاب پخشی به ترتیب جهت بررسی ساختار بلوری، پیوندهای شیمیایی، مورفولوژی و خواص اپتیکی نمونه‌ها انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که دمای فرایند هیدروترمال ویژگی‌های این نانو ساختارها را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار می‌دهد. تغییر شکل نانوساختارها، گذار فاز بلوری، و کاهش گاف نواری در اثر افزایش دمای هیدروترمال مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

کلمات **کلیدی** : اکسید تنگستن، نانوساختار، دمای هیدروترمال، گاف نواری.

۱- مقدمه

روند تحقیقات بر روی نانو مواد باعث شده است که امروزه نانو مواد در تمام حوزه‌های زندگی مثل سلامت و پزشکی (ساخت داروهای جدید، دارو رسانی، تشخیص بیماری و ...)، صنعت (ضد خش کردن بدنه، ضد بخار و ضد آب، ضد خش و تصفیه آب و فاضلاب) و حفاظت و تجهیزات نظامی حضور گسترده دارد و بدون استفاده از آنها عملا دستیابی به بسیاری از امکانات محدود می‌شود. در این میان، نانو اکسیدهای فلزی به دلیل خواص ویژه و کاربرد ویژه آنها مورد توجه خاص قرار دارند و به

***نویسنده مسئول**: استادیار فیزیک حالت جامد، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران f_tehrani@semnan.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

شکل‌های مختلف از جمله بلورهای منفرد خالص یا دارای نقص، نمونه‌های بس بلوری[1]، پودر و یا لایه نازک تهیه می‌شوند. محققان زیادی به دلیل کاربردهای متنوع اکسیدهای فلزات واسطه در فرایندهای کاتالیزوری[۱] و نیز استفاده از آنها در حسگرها به این دسته از نانو مواد پرداخته‌اند. اکسید تنگستن از جمله اکسیدهای فلزات واسطه‌ی است که دارای رسانندگی نوع n بوده و یک نیمه‌رسانا با گاف نواری پهن و غیرمستقیم[2] محسوب می‌شود که پهنای گاف نواری آن با توجه به شرایط رشد در بازه ۲/۴ تا ۳/۶ الکترون ولت تغییر می‌کند. از جمله کاربردهای اکسید تنگستن می‌توان به کاربردهای الکتروکرومیک[۲]، فوتوکرومیک[۳]، فوتوکاتالیست[۴] و حسگرهای گازی[۵] اشاره کرد که باعث توجه خاص دانشمندان و صاحبان صنایع به این اکسید فلزی شده است. استفاده از نانومیله های اکسید تنگستن به عنوان آندهای سه بعدی در باتری های لیتیوم گزارش شده است[۶]. همچنین اکسید تنگستن به دلیل فعالیت فوتوکاتالیکی‌اش دارای خاصیت ضد باکتریایی قوی است و این خاصیت با کاهش ابعاد آن و افزایش تابش UV افزایش می‌یابد. این امر باعث شده است که امرزه اکسید تنگستن به عنوان گزینه مناسبی برای تصفیه فاضلاب‌ها مطرح باشد[۷]. علاوه بر این، سرطان یکی از چالش‌های جامعه مدرن امروزی است که تحقیقات گسترده-ای در جهت درمان آن انجام می‌شود. نور-گرما درمانی[3] یا PTT سرطان یکی از شیوه‌های مناسب درمان است که به حذف سلول‌های سرطانی بدون آسیب به سلول‌های سالم و برمبنای جذب نور لیزر توسط نانوذرات و ایجاد گرمای مناسب می‌پردازد. نانو ساختارهای اکسید تنگستن نسبت به نانو ساختارهای متداول مثل نانو ذرات Ge، نانو صفحات Pb و نانوساختارهای Au که به طور متداول در PTT مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای مزایایی همچون قیمت پایین و بازده بالا است. عدم وجود خاصیت فلورسانس در نانواکسیدهای تنگستن و بنابراین عدم امکان استفاده از آن برای عکسبرداری همزمان در بدن در طی فرایند درمان تنها ایراد استفاده از این نانو اکسید فلزی برای درمان تومورهای سرطانی است که اخیرا با اضافه‌کردن ICG به اکسید تنگستن این مشکل حل شده است و نتایج بررسی بر روی موش‌ها بیانگر موفقیت این روش درمانی است[۸]. با توجه به دامنه کاربرد وسیع و حیاتی نانو ساختارهای اکسیدهای تنگستن تحقیقات بر روی این نانو اکسید فلزی واسطه بسیار مهم است.

نانوساختارهای اکسید تنگستن را می‌توان به روش‌های مختلفی مانند سل ژل[۹]، هیدرترمال[۵]، رسوب فیزیکی بخار[۱۰] و فراهم کرد. روش هیدروترمال دارای مزایای قابل توجهی است که از جمله مزایای آن می‌توان به استخراج نانو مواد به طور مستقیم از محلول، امکان دستیابی به نانو مواد بی‌شکل یا بلورینه با توجه به دما، امکان کنترل شکل ذرات با تنظیم دما، غلظت و تغییر مواد اولیه، عدم نیاز به کلسیناسیون و آسیاب کردن در اغلب موارد، تک مرحله‌بودن و تنوع آن، سازگاری با محیط زیست، کمتر بودن دمای فرایند و امکان کنترل بهتر استوکیومتری و کاهش به هم چسبندگی ذرات، ارزان بودن و ... اشاره کرد.

[1] Polycrystalline
[2] Indirect bandgap
[3] Photo-thermal therapy

www.SID.ir

Archive of SID

علیرغم آنکه تاکنون تحقیقات زیادی در زمینه سنتز نانوساختارهای اکسید تنگستن به روش هیدروترمال انجام شده است [۵, ۱۱-۱۵]، ولی همچنان تأثیر پارامترهای سنتز مانند دمای فرایند بر ویژگی‌های نمونه‌های حاصل کاملاً شناخته شده نیست. بنابراین در این مقاله تاثیر دما بر روی ایجاد نانو اکسیدهای تنگستن با روش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاکی از تاثیرگذاری بسیار زیاد این کمیت بر روی مورفولوژی سطح نمونه، ساختار بلوری و خواص اپتیکی نانو مواد حاصل دارد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این کار از تنگستات سدیم دوآبه ($Na_2WO_4.2H_2O$)، اسید سیتریک یک‌آبه ($C_6H_8O_7.H_2O$)، سولفات سدیم (Na_2SO_4)، اسید هیدروکلریک (HCl) و آب مقطر استفاده شد. این مواد با خلوص بالا و ساخت شرکت مرک آلمان می‌باشند.

۲-۲- روش های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- روش سنتز

در این کار برای سنتز نانوساختارهای اکسید تنگستن از روش ساده و تک مرحله‌ای هیدروترمال استفاده شد. انتخاب پارامترهای سنتز بر اساس پژوهش‌های قبلی بر روی نانوساختارهای اکسید تنگستن، صورت گرفته است[۱۶]. به این منظور، مقدار ۱/۶۵ گرم تنگستات سدیم دوآبه ($Na_2WO_4.2H_2O$)، ۱g/. اسید سیتریک یک‌آبه ($C_6H_8O_7.H_2O$) و ۳/۵۵ g سولفات سدیم (Na_2SO_4) در ۵۰ ml آب مقطر حل شده و برای تنظیم pH محلول پس از انحلال کامل مواد و شفاف شدن محلول، از اسید هیدروکلریک ۲ مولار استفاده شد. بعد از اینکه pH محلول حاصل در مقدار۲ ثابت شد، به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول نهایی با حجم ۵۵ ml به اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در آون قرار داده شد. این آزمایش چهار بار در دماهای متفاوت ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۶۵، و ۱۸۰ درجه سانتیگراد تکرار شد تا اثر دمای سنتز به عنوان پارامتر متغیر بر رشد و خواص نانوساختارهای اکسید تنگستن مورد بررسی قرار گیرد. اتوکلاو پس از اتمام زمان سنتز در دمای محیط سرد شد. در طی این فرایند محلول شفاف و رسوب سفید رنگی به‌دست آمد که برای جداسازی رسوب، از سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰rpm استفاده شد. در مرحله بعد، رسوب به‌دست آمده با آب مقطر شست وشو داده شد. سپس عملیات شست‌وشو چندین بار با آب دیونیزه و اتانول ادامه یافت تا ناخالصی‌ها از محصول خارج شوند. در نهایت، رسوب برای خشک شدن به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای $60^{o}C$ قرار داده شد.

۲-۲-۲- روش‌های مشخصه یابی

بررسی ساختار بلوری نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد. برای این کار از دستگاه پراش اشعه x مدل D8-Advance ساخت شرکت Brucker مجهز به یک تولید کننده پرتو Cu Kα با طول موج ۱/۵۴۰۶Å

www.SID.ir

Archive of SID

استفاده شد و اندازه‌گیری در زاویه 2θ بین۱۰ تا۹۰ درجه انجام گرفت. برای بررسی شکل نانوساختار و مورفولوژی (ریخت شناسی) نمونه به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN استفاده گردید. مطالعه نوع و غلظت پیوندهای شیمیایی موجود در مولکول‌ها توسط طیف سنجی مادون قرمز FTIR انجام گرفت. جهت بررسی ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها از طیف سنجی بارتاب پخشی (DRS) استفاده شد. تهیه طیف‌های بازتاب پخشی مربوط به نمونه‌های سنتز شده نیز با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی Avaspec-2048-TEC در محدوده طول موجی ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر انجام شد.

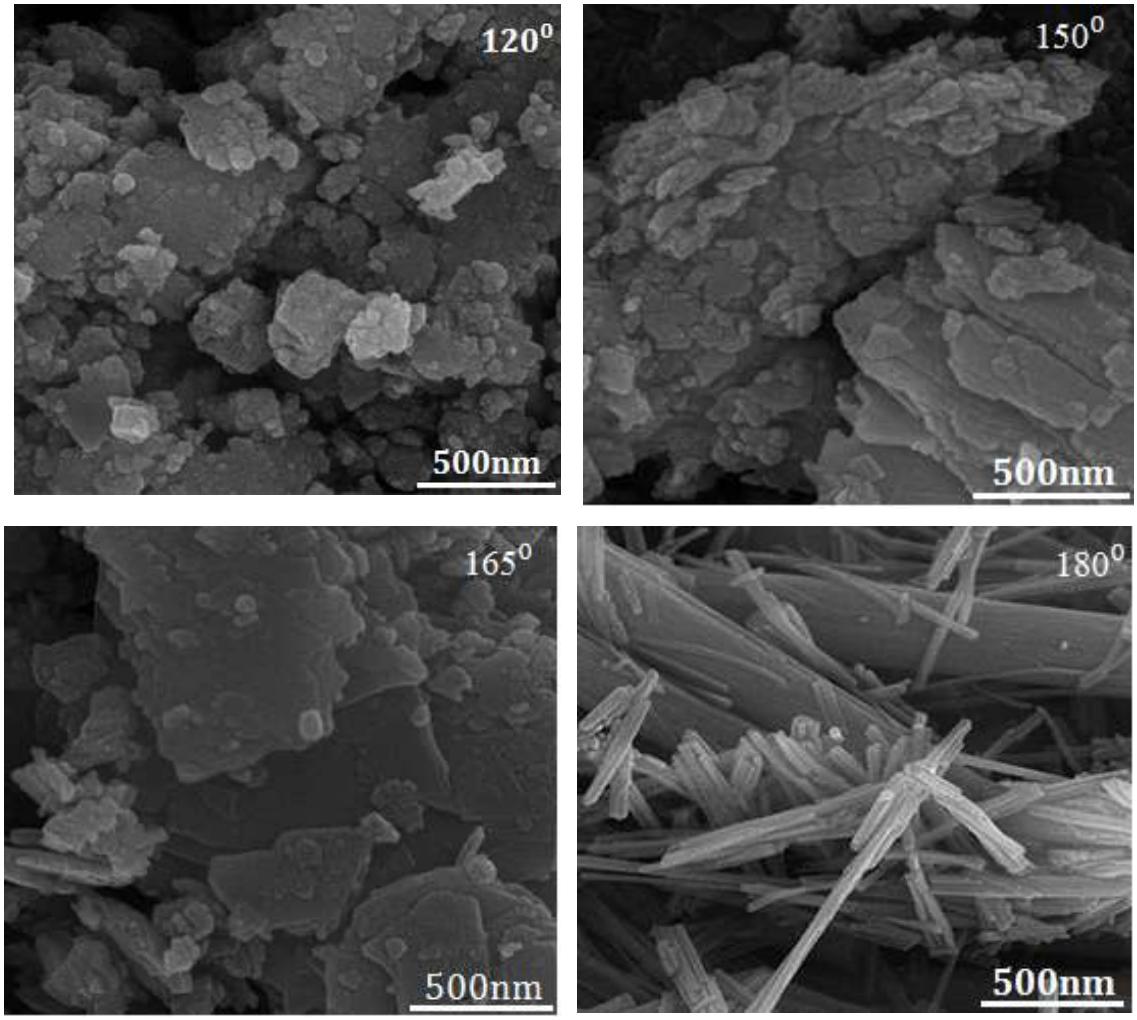
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی

شکل‌های ۱-الف تا ۱-د به ترتیب تصاویر FESEM به‌دست آمده از نمونه‌های اکسید تنگستن سنتز شده به روش هیدروترمال در دماهای ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتیگراد را در مقیاس ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. تصویر نمونه سنتز شده در دمای $120^{\circ}C$ نانوذرات به هم چسبیده‌ای را نشان می‌دهد که ساختاری گل‌کلم-مانند را ایجاد کرده است. ابعاد این نانوذرات به طور تقریبی بین ۵ nm تا ۲۵ nm متغیر است. در مورد نمونه سنتز شده در دمای $150^{\circ}C$، علاوه بر نانوذرات نانوصفحات متوالی و به هم چسبیده و نامنظم نیز مشاهده می‌شوند. با افزایش دما تغییر بیشتری در شکل نانوساختارها ایجاد شد، به طوری که در دمای $165^{\circ}C$ نمونه بیشتر به صورت نانوصفحات متوالی و به هم چسبیده شکل گرفته است. با افزایش بیشتر دما تا دمای $180^{\circ}C$ ساختار نمونه به طور محسوسی تغییر کرد و نتایج ایجاد نانومیله‌هایی با جهت‌گیری‌های متفاوت را نشان می‌دهد. قطر و طول نانومیله‌ها اندازه‌گیری شد که متوسط قطر نانومیله‌ها در حدود ۲۵ nm و طول آن‌ها در بازه ۳۰۰ nm -۸۰ متغیر بود. بنابراین نسبت طول به قطر برای این نانومیله‌ها در حدود ۱۲ به‌دست آمد. با توجه به این مشاهدات، دمای فرایند هیدروترمال در کنترل نوع نانوساختار اهمیت ویژه‌ای دارد و با شرایط سنتز ذکر شده در این مقاله، برای دستیابی به موفولوژی نانومیله‌ای دمای کمتر از $180^{\circ}C$ مناسب نخواهد بود. نکته قابل توجه این است که در این کار، دو نوع سورفکتانت یعنی اسید سیتریک و سولفات سدیم استفاده شده است که به عنوان عامل محدود کننده رشد بلور در یک بعد شناخته می‌شوند و بنابراین تشکیل ساختارهای تک بعدی مورد انتظار بود. با این وجود، نتایج نشان می‌دهد که دمای واکنش اثر بسیار مهمی در عملکرد سورفکتانت دارد. ساختارهای میله‌ای اهمیت بسیاری برای کاربردهای مختلف مانند قطعات الکتروکرومیک، حسگر گازی، فوتوکرومیک و باتریهای ثانویه دارد[۱۷]. تحول مورفولوژی در اثر افزایش دمای فرایند هیدروترمال در کارهای دیگران نیز آمده است [۱۷, ۱۸].

www.SID.ir

Archive of SID



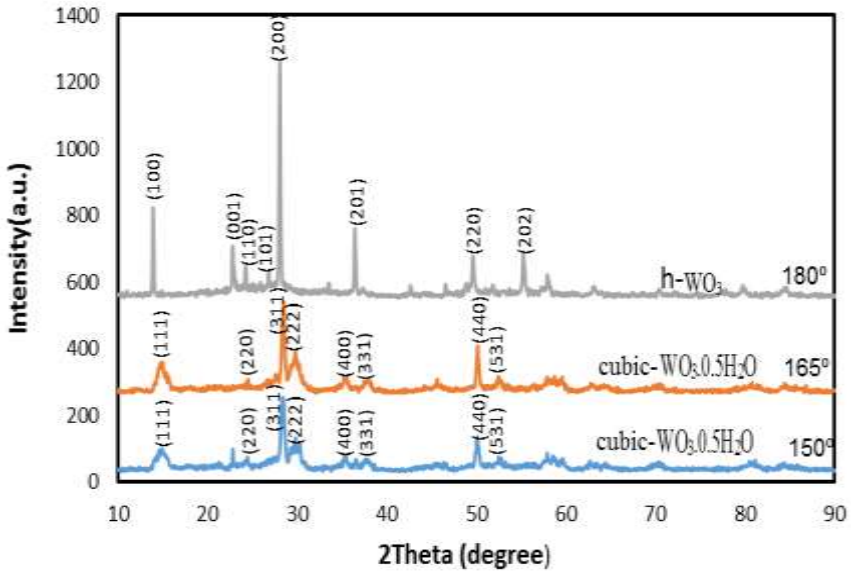
شکل۱: تصاویر FESEM به دست آمده از نانوساختارهای اکسید تنگستن سنتز شده به روش هیدروترمال تحت دماهای ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتیگراد.

۳-۲- ساختار بلوری

شکل ۲ الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۱۵۰، ۱۶۵ و ۱۸۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. به طور کلی، حضور قله‌های تیز و با شدت بالا بر کیفیت بلوری مناسب نمونه‌ها دلالت دارد. الگوی پراش مربوط به نمونه های سنتز شده در دماهای ۱۵۰°C و ۱۶۵°C با توجه به مطابقت با کارت استاندارد (JCPDS ۸۴-۱۸۵۱ اکسید تنگستن هیدراته $WO_3.0.5H_2O$)، هردو در فاز مکعبی شکل گرفته‌اند. ثابت شبکه در این ساختار به صورت a = b = c =۱۰/۳۰Å می‌باشد. شاخص‌ترین و قوی‌ترین قله‌ها در این دو الگوی پراش در موقعیت 2θ برابر ۱۴/۹۰، ۲۸/۴۱ و ۵۰/۰۶ درجه مشاهده می‌شوند که به ترتیب به صفحات بلوری در راستای (۱۱۱)، (۴۴۰)، و (۳۱۱) مربوط هستند. موقعیت بلندترین قله، رشد جهتی ترجیحی در راستای (۳۱۱) را در این دو نمونه نشان می‌دهد با این حال، با مقایسه شدت قله ها در این دو نمونه معلوم می‌شود که افزایش دما به رشد بلوری نمونه و بهبود کیفیت بلوری آن کمک کرده است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲: الگوی XRD نانوساختارهای اکسیدتنگستن سنتز شده در دماهای مختلف.

الگوی XRD مربوط به نمونه سنتز شده در دمای ۱۸۰C° با توجه به تطابق با کارت استاندارد (JCPDS ۳۳-۱۳۸۷ اکسید تنگستن WO_3) نشان می‌دهد که ساختار بلوری این نمونه در فاز هگزاگونال شکل گرفته است. رشد جهتی ترجیحی با توجه به این الگو در راستای (۰ ۰ ۲) می باشد. این نتایج، تأثیر قابل توجه دمای فرایند هیدروترمال بر کنترل فاز بلوری نانوساختارهای اکسید تنگستن را تایید می‌کند. از طرفی مورفولوژی کاملاً متفاوت نمونه سنتز شده در دمای ۱۸۰C° نیز با الگوی پراش متفاوت آن به خوبی در ارتباط است. همچنین، در الگوی پراش مربوط به نمونه ۱۸۰C° سانتیگراد قله‌های شدیدتری دیده می‌شود که این موضوع دلالت بر بهبود کیفیت بلوری در این دما دارد. اندازه بلورک‌ها برای چهار نمونه فوق با استفاده از رابطه دبای-شرر تخمین زده شد. اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۱۵۰، ۱۶۵و ۱۸۰درجه سانتیگراد با استفاده از چندین قله پراش محاسبه شد. میانگین اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های ۱۵۰، ۱۶۵و ۱۸۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر ۳۲/۲۴، ۴۶/۳۷ و۶۳/۴۴ نانومتر به‌دست آمد. افزایش کیفیت بلوری و اندازه بلورک‌ها در اثر افزایش دمای هیدروترمال به این دلیل است که در دماهای بالاتر سیستم واکنش انرژی بیشتری دریافت کرده و در نتیجه مرحله هسته زایی و رشد بلور بهتر و بیشتر صورت می‌گیرد[۱۹].

مشاهده ترکیبات هیدراته در شرایط سنتز در دمای پایین با نتایج گزارش شده قبلی سازگاری دارد. اخیراً وندریچ و همکارانش [۱۳] گذار فاز را با اسیدی کردن محیط واکنش و افزایش دما مشاهده کردند. به طوری که در دماهای پایین، اکسید تنگستن دوآبه به عنوان فاز غالب محصول به دست آمد و با افزایش دما به تدریج میزان هیدرات کاهش یافته و در نهایت ساختار اکسید تنگستن در فاز مونوکلینیک تشکیل شد. بعلاوه، کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوساختارهای اکسید تنگستن ناشی از وجود

www.SID.ir

Archive of SID

ترکیبات هیدراته در آن نشان داده شده است [۱۳]. همچنین هوآنگ و همکارانش [۱۹] دریافتند نانوساختارهای اکسید تنگستن در فاز هگزاگونال نسبت به فاز مکعبی ویژگی‌های فوتوکرومیک بسیار بهتری از خود نشان می‌دهند. بنابراین با کنترل دمای فرایند هیدروترمال علاوه بر کنترل فاز بلوری و مورفولوژی نانوساختارها می‌توان به بهبود خواص کاربردی آنها نیز کمک نمود. قابل ذکر است که در بیشتر کارهای تحقیقاتی منتشر شده، ساختار بلوری نانومیله های اکسید تنگستن در فاز هگزاگونال گزارش شده است [۱۲, ۱۴, ۲۰, ۲۱] که با نتیجه حاصل در این مقاله به خوبی مطابقت دارد.

۳-۳- طیف مادون قرمز

شکل ۳ طیف عبور مادون قرمز مربوط به نانوساختارهای اکسید تنگستن سنتز شده تحت دماهای مختلف بر حسب عدد موج را نشان می‌دهد. هر کدام از این طیف‌ها شامل چندین نوار جذب هستند که در محدوده‌های عدد موجی cm^{-1} ۴۲۰-۱۰۰۰ و cm^{-1} ۱۰۰۰-۱۶۲۵ و cm^{-1} ۳۰۰۰-۳۵۵۰ واقع شده است و به پیوندهای موجود در اکسید تنگستن هیدراته مربوط می‌شود که جزئیات قله‌های موجود در این طیف‌ها به همراه مد ارتعاشی مربوطه در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: پیوندهای موجود درطیف FTIR حاصل از نانوساختارهای اکسید تنگستن.

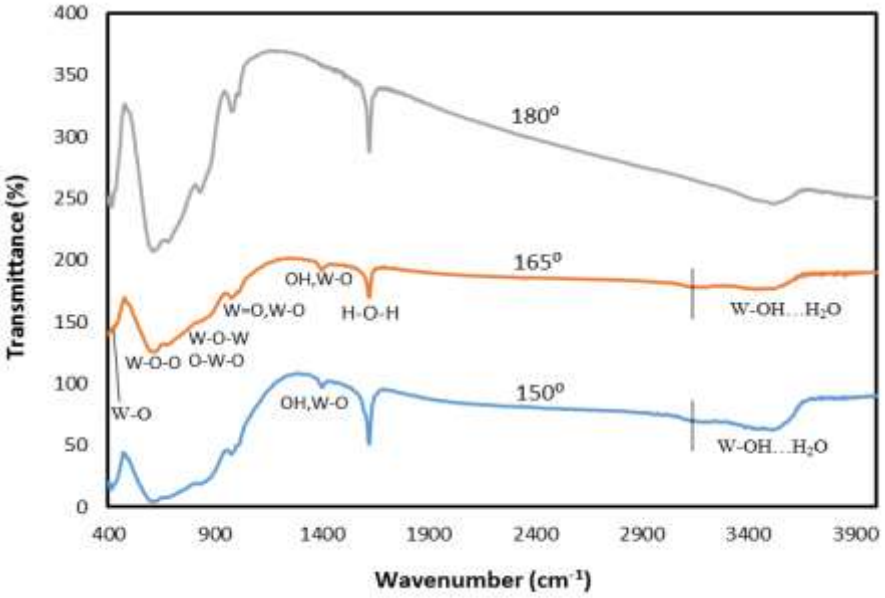
مرجع	عدد موج (cm^{-1})	مد ارتعاشی	پیوند شیمیایی
[۲۲ ,۱۵]	۳۴۹۱،۳۴۴۷،۳۵۲۷،۳۲۰۰،۳۰۰۰	کششی	W-OH…H_2O
[۲۳ ,۲۲ ,۱۵]	۱۶۲۲،۱۶۲۵،۱۶۲۳،۱۶۱۳	خمشی	H-O-H
[۲۳ ,۲۲]	۱۳۹۸،۱۴۰۲،۱۴۰۰	کششی و خمشی	OH,W-O
[۲۴-۲۲]	۹۸۱،۹۷۵،۹۶۲،۹۷۷	کششی	W=O, W-O
[۲۴ ,۲۳]	۸۲۵،۸۳۱،۸۶۱،۸۹۲	کششی	W-O-W , O-W-O
[۲۲]	۶۱۱،۶۸۰	کششی	W-O-W
[۲۲]	۵۱۴،۵۹۲	کششی	W-O-O
[۲۲]	۴۱۷،۴۴۷	خمشی	W-O

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، طیف مشخصه‌ی اکسید تنگستن هیدراته در تمامی نمونه‌ها به طور نسبتا مشابهی دیده می‌شود و این بیانگر ساختار شیمیایی مشابه در همه نمونه‌هاست. با این وجود، تغییراتی در شدت قله‌ها دیده می‌شود که ناشی از تغییر غلظت پیوندهای شیمیایی است. با دقت در طیف‌های مربوط به این سه نمونه مشخص می‌شود که طیف‌ها به طور کلی مشابه هستند اما دو تفاوت بین نمونه $180^{\circ}C$ و سایر نمونه‌ها وجود دارد. اولین تفاوت وجود قله ضعیفی درعدد موج cm^{-1} ۱۴۰۲ است که در طیف‌های دو نمونه $150^{\circ}C$ و $165^{\circ}C$ مشاهده می‌شود. این قله مربوط به پیوند OH,W-O می‌باشد و درطیف مربوط به نمونه $180^{\circ}C$ دیده نمی‌شود. دومین تفاوت مربوط به حضور یک قله یا نوار پهن در گستره عدد موجی cm^{-1} ۳۲۰۰ -۳۰۰۰ مربوط به پیوند W-OH…H_2O است که در نمونه $180^{\circ}C$ وجود ندارد. هر دو مورد با نتایج XRD دو

www.SID.ir

Archive of SID

نمونه ۱۵۰°C و ۱۶۵°C که وجود آب در ساختار فازی نمونه را نشان می‌دهد، سازگاری دارد و بنابراین ناشی از وجود آب یا ترکیبات هیدراته در ساختارهای تشکیل شده در دماهای کمتر از ۱۸۰°C می‌باشد.



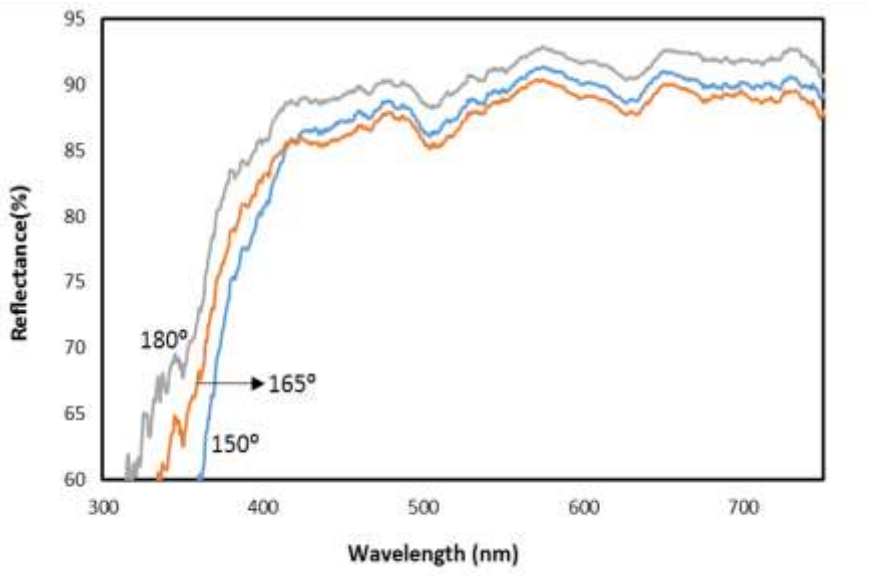
شکل۳: طیف FTIR نانوساختارهای اکسید تنگستن سنتز شده در دماهای مختلف.

۳-۴- خواص اپتیکی

شکل ۴ طیف بازتاب پخشی DRS حاصل از نانوساختارهای اکسید تنگستن که در دماهای متفاوتی سنتز شده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما از ۱۵۰°C تا ۱۸۰°C لبه جذب در طیف بازتاب به تدریج به سمت طول‌موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا شده است (انتقال به آبی با افزایش دما).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۴: طیف DRS نانوساختارهای WO_3 در دماهای مختلف ۱۵۰، ۱۶۵و ۱۸۰ درجه سانتیگراد.

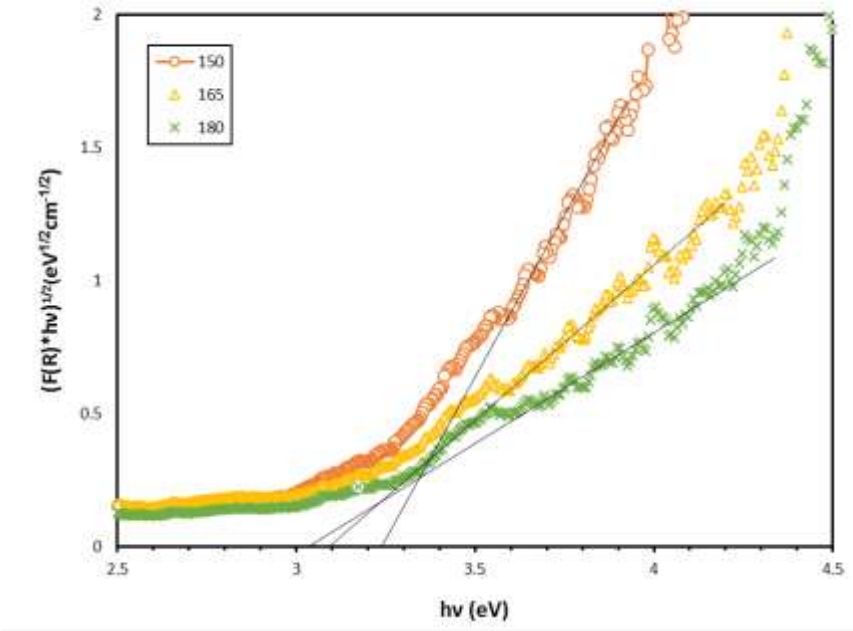
به منظور محاسبه گاف نواری نمونه‌ها از تابع معروف به تابع کوبلکا-مانک F(R) به صورت زیر استفاده می‌شود [۲۵] :

$$F(R)=\frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (۱)$$

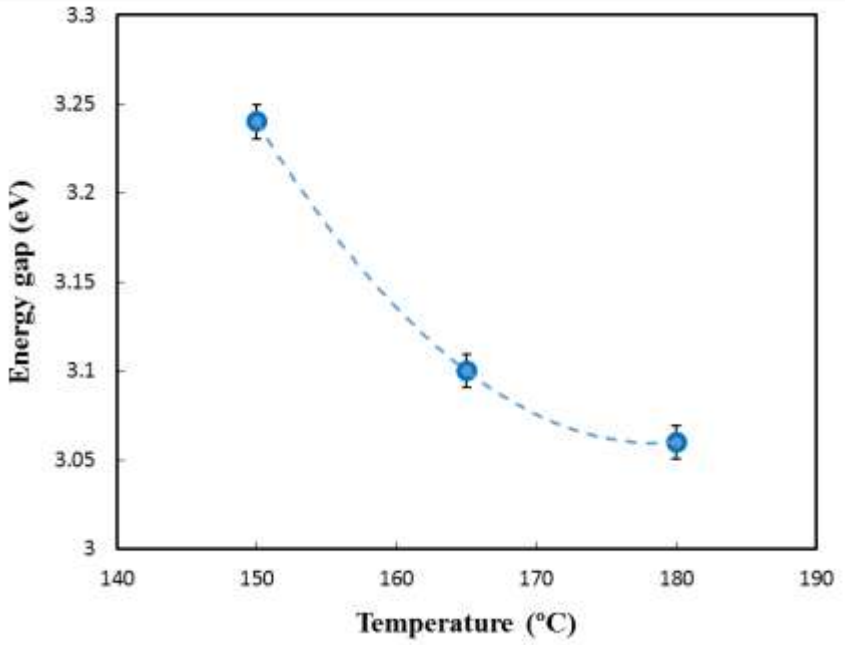
که در آن R مقدار بازتاب پخشی است. ازآنجایی که این تابع با ضریب جذب متناسب است، با استفاده از روش تاک و جایگزینی ضریب جذب با تابع F(R) می‌توان گاف نواری را برآورد نمود. برای منظور نمودار $(F(R)h\nu)^{1/2}$ بر حسب hν برای نانوساختارهای اکسید تنگستن در شکل ۵ رسم شده است. در شکل ۶ نمودار گاف نواری غیرمستقیم محاسبه شده برای نانوساختارهای اکسید تنگستن بر حسب دمای سنتز نشان داده شده است. با اینکه مقادیر گاف نواری به‌دست آمده با محدوده گزارش شده در تحقیقات قبلی انطباق دارد[۱۰]، نسبت به نانوساختارهای مشابه پهن‌تر است[۱۷, ۲۶]. گاف نواری پهن به‌دست آمده برای این نانوساختار، نشان دهنده این است که این ماده در بیشتر گستره نور مرئی شفاف است و فقط به ازای فوتون‌های با انرژی بیش از گاف نواری امکان جذب وجود دارد. این موضوع در طراحی قطعات اپتیکی و اپتوالکترونیکی از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که افزایش دمای هیدروترمال منجر به کاهش تدریجی گاف نواری از ۳/۲۴ eV تا ۳/۰۶ eV شده است. این نکته قابل توجه است که این کاهش در گاف نواری لزوماً با تغییر ساختار بلوری یا موفولوژی همراه نیست. به عنوان مثال، با افزایش دما از ۱۵۰ تا ۱۶۵ درجه سانتیگراد با اینکه ساختار بلوری و نیز موفولوژی نمونه‌ها تغییر چندانی نشان نمی‌دهد، اما گاف نواری کاهش یافته است. این تغییر در گاف نواری می‌تواند به دلیل افزایش اندازه بلورک‌ها باشد که در بخش XRD به آن اشاره گردید. این در حالی است که کاهش گاف نواری با افزایش دمـــا از ۱۶۵C° تا ۱۸۰C°، با تغییرات ناگهانی در مورفولوژی و ساختار بلوری همراه است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵: محاسبه گاف نواری از طیف DRS نمونه های سنتز شده در دماهای مختلف.



شکل ۶: تغییرات گاف نواری نانوساختارهای اکسید تنگستن بر حسب دمای سنتز .

٤- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوساختارهای اکسید تنگستن به روش هیدروترمال تک مرحله‌ای با موفقیت سنتز شدند. اثر دمای فرایند هیدروترمال بر روی خواص ساختاری، شیمیایی، و اپتیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد موفولوژی نانوساختارها کاملاً به دمای سنتز بستگی داشته و با افزایش دما از ۱۲۰ تا ۱۸۰ درجه سانتیگراد از نانوذرات آگلومره و نامنظم به نانوصفحات و سپس نانومیله‌های مجزا و نسبتاً منظم با نسبت طول به قطر ۱۲ تغییر کرد. همچنین نتایج XRD حاکی از افزایش کیفیت و

www.SID.ir

Archive of SID

اندازه بلوری و گذار فاز بلوری نانوساختارها از مکعبی به هگزاگونال با افزایش دما بود. طیف‌های FTIR نشان‌دهنده وجود ترکیبات هیدراته در نمونه‌های سنتز شده در دماهای زیر ۱۸۰ درجه سانتیگراد بودند. مطالعه بر روی خواص اپتیکی نانوساختارهای اکسید تنگستن نشان داد که این نمونه‌ها دارای گاف نواری پهن بوده که با افزایش دما مقدار گاف نواری از ۳/۲۴ تا ۳/۰۶ الکترون ولت کاهش نشان داد. در نتیجه، دمای هیدروترمال در کنترل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای اکسید تنگستن بسیار اثرگذار است.

۵- مراجع

[1] B. Mehrnoosh, A. Ali, *J. Of Applied Chemistry*, **10** (1394) 109, in Persian.

[2] Evecan, D., O. Gurcuoglu, and E.O. Zayim, *Microelectronic Engineering*, **128** (2014) 42.

[3] Wang, S., et al., *Journal of Materials Chemistry C*, **6**(2) (2018) 191.

[4] Gao, X., et al., *Materials Letters*, **84 (**2012) 151.

[5] Wei, S., et al., *Ceramics International*, **43**(2) (2017) 2579.

[6] Herdt, T., et al., *Nanoscale*, **11**(2) (2019) 598.

[7] Tahir, M.B., et al., *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14**(11) (2017) 2519.

[8] Zheng, B., et al., *Biomaterials Science*, **6**(6) (2018) 1379.

[9] Chai, Y., et al., *Procedia Chemistry*, **19** (2016) 113.

[10] Zheng, H., et al., *Advanced Functional Materials*, **21**(12) (2011) 2175.

[11] Bhosale, N.Y., et al., *Electrochimica Acta*, **246 (**2017) 1112.

[12] Wang, X., et al., *Materials Letters*, **130 (**2014) 248.

[13] Wenderich, K., et al., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**(7) (2018) 917.

[14] Soo-Min Park, Y.-C.N., and Chunghee Nam, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17 (**2017) 7719.

[15] Bai, S., et al., *Journal of Materials Chemistry*, **22**(25) (2012) 12643.

[16] Cao, S., et al., *Materials Letters*, **169 (**2016) 17.

[17] Adhikari, S. and D. Sarkar, *Electrochimica Acta*, **138 (**2014) 115.

[18] Huang, K., et al., *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**(15) (2008) 155417.

[19] Huang, R., et al., *Advanced Powder Technology*, **23**(2) (2012) 211.

[20] Nagy, D., et al., *RSC Advances*, **6**(40) (2016) 33743.

[21] Hassani, H., et al., *Materials in Electronics*, **22**(9) (2011) 1264.

[22] Díaz-Reyes, J., et al., *Superficies y vacío*, **21 (**2008) 12.

[23] Kumar, V.B. and D. Mohanta, *Bulletin of Materials Science*, **34**(3) (2011) 435.

[24] N. Prabhu, S.A., N. Muthukumarasamy, C. K. Senthilkumaran, *Journal of Nanomaterials and Biostructures*. **8**(4) (2013) 1483.

www.SID.ir

Archive of SID

[25] Nowak, M., B. Kauch, and P. Szperlich, *Review of Scientific Instruments*, **80**(4) (2009) 046107.
[26] Patil, V.B., et al., *Ceramics International*, **41**(3, Part A) (2015) 3845.

www.SID.ir