

بررسی اثر عامل احیاء شیمیایی بر سنتز و ویژگی‌های ساختاری ترکیب‌های دوبعدی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$

علی شیرپای^۱، محمدمهدی باقری محقی^{۲*}

۱- گروه فیزیک، مرکز علوم پایه، دانشگاه پدافند هوایی خاتم‌الانبیاء(ص)، تهران، ایران

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۳/۲۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۶/۳۱)

چکیده: تهیه نانو ساختارهای دوبعدی WTe_2 و MoTe_2 به روش‌های سنتز از محلول شیمیایی اهمیت بسیاری دارد. در روش‌های مختلف سنتز، از پیش ماده‌ها و غلظت‌های متفاوت استفاده می‌شود. در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ بر پایه واکنش احیاء شیمیایی از محلول، با دو عامل احیاء: بوروهیدرات سدیم (NaBH_4) و هیدرازین در جو گاز ازت تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها پس از احیاء شیمیایی بررسی شدند. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که در ترکیب دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ، پس از احیاء شیمیایی با NaBH_4 ، قله‌های پراش ترکیب‌های TeO_2 و WO_3 بطور مستقل تشکیل شده‌اند و پس از پازپخت در حضور هیدرازین، شدت آنها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. بر پایه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، ریختار نمونه‌ها بصورت نانوذرات کروی شکل یکنواخت است. در ترکیب $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ با احیاء شیمیایی، فازهای دیگر Te_2O_5 و $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ تشکیل می‌شوند و ریختار نانوذرات به شکل‌های شبه کره، میله‌ای و چندوجهی بوده که بیانگر تشکیل فازهای ترکیبی است. همچنین پیوندهای شیمیایی ترکیب‌ها و گاف انرژی نمونه‌ها به روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، و UV-Vis بررسی شدند.

واژه‌های کلیدی: واکنش احیاء شیمیایی، ویژگی‌های ساختاری $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ، ویژگی‌های ساختاری $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ ، ویژگی‌های اپتیکی، گاف انرژی.

مقدمه

به تازگی، نانو ساختارهای دوبعدی کالکوژنی WTe_2 و MoTe_2 در فازهای مختلف به عنوان عایق‌های توپولوژیک، عایق‌های گرمایی و قطعه‌های الکترونیکی و اسپینترونیک مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکسیدهای MoO_3 ، WO_3 و TeO_2 به صورت ترکیبی با مواد دیگر نیز برای کاربردهای مختلف بررسی شده‌اند. ترکیب‌های شیشه‌ای دربردارنده TeO_2 دارای ویژگی‌های برتر نسبت به سایر ترکیب‌های شیشه‌ای هستند و با افزودن اکسیدهای فلزات واسطه، می‌توان محدودیت‌های کاربردی آن را کاهش داد [۱-۵].

تری اکسید تنگستن (WO_3) به رنگ زرد ملایم، به دلیل جذب

مناسب در ناحیه مرئی طیف خورشید، استحکام و پایداری شیمیایی بالا در کاربردهای فوتوکاتالیزوری و سلول‌های فوتوالکترو شیمیایی (PEC) استفاده می‌شود [۶]. از دیگر مزایای WO_3 ، پایداری آن در برابر خوردگی سریع و کاربرد آن در فوتوآنها است. افزون بر این، WO_3 برای ساخت پیوندهای PECs همجنس با موفقیت به کار رفته [۷]. گاف انرژی WO_3 در گستره طیف خورشید قرار دارد و این ماده برای فعالیت فوتوکاتالیزوری و رسانش فوتوکاتالیزوری مناسب است [۸-۱۱]. MoO_3 یک اکسید نیمرسانای فلزات واسطه و دارای چند ساختار بلوری، شامل فازهای راستگوشی ($\alpha\text{-MoO}_3$)، تک-میله‌ای ($\beta\text{-MoO}_3$) و ششگوشی ($h\text{-MoO}_3$) است که به

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۶۲۰۲۱۴۱، نمابر: ۰۲۳۳۵۲۲۰۳۸۴، پست الکترونیکی: bmohagheghi@du.ac.ir

ترتیب از نظر ترمودینامیکی پایدار، شبه پایدار و نیمه پایدار هستند. MoO_3 یک نیمرسانای ذاتی از نوع n بوده و برای آن، گاف انرژی مستقیم حدود 3 eV و نیز گاف انرژی غیرمستقیم حدود 3.55 eV گزارش شده است [۱۳، ۱۲].

همچنین، TeO_2 دارای فازهای $\beta\text{-TeO}_2$ با ساختار راستگوشی و $\alpha\text{-TeO}_2$ با ساختار چارگوشی و یک فاز نیمه پایدار $\gamma\text{-TeO}_2$ است. $\alpha\text{-TeO}_2$ در فشار بالا به $\beta\text{-TeO}_2$ تبدیل می‌شود. یاخته یکه، هر دو فاز α و β دارای چهاراتم Te با اتم‌های اکسیژن در چهار گوشه‌ی یک دوهرمی سه گوشه‌ی است [۱۴].

بطور کلی، برای یک ترکیب دو مولفه‌ای شامل عناصر مختلف X و Y ، نیروهای پیوندی $X-X$ ، $Y-Y$ و $X-Y$ در انرژی بستگی مشارکت دارند. دو نوع ذره با ضرایب فیزیکی مختلف چون ثابت همیگر^۱ و بار سطحی متفاوت در ترکیب حضور دارند. به طور همزمان، عامل‌هایی چون کسر پکیدی و نسبت انرژی کل ذرات در ترکیب، بر سیستم کلونیدی اثر می‌گذارند. پایداری سیستم چندگانه نه تنها به بسیاری از عامل‌های اساسی چون ماهیت حلال و ذرات، قدرت پیوند یونی و اندازه و بار ذرات بستگی دارد، بلکه به برهمکنش‌های بین ذرات، از جمله نیروی‌های الکتروستاتیکی و واندروالس نیز وابسته است [۱۵]. از این رو با انتخاب WO_3 ، MoO_3 و TeO_2 به عنوان مولفه‌های X و Y ، عوامل مختلفی در شکل‌گیری ترکیبات نهایی نقش دارند. این مواد، گزینه‌های مناسبی به عنوان ناخالصی و فلز میزبان در کاربردهای مختلف هستند. در سال‌های اخیر، جنبه‌های مختلف ترکیب دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ از جمله حفاظت در برابر تابش رادیویی [۱۶]، ویژگی‌های گرمایی، آلیش، ضریب جذب گروه هیدروکسیل، افت جذب در شیشه و پایداری گرمایی بلور [۱۷]، ریزساختار و ویژگی‌های گرمایی آنها [۱۸] بررسی شده است.

در ترکیب دوتایی $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$ ، چگونگی قرارگیری اتم‌های Mo به مقدار MoO_3 بستگی دارد. اگر ترکیب شامل کمتر از ۲۵ درصد Mo باشد، بخشی از ساختارهای MoO_6 ، با Te چندوجهی پیوند کوتاه Te-O-Mo برقرار می‌کنند. با افزایش غلظت MoO_3 تا ۴۰ درصد، واحدهای TeO_4 به واحدهای TeO_3 تبدیل شده و در نتیجه مقدار اکسیژن غیرپیوندی در شبکه افزایش می‌یابد که منجر به کاهش پایداری ترکیب می‌شود. برای همه ترکیب‌ها، افزایش مقدار

اکسیژن غیرپیوندی نیز به تعداد پیوندهای دوگانه Mo=O و مختصات یون Mo بستگی دارد. افزایش غلظت به بیش از ۴۰ درصد، با تبدیل از Mo^{4+} به یون‌های Mo^{6+} همراه است که در نتیجه مقدار اکسیژن غیرپیوندی کاهش می‌یابد. در این زمینه، انتخاب MoO_3 به عنوان یک اکسید فلزی بلوری فعال در ترکیب‌های ممکن است نقش "اتصال داخلی"^۲ دوتایی، در شبکه میزبان، داشته باشد. انتظار می‌رود که در ترکیب دوتایی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ سازوکار رسانایی، بر پایه ظرفیت‌های مختلف یون‌های Mo بوده و از این رو، انرژی فعال‌سازی نسبت به ترکیب شیشه‌ای وانادیومی بیشتر باشد [۲۰، ۱۹]. به تازگی، بیشتر ترکیب‌های دوتایی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ برای استفاده در ترکیب شیشه‌ای به روش ذوب فلزات تهیه شده و ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی آنها بررسی و گردیده است [۲۰-۲۴].

اغلب برای سنتز ترکیب‌های دوتایی، روش ذوب پودرهای با خلوص بالا در دماهای به نسبت بالا که پرهزینه است به کار می‌رود. روش دیگر سنتز نانوساختارهای ترکیب‌های دوتایی بر اساس احیاء محلول‌های شیمیایی است که از نظر دمای سنتز پایین، فرایندهای ساده و ارزان بودن مواد اهمیت دارد. البته در فرایندهای سنتز امکان ورود برخی مواد ناخواسته وجود دارد که در مراحل شستشو مقدار آنها کاهش می‌یابد. نویسندگان پژوهش‌هایی پیرامون اثر پیش ماده متفاوت در شکل‌گیری فازهای ترکیبی به روش واکنش حالت جامد و احیا شیمیایی، بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ [۲۵، ۲۶] و همچنین اثر pH و دما بر شکل‌گیری ترکیب سه تایی $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [۲۷] انجام داده‌اند. از کاربردهای مهم احیاء شیمیایی در ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ رسیدن به مواد دوبعدی مهم WTe_2 و MoTe_2 در شرایط ویژه‌ای است از این رو در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ به روش واکنش گرمایی حالت جامد سنتز شده و پس از احیاء شیمیایی در دو مرحله، ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیب‌های دوتایی و سه تایی ایجاد شده، بررسی شد.

سنتز

در این پژوهش، برای سنتز نانوپودرهای ترکیب‌های دوتایی WO_3/TeO_2 و $\text{MoO}_3/\text{TeO}_2$ از روش واکنش احیاء شیمیایی استفاده شد. برای سنتز اکسید دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ، محلول WO_3 و TeO_2 در دو ظرف جداگانه تهیه شد، بطوری که

1- Hamaker constant

2- Intercalation

بحث و بررسی

مشخصه‌یابی ساختاری

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه‌های سنتز شده $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ پس از مرحله نخست و مرحله دوم احیا در شکل ۱ نشان داده شده است. دیده می‌شود که نمونه سنتز شده ترکیب دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ دارای فازهای WO_3 ، TeO_2 و Te است. البته، با توجه به روش سنتز، وجود فازهای دیگر از اکسید تلوریوم چون Te_4O_8 ، TeO_3 ، و فازهای ناپایدار اکسید تنگستن چون WO_2 ، $\text{WO}_{2.72}$ ، $\text{W}_{17}\text{O}_{47}$ ، $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ، W_5O_{14} و W_3O_8 با درصدهای کم در فراورده نهایی وجود دارد. قله‌های شدید در شکل ۱ نشان می‌دهند که در سنتز $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ فاز تلوریوم ماده غالب است و ماده احیا کننده درصد بیشتری از اکسید TeO_2 را بخاطر اختلاف الکترونگاتیوی کم تلوریوم و اکسیژن احیاء نموده است. همچنین دیده می‌شود که در نمونه سنتز شده ترکیب دوتایی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ پس از مرحله نخست بازپخت، فاز غالب اکسید TeO_2 است.

با احیاء دوباره نیز می‌توان بین دو ماده اکسیدی متفاوت واکنش شیمیایی ایجاد نمود. از این رو با مرحله دوم احیاء، بازپخت در حضور هیدرازین و جو گاز ازت، با کاهش اکسیژن در ترکیبات دوتایی سنتز شده، ایجاد ترکیب‌های دیگر نیز ممکن می‌گردد. چنان که در شکل ۱ دیده می‌شود، احیای دوم اثر مهمی بر ترکیب دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ نداشته و فقط شدت قله‌ها را کمی تغییر داده است. این در حالی است که پس از احیای مرحله دوم، ترکیب دوتایی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ فازهای جدید Te_2O_5 و $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ نیز تشکیل شده است. در سنتز ترکیب دوتایی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ و احیا با NaBH_4 ، فاز TeO_2 سریع احیا و به Te تبدیل می‌شود. در مرحله دوم احیا، با اینکه محیط احیاء شیمیایی در جو گاز ازت بوده، اما در اثر ارتعاش-های پیوندهای مختلف در شبکه، فاز TeO_2 به Te_2O_5 تبدیل شده است. در سیستم‌های شامل دو نوع ذرات مختلف، احیاء شیمیایی ممکن است بر بلورینگی ترکیب اثر گذاشته و سبب تشکیل بلور $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ یا آلیاژ $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ و حتی ترکیب $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ گردد.

شکل ۱ نشان می‌دهد که با مرحله دوم احیا، شدت قله‌های TeO_2 کاهش و $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ افزایش می‌یابد. با کاهش اکسیژن در ترکیب $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ و یا استفاده از پیش ماده‌های مناسب در سنتز شیمیایی، می‌توان به ساختار دوبعدی MoTe_2 دست یافت.

WO_3 در محلول آب دوبار یونیزه + آمونیاک + هیدرازین و TeO_2 را در محلول آمونیاک + اسید نیتریک جوشان حل شدند. در این فرآیند، WO_3 در محلول تقریباً حل شد و محلول به رنگ شیری مات تبدیل گردید. سرانجام، محلول دربردارنده TeO_2 به محلول شامل WO_3 اضافه شد. سپس مرحله نخست احیا در بشر سه دهانه با افزودن NaBH_4 (۰/۵ مولار) با آهنگ ۲۰ قطره در دقیقه به محلول دربردارنده WO_3/TeO_2 در محیط گاز ازت انجام شد. در اثر احیاء شیمیایی، رسوب سیاه رنگ تشکیل شد که پس از پالایش با عبور دادن آن از صافی و ۳ مرتبه شستشو با اتانول در دمای 50°C خشک گردید. مرحله دوم احیای پودر به دست آمده با بازپخت در جو گاز نیتروژن و درحضور بخار هیدرازین در دمای 230°C به مدت ۱ ساعت انجام شد.

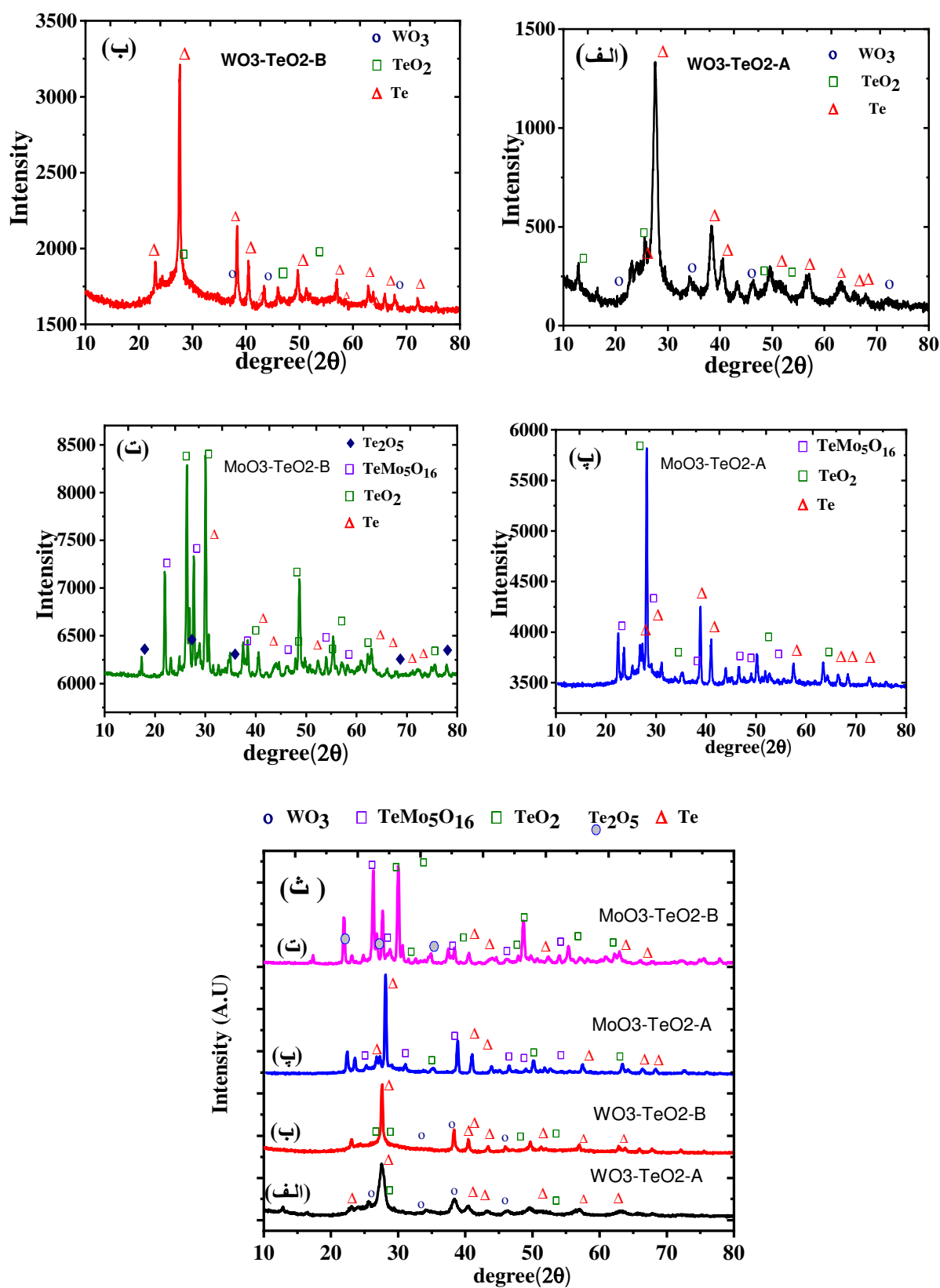
نمونه پس از مرحله نخست احیا با NaBH_4 نمونه $\text{WO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$ و پس از مرحله دوم احیا با هیدرازین $\text{WO}_3/\text{TeO}_2\text{-B}$ نامگذاری شد.

برای سنتز ترکیب اکسید دوتایی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ ، نخست MoO_3 در محلول آب دوبار یونیزه، آمونیاک و TeO_2 در اسید نیتریک+آمونیاک در دو بالن جدا حل شدند. سپس محلول MoO_3 به محلول TeO_2 افزوده شد. محلول به دست آمده در بشر سه دهانه ریخته شد و مرحله نخست احیاء شیمیایی محلول در NaBH_4 در حضور گاز ازت انجام شد. در اثر احیای شیمیایی، رسوبی سیاه رنگ تشکیل شد که پس از پالایش و عبور دادن از صافی و ۳ مرتبه شستشو با اتانول در دمای 50°C خشک گردید. مرحله دوم احیا با بازپخت پودر در جو گاز نیتروژن و بخار هیدرازین در دمای 230°C به مدت ۱ ساعت انجام شد.

نمونه پس از مرحله نخست احیاء با NaBH_4 نمونه $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$ و پس از مرحله دوم احیاء با هیدرازین $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-B}$ نامگذاری شد.

مشخصه‌یابی

همه نمونه‌های سنتز شده با پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل D8 Advance Bruker با طول موج تابشی $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ در دانشگاه دامغان، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 در شرکت آریا الکترون اپتیک، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) دوپرتوی PerkinElmer در محدوده $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ و طیف سنج UV-Vis در دانشگاه دامغان، مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی شدند.



شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های (الف) WO₃-TeO₂-A، (ب) WO₃-TeO₂-B، (پ) MoO₃-TeO₂-A، (ت) MoO₃-TeO₂-B، و (ث) نمودار مقایسه‌ای همه نمونه‌ها، پس از احیاء مرحله اول و دوم.

شرایط محیطی را طوری تغییر داد که اکسیژن این ترکیب کاهش یابد و یا حذف گردد، می‌توان به ماده دوبعدی $MoTe_2$ دست یافت.

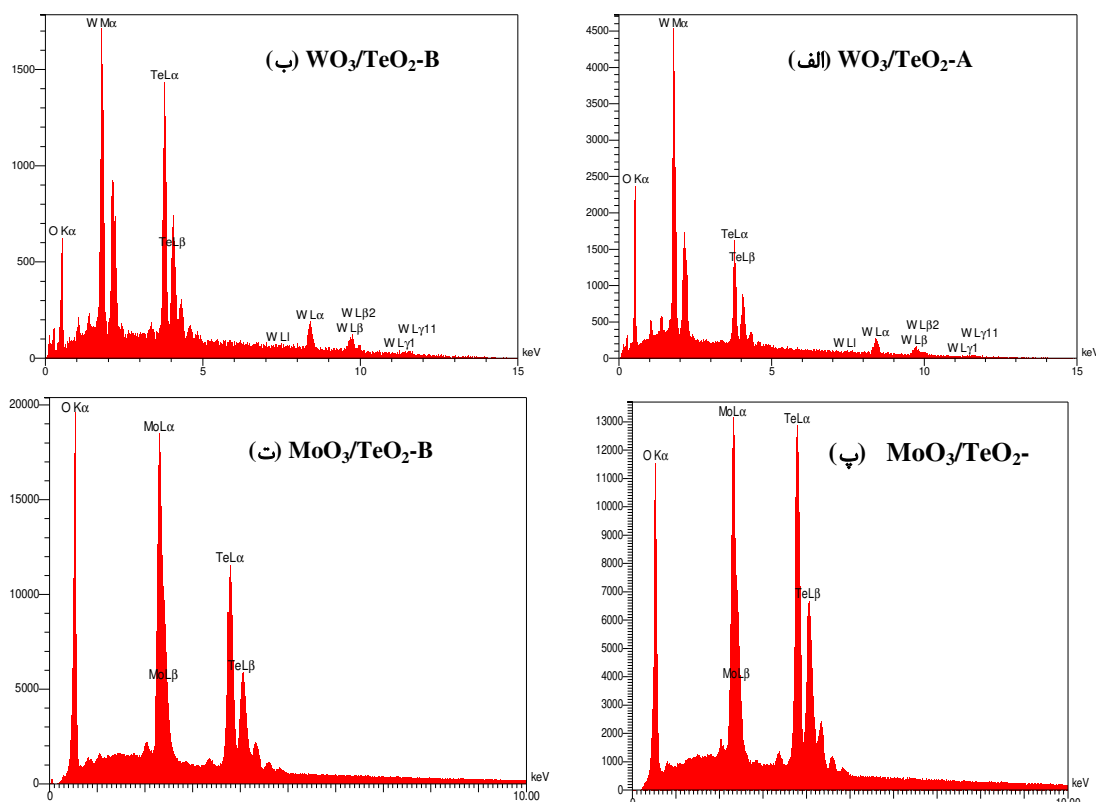
تغییر مقدار اکسیژن در ترکیب‌های دوتایی سنتز شده با طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) بررسی شد. طیف‌های EDX نمونه‌های بازپخت شده پس از مرحله اول احیاء و دوم در شکل ۲ و نتایج به دست آمده (مقدار عناصر W، Mo، Te و O) در جدول ۲ آورده شده‌اند. که پس از مرحله دوم احیاء، مقدار اکسیژن در ترکیب دوتایی WO_3 - TeO_2 کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته و TeO_2 با بیشترین اثرپذیری به تلوریم تبدیل شده است. این در حالی است که در ترکیب دوتایی MoO_3 - TeO_2 احیاء مرحله دوم اثر چندانی بر مقدار عناصر ترکیب نداشته است.

از مشکلات سنتز شیمیایی $MoTe_2$ با استفاده از پیش ماده TeO_2 ، احیاء زود هنگام TeO_2 و اختلاف الکترون‌گاتیوی کم اکسیژن و Te (0/3-0/4 eV) است [۲۵]. رفع این مشکل، نیازمند تغییراتی در محیط سنتز است. یکی از این تغییرات، روش احیاء شیمیایی با تغییر pH محلول است. در واقع، با تغییر pH محلول می‌توان به فازهای مهم WTe_2 یا $MoTe_2$ دست یافت.

با استفاده از نرم‌افزار XRD (HighScore Plus) می‌توان درصد فازهای تشکیل شده در هر ترکیب را بدست آورد. نتایج به دست آمده بر این اساس در جدول ۱ آورده شده است. دیده می‌شود که در مرحله دوم احیاء، اکسید تلوریوم بیشتر از اکسید تنگستن تأثیر پذیرفته است. همچنین درصد ترکیب $TeMo_5O_{16}$ پس از احیاء مرحله دوم کاهش می‌یابد. اگر بتوان

جدول ۱ درصد وزنی فازهای ترکیبی حاصل از، نمونه‌های WO_3 - TeO_2 -A، WO_3 - TeO_2 -B، MoO_3 - TeO_2 -A و MoO_3 - TeO_2 -B سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء براساس داده‌های XRD

نمونه	WO_3 (wt%)	$TeMo_5O_{16}$ (wt%)	TeO_2 (wt%)	Te_2O_5 (wt%)	Te (wt%)
WO_3 - TeO_2 -A	۴۶.۸	-	۲۸.۳	-	۲۸.۲
WO_3 - TeO_2 -B	۷۱.۷	-	۳	-	۲۵.۳
MoO_3 - TeO_2 -A	-	۳۹	۶	-	۵۵
MoO_3 - TeO_2 -B	-	۳۱	۳۰	۳۲	۷



شکل ۲ طیف EDX نمونه‌های (الف) WO_3 - TeO_2 -A، (ب) WO_3 - TeO_2 -B و (پ) MoO_3 - TeO_2 -A، (ت) MoO_3 - TeO_2 -B سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.

جدول ۲ درصد عنصری نمونه‌های WO_3 - TeO_2 -B، WO_3 - TeO_2 -A، MoO_3 - TeO_2 -B، MoO_3 - TeO_2 -A سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء براساس داده‌های EDX

نمونه	O (at%)	Te (at%)	W یا Mo (at%)
WO_3 - TeO_2 -A	۴۰٫۰۵	۴۷٫۱۲	۱۲٫۸۳
WO_3 - TeO_2 -B	۱۷٫۸۵	۶۹٫۸۴	۱۲٫۳۱
MoO_3 - TeO_2 -A	۳۹٫۱۰	۳۱٫۷۹	۲۹٫۱۰
MoO_3 - TeO_2 -B	۴۰٫۸۴	۲۸٫۶۲	۳۰٫۵۴

ریختار نانو پودرها

برای بررسی ریختار پودرها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل روبشی FE-SEM استفاده شد. فازهای WO_3 ، TeO_2 و Te بترتیب دارای ساختارهای چارگوشی، تک میلی یا هشت وجهی، و ششگوشی هستند. براساس تصاویر FE-SEM نمونه‌ها در شکل ۳، تقریباً همه نانوذرات بصورت نانوبلورک‌های جدا یا متصل بهم دیده می‌شوند. اندازه نانوذرات در نمونه‌های WO_3 - TeO_2 -B و WO_3 - TeO_2 -A در گستره ۱۴۰-۷۵ نانومتر تعیین شد. همچنین در ترکیب MoO_3 - TeO_2 ، فازهای TeO_2 ، Te_2O_5 ، Te و $TeMo_5O_{16}$ بترتیب دارای ساختارهای چارگوشی، تک میلی، ششگوشی و هشت وجهی هستند، و بر پایه تصاویر FE-SEM، نمونه‌ها تقریباً بصورت نانو ذرات شبه کروی به هم چسبیده دیده می‌شوند. اندازه نانوذرات در نمونه‌های MoO_3 - TeO_2 -A حدود ۲۵ نانومتر و برای نمونه‌های MoO_3 - TeO_2 -B حدود ۴۰ نانومتر تعیین شد.

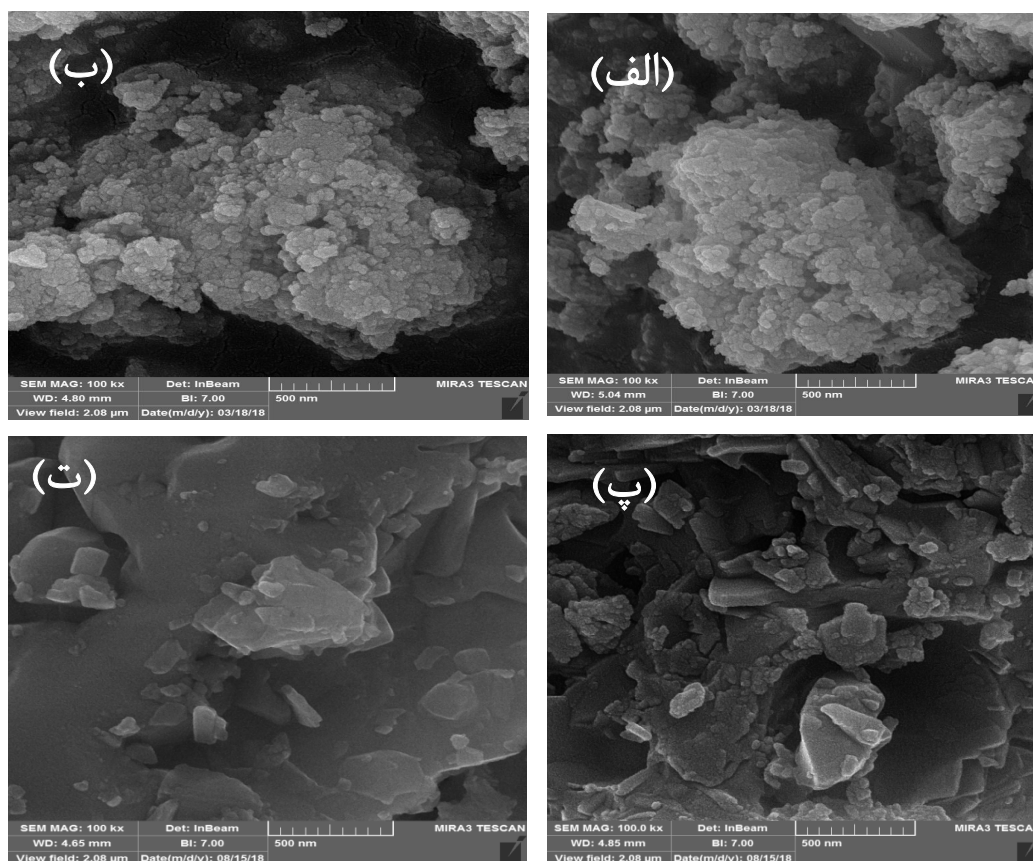
ساختار پیوندهای شیمیایی

ساختار مولکولی نمونه‌های سنتز شده یا طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) بررسی شد. طیف FT-IR نمونه‌های سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیا در شکل ۴ نشان داده شده است.

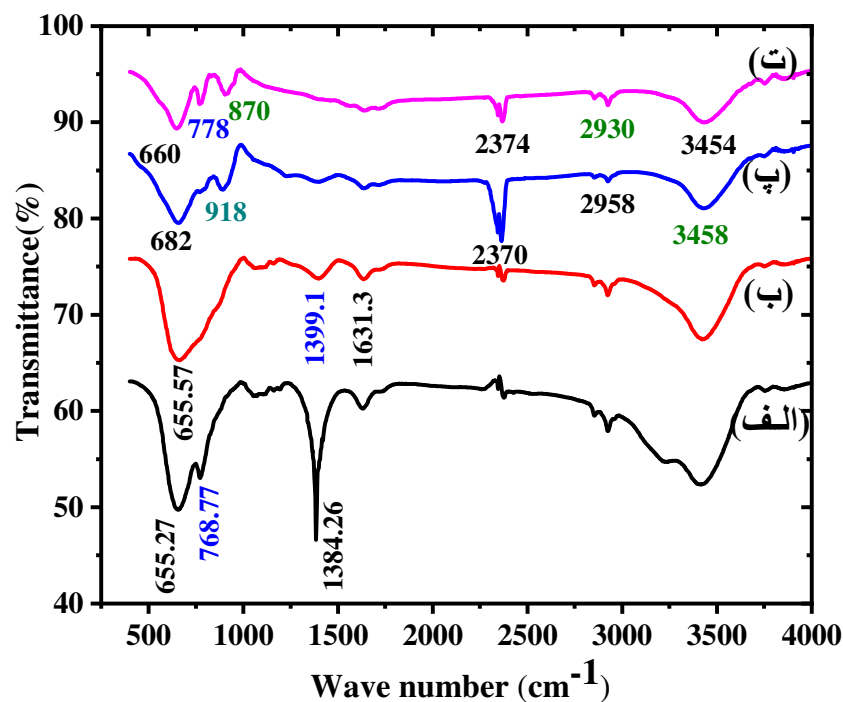
در ساختار بلوری WO_3 ، اتم تنگستن در مرکز شبکه هشت وجهی WO_6 و اکسیژن در رأس آن جای دارد. برای چنین آرایه‌ای، ارتعاش‌های فعال از پیوندهای $W=O$ ، $W-O$ و $W-O-W$ هستند. بطور کلی، نوارهای FT-IR ترکیب WO_3 - TeO_2 در گستره $352-318\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش $W-O-W$ از WO_6 بوده در حالی که در گستره $470-439\text{ cm}^{-1}$ متناظر با ارتعاش یا تغییر طول پیوند $Te-O-Te$ یا $Te-O-W$ هستند. قله‌های در $638-606\text{ cm}^{-1}$ و 731 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند $Te-O$ دو هرمی قاعده مثلثی TeO_4 و قله در گستره $776-708\text{ cm}^{-1}$ از ارتعاش کششی هرم قاعده مثلثی TeO_3 یا TeO_{3+1} هستند. قله در 852 cm^{-1} متناظر با ارتعاش $W-O-W$ مربوط به WO_4 یا WO_6

است. قله در گستره $938-912\text{ cm}^{-1}$ بیانگر ارتعاش پیوند $W-O^-$ و $W=O$ مربوط به WO_4 و WO_6 است، سرانجام قله-های حدود 1400 و 1600 cm^{-1} بیانگر ارتعاش پیوند $W-OH$ [۲۶] و در $1645-1640\text{ cm}^{-1}$ و $3477-3478\text{ cm}^{-1}$ بترتیب مربوط به پیوند $O-H$ و $Te-O-H$ هستند [۲۷]. قله-های دیده شده در شکل ۴ با نتایج مراجع [۲۸-۳۰] همخوانی دارند.

همچنین در ترکیب دوتایی MoO_3 - TeO_2 ، قله در $682-660\text{ cm}^{-1}$ به ناشی از مد کششی متقارن پیوند $Te-O_{ax}$ ، قله در $805-771\text{ cm}^{-1}$ بیانگر ارتعاش پیوند $O-Te-O$ و قله در $928-910\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش پیوند $Mo-O-Te$ هستند [۱۹]. از آنجا که ساختار MoO_3 از چندوجهی‌های MoO_6 تشکیل شده و همچنین در فرآیند سنتز ممکن است خم‌شدن و شکستن پیوندهای $Te-O-Te$ موجود در TeO_2 موجب تبدیل آن به ساختار TeO_{4+1} شوند، این تغییرات ساختاری ناشی از افزایش اکسیژن‌های غیر همسایه در ترکیب‌هاست. همچنین افزودن یک فلز واسطه به ساختار بر پایه Te می‌تواند پیوند $Te-O-Te$ را بشکند و به‌عنوان یک اصلاح‌کننده در شبکه عمل کرده و پیوندی شبیه $Te-O-X$ را تشکیل دهد. این ارتعاش‌ها در سیستم ترکیب دوتایی TeO_2 - MoO_3 ممکن است رخ دهد. در ترکیب دوتایی TeO_2 ، MoO_3 ، افزایش مقدار اکسیژن‌های غیرهمسایه نیز به پیوندهای $Mo=O$ و مختصات یون Mo بستگی دارد. با افزایش غلظت MoO_3 ، در اثر کاهش مقدار اکسیژن‌های غیرهمسایه انتقال از Mo^{+4} به یون‌های Mo^{+6} وجود دارد. از شکل ۴ دیده می‌شود که طیف FT-IR ترکیب دوتایی WO_3 - TeO_2 پس از مرحله دوم احیا تغییر قابل ملاحظه‌ای کرده است که در نتایج XRD نیز مشاهده شد. (ترکیب WTe_2 پس از مرحله دوم احیا دیده نشد). همچنین به دلیل ترکیب‌های تقریباً یکسان ولی با درصد‌های ترکیب متفاوت، نمونه‌های پس از احیای مرحله اول و دوم طیف تقریباً یکسانی دارند.



شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های (الف) $\text{WO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$ ، (ب) $\text{WO}_3\text{-TeO}_2\text{-B}$ و (پ) $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$ ، (ت) $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-B}$ ، سنتز شده پس از احیاء.



شکل ۴ طیف FT-IR نمونه‌های (الف) $\text{WO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$ ، (ب) $\text{WO}_3\text{-TeO}_2\text{-B}$ و (پ) $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-A}$ و (ت) $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2\text{-B}$ ، سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیاء.

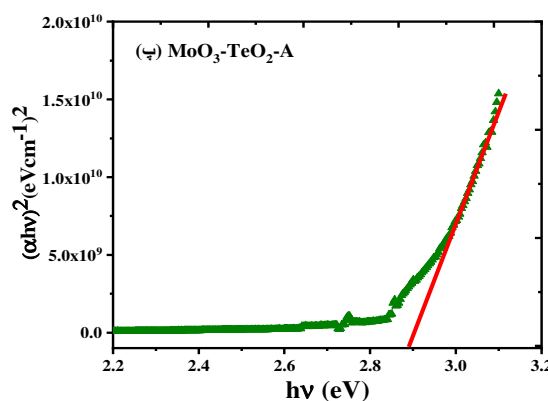
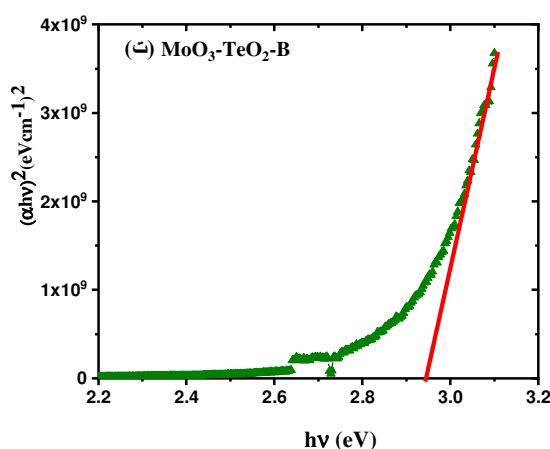
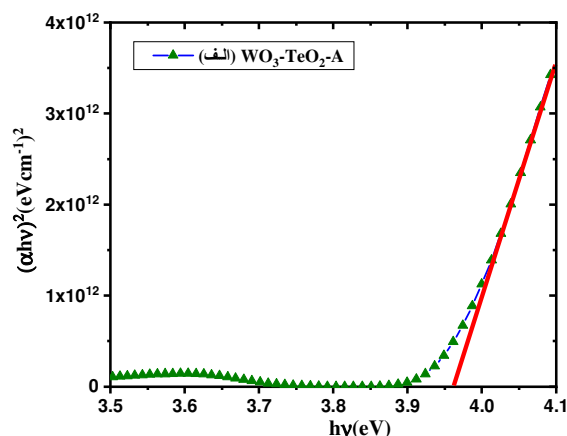
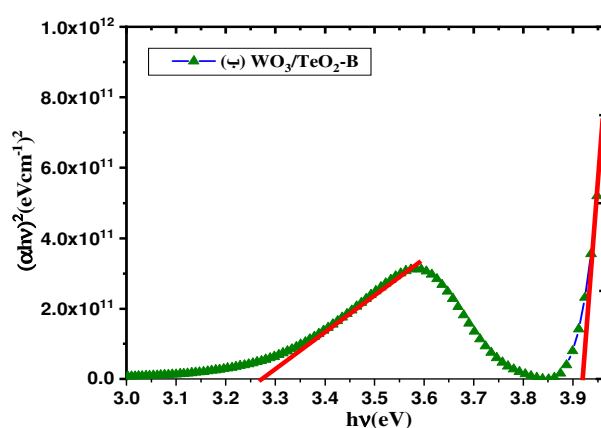
گاف اپتیکی

ترکیب دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ پس از مرحله دوم احیا، دارای دو گاف انرژی است. به عبارتی، این ترکیب پس از احیای مرحله دوم به حالت $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ تبدیل شده که گاف کوچک مربوط به TeO_2 و گاف بزرگتر مربوط به WO_3 است. همچنین در ترکیب دوتایی $\text{MoO}_3/\text{TeO}_2$ پس از احیای مرحله دوم، گاف انرژی افزایش یافته، اما تغییری در ساختار بلور ایجاد نشده است که با نتایج XRD همخوانی دارد.

گاف انرژی (Eg) ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و TeO_2 - MoO_3 پس از مرحله اول و دوم احیا با رسم نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $(h\nu)$ و براساس رابطه $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ که α ضریب جذب، A یک ثابت و $h\nu$ انرژی فرودی است تعیین شد (شکل ۵) در جدول ۳ آورده شده که گستره تغییرات آن در $2.7 - 3.96 \text{ eV}$ است. با توجه به شکل ۵ دیده می‌شود که

جدول ۳ مقدار گاف انرژی ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ پس از مرحله اول و دوم احیا.

نوع سنتز	$E_{g1} \text{ (eV)}$	$E_{g2} \text{ (eV)}$
$\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ - A	-	۳٫۹۶
$\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ - B	۳٫۲۷	۳٫۹۲
$\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ - A	۲٫۸۴	-
$\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ - B	۲٫۹۱	-



شکل ۵ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ برای نمونه‌های (الف) $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ، (ب) $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ، (پ) $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ و (ت) $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ سنتز شده پس از مرحله اول و دوم احیا.

برداشت

در این پژوهش، ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ بر پایه واکنش احیاء شیمیایی سنتز شدند. تهیه محلول در دو مرحله احیاء شیمیایی با بوروهیدرات سدیم و هیدرازین، انجام شد. نتایج پراش پرتو X نشان داد که پس از مرحله نخست احیاء، برای ترکیب $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ فازهای تلوریوم، اکسید تلوریوم و اکسید تنگستن تشکیل شده است و پس از مرحله دوم احیاء، امکان تشکیل فاز WTe_2 وجود دارد. در ترکیب دوتایی $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ پس از مرحله نخست احیاء فازهای تلوریوم، اکسید تلوریوم و ترکیب سه‌تایی $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ تشکیل شده‌اند و پس از مرحله دوم احیاء امکان تشکیل فازهای دیگری از جمله Te_2O_5 و MoTe_2 وجود دارند. در واقع از آنجا که در سنتز ترکیب دوتایی $\text{MoO}_3/\text{TeO}_2$ ، براحتی ترکیب سه‌تایی $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ شکل گرفته است، می‌توان با بهینه کردن شرایط احیاء شیمیایی به ماده دوبعدی MoTe_2 دست یافت. برای رسیدن به ترکیب WTe_2 در سنتز ترکیب دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ، نیاز به جو بدون اکسیژن در دمای بالا است. همچنین ریخت‌شناسی با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که ذرات در نانوپودرها به شکل‌های کروی و مکعبی هستند. طیف‌سنجی FT-IR تشکیل ترکیب‌های دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ و $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ پس از احیاء مرحله دوم ترکیب دوتایی را تایید کرد. نتایج طیف‌سنجی UV-vis نشان داد که در ترکیب دوتایی $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ با احیاء مرحله دوم، نوار انرژی از حالت تک گاف به حالت گاف دوگانه تبدیل می‌شود.

مراجع

- [1] Mazhar N. A., Xiong J., Flynn S., Tao J., Gibson Q. D., Schoop L. M., Liang T., Haldolaarachchige N., Hirschberger M., Ong N. P., Cava R. J., "Large, non-saturating magnetoresistance in WTe_2 ", *NATURE*, 514 (2015) 205–208.
- [2] Zeng H., Liu G.B., Dai J., Yan Y., Zhu B., He R., Xie L., Xu Sh., Chen X., Yao W., Cui X., "Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides", *SCIENTIFIC REPORTS*, 3 (2013) 1608.
- [3] Qian X., Liu J., Fu L., Li J., "Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides", *Materials and Methods*, 346 (2014) 6215.
- [4] R. Bhimanapati G., Lin Z. et al., "Recent Advances in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene", *ACS Nano*, 9 (2015) 11509–11539.
- [5] Chhowalla M., Shin H. S., Eda G., Li L. J., Loh K. P., Zhang H., "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *NATURE CHEMISTRY*, 5 (2013) 263–275.
- [6] Oka N., Murata A., Nakamura S.I., Jia J., Iwabuchi Y., Kotsubo H., Shigesato Y., "Visible-light active thin-film WO_3 photocatalyst with controlled high-rate deposition by low-damage reactive-gas flow sputtering", *APL Mater.*, 3 (2015) 104407.
- [7] Yoon H., Malia M. G., Kima M., Al-Deyab S. S., Yoon S. S., "Electrostatic spray deposition of transparent tungsten oxide thin-film photoanodes for solar water splitting", *Catalysis Today* 260 (2016) 89–94.
- [8] Wang F., Di Valentin C., Pacchioni G., "Rational Band Gap Engineering of WO_3 Photocatalyst for Visible light Water Splitting", *Chemcatchem*, 4 (2012) 476–478.
- [9] Bignozzi C.A., Caramori S., Cristino V., Argazzi R., Meda L., Tacca A., "Nanostructured photoelectrodes based on WO_3 : applications to photooxidation of aqueous electrolytes", *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 2228–2246.
- [10] Lewis N.S., "Chemical control of charge transfer and recombination at semiconductor photoelectrode surfaces", *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 6900–6911.
- [11] Maldotti A., Molinari A., "Design of Heterogeneous Photocatalysts Based on Metal Oxides to Control the Selectivity of Chemical Reactions", *Photocatalysis*, 303 (2011) 185–216.
- [12] Wongkrua P., Thongtem T., Thongtem S., "Synthesis of h - and α - MoO_3 by refluxing and calcination combination: Phase and morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization", *Journal of Nanomaterials*, 79 (2013) 702679.
- [13] Maia L., Yanga F., Zhao Y., Xua X., Xua L., Hua B., Luo Y., Liu H., "Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties", *Materials today*, 14 (2011) 7–8.
- [14] Li Y., Fan W., Sun H., Cheng X., Li P., Zhao X., "Structural, electronic, and optical properties

metal oxide glasses within the WO_3 - MoO_3 - TeO_2 system to investigate the shielding properties of radiation applications", Progress in Nuclear Energy, 104 (2018) 280-287.

[24] Mekki A., Khattak G.D., Wenger L.E., "Structural and magnetic properties of MoO_3 - TeO_2 glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) 2493-2500.

[25] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., "The effect of pH and annealing temperature on $TeMo_5O_{16}$ ternary compound: investigation of structural and optical properties", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 91 (2019) 233-245.

[26] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., "The effect of chemical reduction conditions on the structural and optical properties of WO_3 - TeO_2 binary compounds by controlled synthesis from oxide precursors", Applied Physics A, 124 (2018) 627.

[27] Shirpay A., Bagheri Mohaghegh M. M., "The precursor solution effect on the synthesis, structure, and optical properties of the WO_3 - TeO_2 binary compound", Applied Physics A, 125 (2019) 262.

[28] Chen K., Chen Z., Wan X., Zheng Z., Xie F., Chen W., Gui X., Chen H., Xie W., Xu J., "A Simple Method for Synthesis of High-Quality Millimeter-Scale 1T' Transition-Metal Telluride and Near-Field Nano-optical Properties", Adv. Mater., 29 (2017) 1700704.

[29] Elkhoshkhany N., Abbas R., El-Mallawany R., Fraih A. J., "Optical properties of quaternary TeO_2 - ZnO - Nb_2O_5 - Gd_2O_3 glasses", Ceram. Int., 40 (2014) 14477-14481.

[30] Celikbilek M., E. Ersundu A., Aydin S., "Glass Formation and characterization studies in the TeO_2 - WO_3 - Na_2O System", J. Am. Ceram. Soc., 96(5) (2013) 1470-1476.

of α , β , and γ - TeO_2 ", J Appl Phys., 107 (2010) 093506

[15] ZHANG X., ZHANG Y., CHEN H., GUO L., "Effect of pH on rheology of aqueous Al_2O_3 - SiC colloidal system", Journal of Advanced Ceramics, 3 (2014) 125-131.

[16] Sayyed M.I., Qashou S. I., Khattari Z.Y., "Radiation shielding competence of newly developed TeO_2 - WO_3 Glasses", Journal of Alloys and Compounds, 696 (2017) 632-638.

[17] Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Chilyasov A.V., Kraev I.A., Lobanov A.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Pushkin A.A., Gerasimenko V.V., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M., "High-purity TeO_2 - WO_3 - (La_2O_3 , Bi_2O_3) glasses for fiber-optics", Optical Materials, 33 (2011) 1911-1915.

[18] Celikbiek M., Ersundu A.E., Solak N., Aydin S., "Investigation on thermal and microstructural characterization of TeO_2 - WO_3 system", J. Alloys Compd., 509 (2011) 5646-5654.

[19] Gomes Jr. J. L., Piazzetta R. L. S., Gonçalves A., Somer A., Cruz G. K., Serbena F. C., Novatskia A., "Correlation between nonbridging oxygens and the thermal and optical properties of the TeO_2 - Li_2O - MoO_3 glassy system", J. Mater. Res., 30 (2015) 16.

[20] Manisha P., Hirota K., Tsujigami Y., Sakata H., "Structural and electrical properties of MoO_3 - TeO_2 glasses", J. Phys. D: Appl. Phys., 34 (2001) 459-464.

[21] Gedikoğlu N., Ersundu A.E., Aydin S., Çelikbilek Ersundu M., "Crystallization behavior of WO_3 - MoO_3 - TeO_2 glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 501 (2018), 93-100.

[22] Moiseev A.N., et al., "Production and properties of high purity TeO_2 - ZnO - Na_2O - Bi_2O_3 and TeO_2 - WO_3 - La_2O_3 - MoO_3 ", J. Opt. Mater., 33 (2011) 1858-1861.

[23] Ersundu A.E., Büyükyıldız M., Çelikbilek Ersundu M., Şakar E., Kurudirek M., "The heavy