



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.  
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



## تهیه نانوکامپوزیت سولفید کادمیوم / سولفید روی- پلیمر به روش شیمی یونی

### پی‌درپی

یاشار عزیزیان کلاندرق<sup>۱,۲,۳</sup>، جاوید فرازین<sup>۱,۲</sup>، غلامرضا پیرقلی گیوی<sup>۱,۲,۳,۴</sup>

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران<sup>۱</sup>

گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه فناوری های نوین سبلان، نمین، ایران<sup>۲</sup>

گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، نمین، ایران<sup>۳</sup>

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران<sup>۴</sup>

yashar.a.k@gmail.com, javidfarazin@gmail.com, rezapirgholi@gmail.com

چکیده - در این پژوهش، نانوکامپوزیت سولفید کادمیوم / سولفید روی- پلیمر با ضخامت قابل تنظیم به روش شیمی یونی پی‌درپی تهیه شده است. میکرو سکویی الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM)، میکرو سکویی نیروی اتمی (AFM) و طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش برای بررسی ریخت شناسی، میزان زبری سطح، ویژگیهای ساختاری و اپتیکی مواد نانوکامپوزیت تهیه شده، استفاده شده است. اثر محدودشدگی کوانتومی الکترونها و حفره ها در نانو ساختارهای نیمرسانا در سیکل های پایین تر سیلار مشاهده شده است. نتایج حاصل از آنالیزها نشان می دهد که با افزایش تعداد سیکل ها اندازه ذرات افزایش یافته و موقعیت قله طیف جذبی نانو ساختارها به سمت طول موجهای بالاتر جابه جا شده و در نتیجه گاف انرژی کاهش یافته است. همچنین میزان ترشوندگی سطح با استفاده از اندازه گیری زاویه تماس قطره آب بر روی سطح نانوکامپوزیت انجام شده و نتایج نشان دادند که با افزایش تعداد سیکل ها، زاویه تماس افزایش و در نتیجه میزان ترشوندگی سطح کاهش یافته است.

کلید واژه- ترشوندگی، خواص اپتیکی، سیلار، مواد نانوکامپوزیت، نیمرسانا

## Preparation of CdS/ZnS-polymer nanocomposite by SILAR method

Yashar Azizian-Kalandaragh<sup>1,2,3</sup>, Javid Farazin<sup>1,2</sup>, and Gholamreza Pirgholi-Givi<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Mohaghegh Ardabili, P.O. Box 179, Ardabil, Iran

<sup>2</sup> Department of Engineering Sciences, Sabalan University of Advanced Technologies (SUAT), Namin, Iran

<sup>3</sup> Department of Advanced Technologies, University of Mohaghegh Ardabili, Namin, Iran

<sup>4</sup> Department of Physics, University of Guilan, Rasht, Iran

yashar.a.k@gmail.com, javidfarazin@gmail.com, rezapirgholi@gmail.com

**Abstract-** In this study, size-tunable CdS/ZnS- polymer nanocomposite materials were successfully prepared using SILAR method. Field Emission Scanning electron microscopy (FE-SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and UV-Visible absorption techniques was used for morphological, surface roughness, structural and optical properties of the prepared nanocomposite materials. The confinement of electrons and holes have observed in semiconductor nanostructured materials in lower cycles of SILAR. The results of the analysis show that with increasing the number of cycles, the nanoparticle size increase, and the absorption peak of the nanostructures shifts towards higher wavelengths and consequently the energy gap decrease. Wettability measurement of CdS/ZnS- polymer nanocomposite materials was investigated by contact angle measurement of water drop on the surface. Wettability measurement of ZnS-scotch tape nanocomposite materials was investigated by contact angle measurement of water drop on the surface, and results show that with increasing of the number of cycles, the contact angle increase and the surface wettability decrease.

**Keywords:** Wettability, optical properties, SILAR, nanocomposite materials, semiconductor.

تحقیقات و صنعت کاربرد گسترده‌ای دارد. بر خلاف زیرلایه-های پلیمری معمولی مانند پلی آمید و پلی اتیلن، نوار اسکاچ به راحتی به اشیاء مختلف و سطوح خمیده می‌چسبد و از آن به عنوان زیرلایه برای ساخت ترانزیستورهای گرافینی در دستگاه‌های الکترونیکی استفاده می‌شود [۵]. در این پژوهش از نوارچسب اسکاچ (Scotch Tape) به عنوان زیر لایه پلیمری برای تهیه نانوکامپوزیت سولفید کادمیوم/ سولفید روی-پلیمر به روش شیمی یونی پی‌درپی استفاده شده و تاثیر افزایش تعداد سیکل‌ها و در نتیجه افزایش اندازه نانوساختارها بر ریخت و خواص اپتیکی نانوکامپوزیت تهیه شده مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین تاثیر اندازه نانوساختارها و ریخت سطح، بر میزان ترشوندگی سطح مورد بررسی قرار گرفته است.

### بخش تجربی

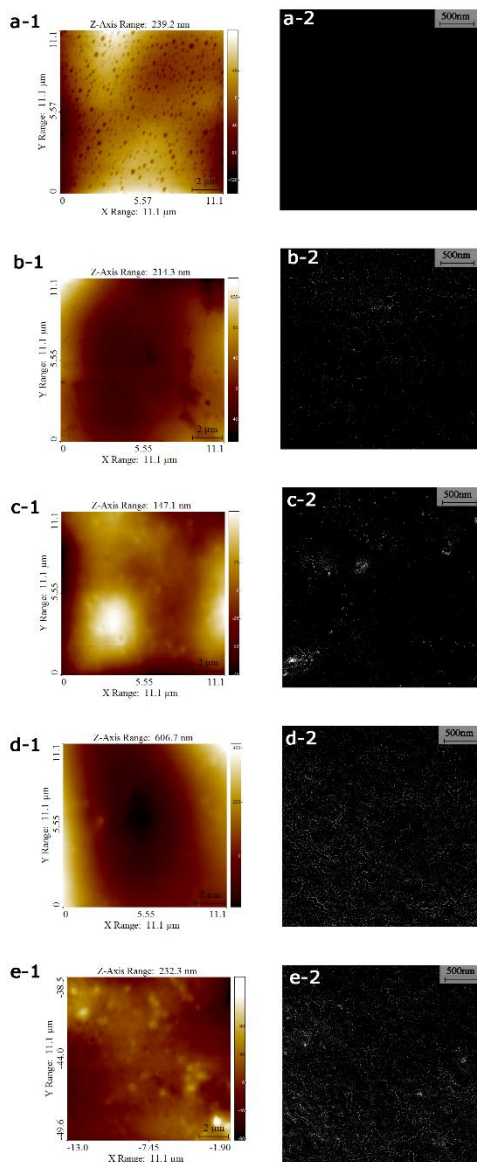
#### تهیه ی نانوکامپوزیت سولفید کادمیوم/ سولفید روی-پلیمر

برای تهیه این نانوکامپوزیت ابتدا مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۲ مولار سدیم سولفات به عنوان منبع آنیون‌های  $S^{2-}$ ، و ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول‌های ۰/۲ مولار کادمیوم استات و زینک استات به عنوان منبع کاتیون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  تهیه شد. در مرحله بعد نوار اسکاچ به عنوان زیرلایه،

### مقدمه

در سالهای اخیر، خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نانوکامپوزیت نیمرسانا- پلیمر از نظر تئوری و تجربی به طور گسترده‌ای مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱]. ZnS بواسطه داشتن گاف انرژی پهن در دمای اتاق ( $3/54 eV$ )، ضریب شکست بالا ( $2/35$ ) و شفافیت بالا در محدوده مرئی در دستگاه‌های الکترو لومینسانس، دیودهای نشر نوری، نمایشگرهای صفحه تخت، فوتوکاتالیست، باتریهای خورشیدی و سنسورهای نوری [۲] استفاده شده است. همچنین CdS یکی از مهمترین نیمرساناهای گروه II-VI با گاف انرژی مستقیم ( $2/4 eV$ ) بعنوان یکی از مهمترین مواد الکترونیکی و اپتوالکترونیکی در دستگاههای اپتیک غیرخطی ترانزیستورها و باتریهای فوتوولتاییک استفاده می‌شود [۳]. از بین روش‌های مختلف برای تهیه فیلم، روش شیمی یونی پی‌درپی به دلیل مزایایی از قبیل سادگی تهیه، عدم نیاز به توان، خلا و دمای بالا، کنترل ضخامت فیلم با تغییر تعداد سیکل‌های رسوب توجه محققین زیادی را بخود جلب کرده است [۴]. نوارچسب اسکاچ (Scotch Tape) نوعی چسب پلیمری ضد آب و انعطاف پذیر است که از استات سلولز، رزین و لاستیک ساخته شده و دارای یک روکش پستی است و در زمینه‌های مختلفی مانند پزشکی،

افزایش سیکل‌ها تا سیکل ۱۲، با افزایش اندازه دانه‌ها و با توزیع تصادفی نانوذرات بر روی سطح، زبری سطح افزایش یافته است. دوباره با افزایش تعداد سیکل‌ها تا سیکل ۱۶، نانوذرات قرار گرفته بر روی سطح جدید موجب پر شدن نسبی سطح و در نتیجه کاهش زبری آن شده‌اند. در شکل ۱ قسمتهای (a-۳, b-۳, c-۳, d-۳, e-۳) و (a-۴, b-۴, c-۴, d-۴, e-۴) مربوط به تصاویر SEM و SEM پردازش شده نمونه‌های تهیه شده است که شامل نانوساختارهای بسیار کوچک و تقریباً یک شکل در روی زیرلایه پلیمری هستند.

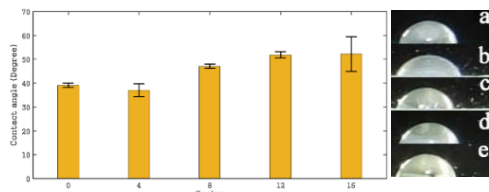


ابتدا به مدت ۳۰ ثانیه در محلول کادمیوم استات برای جذب کاتیون‌های  $Cd^{2+}$  بر روی زیرلایه قرار گرفته و سپس به مدت ۱۰ ثانیه در بشر حاوی آب دوبار یونیزه برای حذف پیوندهای سست یونهای کادمیوم از زیرلایه قرار گرفت. سپس، زیر لایه به مدت ۳۰ ثانیه در محلول سولفات سدیم برای جذب آنیون‌های  $S^{2-}$  بر روی زیرلایه و واکنش با یونهای کادمیوم جذب شده روی زیرلایه قرار داده شدند. بعد از تشکیل یک لایه کادمیوم سولفید بر روی زیرلایه، همین مراحل با منبع یون‌های روی برای تشکیل زینک سولفید بر روی زیر لایه انجام گرفت و به این ترتیب یک سیکل از لایه  $CdS/ZnS$  بر روی زیر لایه نوار اسکاچ به روش شیمی یونی پی‌درپی سیلار تمام شده و آزمایش برای تهیه نمونه‌های با تعداد سیکل‌های ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ مطابق توضیحات بالا تکرار شدند.

## بحث و نتایج

### مطالعه ریخت شناسی نمونه های تهیه شده

شکل ۱(a-e) مربوط به تصاویر FE-SEM و AFM دو بعدی سطح نوار اسکاچ خالص و نانوکامپوزیت تهیه شده با روش شیمی یونی پی‌درپی با تعداد سیکل‌های ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ است. شکل (a-۱ و a-۲) به ترتیب مربوط به تصاویر دوبعدی AFM و SEM پردازش شده (پردازش تصویر توسط نرم‌افزار متلب) نوار اسکاچ خالص می‌باشد. ریخت، زبری سطح و رفتار کلوخه‌ای شدن نانوساختارها در سیکل‌های مختلف کاملاً مشخص است. هر دو تصویر SEM و AFM رفتار مشابهی از نانوساختارهای تشکیل شده بر روی سطح زیرلایه را نشان می‌دهند. هر دو تصویر نشان می‌دهند که با افزایش تعداد سیکل‌ها، سطح پوشیده شده زیرلایه توسط نانوساختارها افزایش می‌یابد. از تصاویر دوبعدی AFM مشخص است که در سیکل‌های پایین (۴ و ۸)، با افزایش تعداد سیکل‌ها از زبری سطح کاسته شده و سطح هموارتر شده است که علت آن پر شدن تخلخل‌های روی سطح توسط نانوذرات در سیکل‌های پایین می‌باشد. سپس با



شکل ۳: زاویه تماس قطره آب با سطح نانوکامپوزیت‌های تهیه شده.

### نتیجه‌گیری

نتایج بررسی آنالیزها نشان داد که با افزایش تعداد سیکل‌ها، اندازه نانوساختارهای تشکیل شده بر روی زیرلایه پلیمری افزایش یافته است. همچنین افزایش تعداد سیکل‌ها موجب افزایش درصد عناصر مربوط به نانوساختارها و در نتیجه تغییر فیزیک و شیمی سطح نوار اسکاچ شده و میزان ترشوندگی سطح را تغییر داده است.

### مرجع‌ها

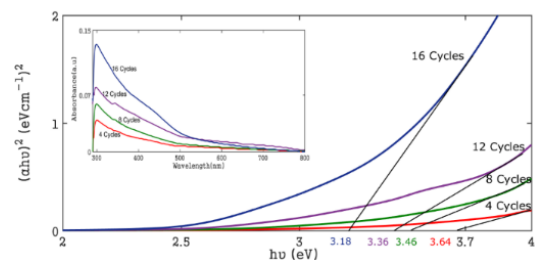
- [1] J. Farazin, G. Pirgholi-Givi, Y. Azizian-Kalandaragh, Wettability measurement, optical characteristics, and investigation of the quantum confinement effect of ZnS-scotch tape nanocomposite films prepared by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Physica B: Condensed Matter*, 564 (2019) 94-103.
- [2] A. Nada, H. Hamed, M. Barakat, N. Mohamed, T. Veziroglu, Enhancement of photocatalytic hydrogen production rate using photosensitized TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>-MV<sub>2</sub><sup>+</sup>, *International journal of hydrogen energy*, 33 (2008) 3264-3269.
- [3] T. Zhai, X. Fang, L. Li, Y. Bando, D. Golberg, One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties, and applications, *Nanoscale*, 2 (2010) 168-187.
- [4] H. Pathan, C. Lokhande, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Bulletin of Materials Science*, 27 (2004) 85-111.
- [5] C.A. Barrios, V. Canalejas-Tejero, an analysis of the surface-normal coupling efficiency of a metal grating coupler embedded in a Scotch tape optical waveguide, *Optics Communications*, 382 (2017) 477-484.

شکل ۱: تصاویر FE-SEM و AFM نانوکامپوزیت با تعداد (a) صفر، (b) ۴، (c) ۸، (d) ۱۲ و (e) ۱۶ سیکل.

این تصاویر بوضوح نشان می‌دهد که با افزایش تعداد سیکل‌ها، تعداد و اندازه نانوساختارهای تشکیل شده بر روی سطح افزایش یافته و با تجمع آنها خوشه‌هایی با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده‌اند.

### طیف سنجی مرئی-فرابنفش

در شکل (۲) نمودارهای طیف جذبی و گاف انرژی نمونه‌های تهیه شده آمده است. در نمودار طیف جذبی، موقعیت قله جذبی نمونه‌ها با افزایش تعداد سیکل‌ها به سمت طول موجها بلندتر جابه‌جا شده است. گاف انرژی نمونه‌ها از طریق طول از مبداء نمودار گاف انرژی مطابق رابطه  $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$  به‌دست آمده است [۱]. همچنین از قسمت نمودار گاف انرژی شکل (۲) می‌توان مشاهده نمود که مقدار گاف انرژی با افزایش تعداد سیکل‌ها کاهش یافته است، که علت آن اثر محدودشدگی کوانتومی می‌باشد. به عبارت دیگر با افزایش تعداد سیکل‌ها، اندازه نانوساختارهای تشکیل شده بر روی زیر لایه پلیمری افزایش یافته و موجب کاهش مقدار گاف انرژی و جابه‌جایی قله جذب به سمت طول موج‌های بلندتر شده است.



شکل ۲: طیف جذبی مرئی-فرابنفش نانوکامپوزیت‌های تهیه شده.

### اندازه‌گیری میزان ترشوندگی سطح

همانطور که از شکل (۳) مشاهده می‌شود با افزایش تعداد سیکل‌ها، زاویه تماس کاهش یافته و در نتیجه آب‌گریزی سطح افزایش یافته است.