



سنتز و بررسی ویژگی نانوجندسازه CdS/PVA تهیه شده به روش CBD

توکل توحیدی*

مجتمع پژوهشی شمال غرب کشور (بناب)، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

چکیده: در این کار، نقاط کوانتومی CdS به صورت کلوئیدی در بستر بسپار پلی وینیل الکل (PVA) با روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی (CBD) تهیه شدند. از سه ترکیب مختلف در حمام شیمیایی برای تهیه نقاط کوانتومی CdS مورد استفاده قرار گرفت. در حالت نخست نسبت یون‌های Cd^{2+} بیشتر از یون‌های S^{2-} بود. در حالت دوم نسبت یون‌های Cd^{2+} کمتر از یون‌های S^{2-} بود و در حالت سوم نسبت یون‌های Cd^{2+} مساوی یون‌های S^{2-} بود. ویژگی نوری شامل طیف جذبی، طیف نورتایی و گاف انرژی مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به طیف XRD می‌توان گفت فاز تشکیل شده برای نانوذرات CdS ترکیبی از ساختار شش گوشه و مکعبی زینک بلند می‌باشد. از نتایج AFM مشاهده می‌شود که در هر سه نمونه نانوذرات CdS در بستر بسپاری جای گرفته‌اند و نمونه‌ی تهیه شده از محلول ۲ دارای توزیع یکنواخت‌تری از اندازه ذرات نسبت به دو تای دیگر هستند. تصاویر TEM نشان داد که ذرات CdS تقریباً کروی شکل بوده و با افزایش غلظت یون Cd^{2+} در محلول اندازه ذرات بزرگ می‌شود. گاف انرژی نمونه‌ها در محدوده‌ی eV ۲/۴۵ تا eV ۲/۸۴ بدست آمد که در مقایسه با مقدار گاف انرژی ماده‌ی کپه‌ای CdS یعنی eV ۲/۴۲ بزرگتر است.

واژگان کلیدی: ویژگی نوری، نانوجندسازه، CdS، PVA، روش حمام شیمیایی

*ttohidi@aeoi.org.ir

از بین مواد مختلف، از دیر باز، نیم‌رساناها یکی از مهمترین و پر-کاربردترین مواد در صنایع مختلف بوده است. از بین مواد نیم‌رسانا هم کالکوژن‌های فلزی شامل اکسیدها، سولفیدها، سلنیدها و تلوریدها مواد تکنولوژیکی بسیار مهمی هستند. بعضی از کاربرد-های این مواد شناخته شده است که از آن جمله می‌توان به تبدیل انرژی خورشیدی، پوشش‌های کنترل خورشیدی، قطعات میکروالکترونیک، کاتالیزورها، حسگرها، فیلترهای نوری و منابع لیزری اشاره کرد [۱-۴]. ترکیبات کالکوژنی سرب (PbS)، کادمیم (CdS) و زیرکونیم (ZnS) به شکل نانو در حوزه‌ی پژوهش بسیاری از محققان برای کاربردهای اشاره شده قرار دارند.

۱- مقدمه

در سالهای اخیر، بررسی مواد در مقیاس نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته و شکاف بین مواد حجمی و اتم یا مولکول را پر کرده است. این بررسی‌ها، درک ما از ویژگی بنیادی ماده را بهبود داده و به ارائه اثرات فیزیکی جدیدی منجر شده و قدرت عظیمی در طراحی مواد فراهم کرده است. در ساختارهای نانومتری، امکان کنترل خصوصیات اساسی مواد از جمله نورتایی، رفتارهای مغناطیسی، رنگ، دمای ذوب، ظرفیت گرمایی، سختی مکانیکی و... بدون تغییر در ترکیب شیمیایی مواد وجود دارد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۱۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۹/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۳

سولفید کادمیم (CdS) یک نیم‌رسانا از میان نیم‌رساناهای گروه II-VI جدول تناوبی است و با داشتن گاف انرژی مستقیم و عریض به اندازه 2.42 eV به عنوان یک ماده‌ی مهم در ناحیه وسیعی از وسایل الکترونیکی و سلولهای خورشیدی کاربرد دارد. همچنین این ماده به خاطر ویژگی پیزو الکتریکی منحصر بفرد کاربردهای بالقوه‌ای در سیستم‌های لیزری دارد [۵].

به منظور ساخت لایه نازک و نقاط کوانتومی سولفید کادمیم از روش‌های مختلف استفاده شده است. در روش فیزیکی بدون انجام واکنش شیمیایی و فقط توسط فرآیندهای فیزیکی نانو ساختارها تولید می‌شوند. اسپاترینگ، لایه نشانی از فازبخار، برآرایی باریکه مولکولی (MBE)، تراکم از مونومرهای گازی و... در گروه روش‌های فیزیکی قرار می‌گیرند. در روش شیمیایی یک واکنش شیمیایی بین مواد اولیه تحت شرایط معینی صورت می‌گیرد و سپس نانو ساختارها تولید می‌شوند. میکرو امولسیون، سل-ژل، آب‌گرمایی، رسوب دهی حمام شیمیایی (CBD)، الکتروشیمی و... در گروه روش‌های شیمیایی قرار می‌گیرند. از بین روش‌های مورد اشاره در بالا، لایه‌نشانی حمام شیمیایی جزو اقتصادی‌ترین روش‌های لایه‌نشانی است. این روش آسان، سریع و ارزان است.

نانو چندسازه CdS/PVA به خاطر گاف انرژی پهن CdS به همراه ویژگی مکانیکی و اکوستیکی جالب بسیار پلی ونیل الکل (PVA) بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مواد چندسازه‌ی با کاربردهای نوری با رشد نانو ذرات نیم‌رسانا از جمله CdS بدون هیچ واسطه‌ای در بسیار سنتز شده است. این مطالعات به یک پلیمر شفاف نوری نیاز دارد و به همین دلیل پلی ونیل الکل (PVA) انتخاب خوبی است [۶]. بسیار PVA جذب نوری پایینی در ناحیه‌ی مرئی دارد و می‌تواند به طور موثر نانو ذرات را در حین رشد در محفظه خود قرار داده و به عنوان عامل پوششی عمل کرده و در نتیجه از کلوخه‌ای شدن ذرات جلوگیری کند. مواد نانو چندسازه‌ی دارای ضریب پذیرفتاری نوری بالا و زمان پاسخ بسیار سریع هستند و این خاصیت باعث شده کاربردهای زیادی در کلیدهای نوری، کنترل کننده‌ی فاز نور و قطعات محدود کننده نوری پیدا کنند و بطور وسیعی مورد مطالعه قرار گیرند. در طی چند سال گذشته فیلم‌های نانو چندسازه‌ی بسیار- نیم‌رسانا به خاطر دارا بودن پذیرفتاری نوری غیرخطی مرتبه سوم بزرگ که

ناشی از افزایش در میدان موضعی است، خیلی زیاد مورد توجه قرار گرفته‌اند. در فیلم‌های نانو چندسازه‌ی نانو ذرات نیم‌رسانا در بستر بسیار مشخصه‌های نوری و الکتریکی متفاوتی نسبت به مواد حجمی نشان می‌دهند که این ویژگی با تنظیم اندازه ذرات قابل تغییر است. ماتریس بسیار یک نقش کلیدی در پایداری نانو ذرات و مقاومت مکانیکی فیلم بازی می‌کند. [۷].

عمده‌ترین کاربرد CdS در ساخت سلول‌های خورشیدی به عنوان پنجره عبوری است. ولی با پیشرفت علم و تکنولوژی کاربردهای جدیدی نیز در طی ۲۰ سال گذشته یافته است. ویژگی مختلف نانو چندسازه CdS/Polymer توسط محققان مختلف بررسی شده است [۷]. نانو ذرات CdS در ماتریس بسیار پلی‌استرن (PS) توسط Antolini و همکارانش [۸]، با روش ترمولیتیک تهیه شده و با آنالیز حرارتی مطالعه شد. نانو چندسازه CdS/PMMA توسط P.K. Khanna و همکارانش [۹] تهیه و ویژگی نوری آن بررسی شده است. نانو چندسازه سولفید کادمیم- پلی ونیل الکل (CdS/PVA) توسط Koteswararao و همکارانش [۱۰]، با روش آب‌گرمایی تهیه و ویژگی آن را با تاکید بر ویژگی ساختاری و مکانیکی مورد بررسی قرار دادند. Sharma و همکارانش [۱۱]، نانو ذرات CdS را در بستر PVA با روش سل-ژل تهیه و ویژگی نوری و الکتریکی آن را مورد مطالعه قرار دادند.

در این کار نقاط کوانتومی سولفید کادمیم با روش CBD تهیه شده و ویژگی ساختاری، نوری آنها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی اثر غلظت محلول‌ها به طور محدود در مقالات بررسی شده است لذا در این کار تاثیر این پارامتر روی ویژگی نانو ذرات سولفید کادمیم بررسی شده و شرایط مناسب تهیه نقاط کوانتومی با تغییر غلظت محلول‌ها برای رسیدن به نمونه‌هایی با کیفیت بالا به دست آمده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی که برای سنتز نقاط کوانتومی CdS در بستر یسپاری مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از: پلی ونیل الکل (MW = 72,000)، کادمیم کلراید (CdCl_2) به عنوان منبع یون‌های Cd^{2+} و سولفید سدیم (Na_2S) به عنوان منبع یون‌های S^{2-} که درجه خلوص آنها تجزیه‌ای و از شرکت مرک (Merck)

رنگ شد. در این حالت نسبت یونهای Cd^{2+} کمتر از یونهای S^{2-} است (CdS/PVA-2).

محلول ۳: برای تهیه ذرات سولفید کادمیم در بستر یسپاری ابتدا مقدار ۱۰ میلی لیتر از محلول ۲ درصد وزنی PVA در دمای ۷۰ درجه و با سرعت ۱۷۰۰ دور بر دقیقه به مدت نیم ساعت بهم زده شد. سپس مقدار ۵ میلی لیتر از محلول ۲ مولار کادمیم کلراید به محلول افزوده شد و بمدت یک ساعت بهم زده شد. سپس ۵ میلی لیتر از محلول ۲ مولار سولفید سدیم بصورت قطره قطره افزوده شد تا جایی که رنگ محلول نارنجی شد. سپس کل محلول بمدت ۱۲۰ دقیقه در همان دما و سرعت بهم زده شد تا در آخر رنگ محلول زرد شد. در این حالت نسبت یونهای Cd^{2+} مساوی یونهای S^{2-} است (CdS/PVA-3).

محلولهای بدست آمده با ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند تا قسمت‌های نامحلول از آن جدا شوند. قسمتی از محلول‌های بدست آمده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تمیز ریخته شدند و در دمای $60^{\circ}C$ به مدت چند ساعت در آن خشک شدند تا آب اضافی باقیمانده در آن از بین برود. بعد از خشک شدن، لایه‌ها از سطح زیرلایه شیشه‌ای جهت آنالیزهای مختلف کنده شدند.

محلولهای سولفید کادمیوم به روش حمام شیمیایی در شرایط مختلف که در بالا به آنها اشاره شد تهیه شده و تأثیر نسبت‌های مختلف غلظت فلز به کالکوزن $\frac{[Cd^{+2}]}{[S^{2-}]}$ بر ساختار، مورفولوژی و ویژگی اپتیکی لایه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نقاط کوانتومی سنتز شده حتی در دمای اتاق بیش از ۴ ماه پایدار بوده و با نگهداری در محیط تاریک، هیچ گونه تغییر رنگ و رسوبی در محلول حاوی نقاط کوانتومی مشاهده نشد.

بودند. در تهیه‌ی همه محلول‌ها از آب دیونیزه تهیه شده از شرکت شهید قاضی (تبریز، ایران) استفاده شده است. همه محلول‌ها در بطری‌های قهوه‌ای رنگ تهیه شده و در دمای اتاق قبل از استفاده برای تهیه نمونه‌ها نگهداری شدند.

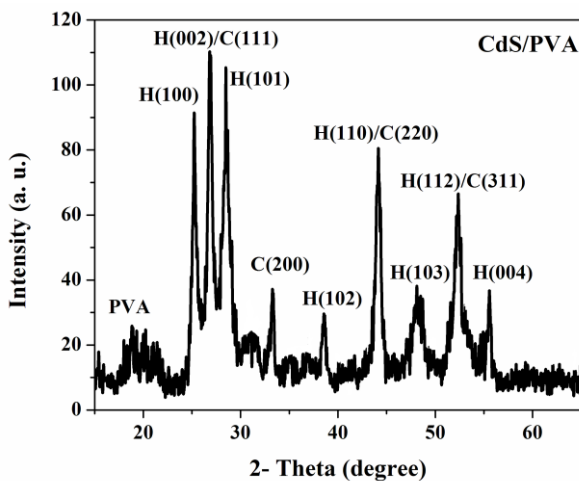
۲-۲- سنتز نقاط کوانتومی CdS در بستر PVA

ابتدا، برای تهیه محلول آبی ۲ درصد وزنی PVA مقدار ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار یونیزه تا دمای ۷۰ درجه گرم شد. سپس در حالیکه دستگاه بهم‌زن مغناطیسی با سرعت ۱۷۰۰ دور در دقیقه کار می‌کرد پودر PVA به مقدار ۲ گرم کم کم به آب افزوده شد و بمدت ۱۲۰ دقیقه به هم زده شد. سپس محلول به حال خود رها شد تا به دمای اتاق برسد. برای تهیه نقاط کوانتومی CdS در بستر یسپاری PVA، سه محلول با روش CBD که شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است با شرایط مختلف به صورت زیر تهیه شد:

محلول ۱: برای تهیه ذرات سولفید کادمیم در بستر یسپاری ابتدا مقدار ۱۰ میلی لیتر از محلول ۲ درصد وزنی PVA در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۷۰۰ دور بر دقیقه به مدت نیم ساعت بهم زده شد. سپس مقدار ۵ میلی لیتر از محلول ۵ مولار کادمیم کلراید به محلول افزوده شد و بمدت یک ساعت بهم زده شد. سپس، حدود ۵ میلی لیتر از محلول ۲ مولار سولفید سدیم بصورت قطره قطره افزوده شد تا جایی که رنگ محلول نارنجی شد. سپس کل محلول بمدت ۱۲۰ دقیقه در همان دما و سرعت بهم زده شد تا در آخر محلول زرد رنگ شد. که نشان دهنده تشکیل نانوذرات CdS است. در این حالت نسبت یونهای Cd^{2+} بیشتر از یونهای S^{2-} است (CdS/PVA-1).

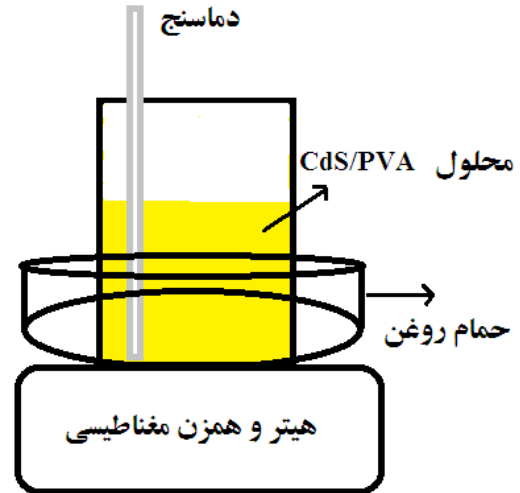
محلول ۲: در این حالت باز هم ابتدا مقدار ۱۰ میلی لیتر از محلول ۲ درصد وزنی PVA در دمای ۷۰ درجه و با سرعت ۱۷۰۰ دور بر دقیقه به مدت نیم ساعت بهم زده شد. سپس مقدار ۵ میلی لیتر از محلول ۲ مولار کادمیم کلراید به محلول افزوده شد و بمدت یک ساعت بهم زده شد. سپس مقدار ۵ میلی لیتر از محلول ۵ مولار سولفید سدیم بصورت قطره قطره افزوده شد تا جایی که رنگ محلول نارنجی شد. سپس کل محلول بمدت ۱۲۰ دقیقه در همان دما و سرعت بهم زده شد که در آخر رنگ محلول زرد

نانوذرات CdS ساخته شده به روش حمام شیمیایی در بستر یسپار تحت آنالیز XRD قرار گرفت. برای این کار نمونه تهیه شده از محلول ۲ انتخاب شد. پس از سانتریفیوژ کردن، محلول غلیظ نانو ذرات، بر روی شیشه ساعت ریخته شد تا خشک شوند. طیف XRD مربوط به این نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است. بر طبق داده‌های مربوط به مرکز بین المللی JCPDS با شماره کارت ۴۱-۱۰۴۹ و طیف بدست آمده، فاز بلوری ترکیبی از نوع شش گوشه و مکعبی زنیک بلند است. باتوجه به شکل، رشد ترجیحی در راستای (۰۰۲) است. در لایه نازک نانو ساختاری CdS/PVA تهیه شده به روش پوشش دهی غوطه وری توسط Dhatchinamurthy و همکارانش رشد ترجیحی در نمودار پراش پرتو X همانند نمونه‌های این کار در راستای (002) بود ولی ساختار نمونه‌های آنها فقط از نوع شش گوشه بود [۱۲]. ساختار نمونه‌های CdS/PVA تهیه شده به روش شیمیایی توسط Bala و همکارانش، ترکیبی از نوع شش گوشه و مکعبی زنیک بلند گزارش شد که در تطابق با ساختار نمونه‌های این کار است [۱۳]. پهن بودن پیکها تاییدی بر نانو ساختاری بودن نمونه‌ها است. پیک مربوط به فاز بلوری مونوکلینیک PVA در زاویه ۲۰ درجه مشاهده شد [۱۴]. ساختار بلوری PVA ناشی از اندرکنش زنجیره‌های PVA از طریق پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی است [۱۵]. پیک اضافی دیگری در نمودار پراش پرتو X مشاهده نشد که بیانگر خالص بودن نمونه‌های CdS است.



شکل ۲: طیف XRD مربوط به نمونه CdS/PVA-2

با استفاده از معادله دبی-شرر، $D = 0.9\lambda / \beta_{2\theta} \cos \theta$ ، می‌توان اندازه دانه‌های بلوری را بدست آورد. در این رابطه، λ طول موج



شکل ۱: تصویر شماتیک روش CBD

۳-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

برای مطالعه سطح لایه‌ها و تهیه تصاویر AFM از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل SPM; Dual Scope C-21 DME کشور دانمارک استفاده شده است. همچنین مطالعات مورفولوژی با استفاده از دستگاه TEM مدل EM208S ساخت شرکت فلیپس صورت گرفته است. اسپکتروفلوئوریمتر مدل FP-6200 ساخت کمپانی JASCO ژاپن برای اندازه‌گیری شدت فلئورسانس و رسم طیف‌های تحریک و نشر در محدوده طول موجی ۷۳۰ - ۲۲۰ nm مورد استفاده قرار گرفت. برای مطالعات نوری شامل جذب و عبور از دستگاه اسپکتروفوتومتر (PG T80 Instrument, انگلستان) در محدوده‌ی طول موج ۱۹۰ - ۱۱۰۰ استفاده شد. از سل‌های کوارتزی به عنوان سل‌ها طیف‌سنجی در مطالعات فلئورسانسی، جذبی و عبوری استفاده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط پراش سنج پرتو ایکس بروکر ای ایکس اف (Brucker AXF- D8-Advance) با منبع تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) ثبت شد. بررسی اندازه و توزیع ذرات با استفاده از روش پراکندگی نور پویا^۱ (DLS) به کمک دستگاهی با مدل Nanotracer ساخت شرکت Microtrac انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

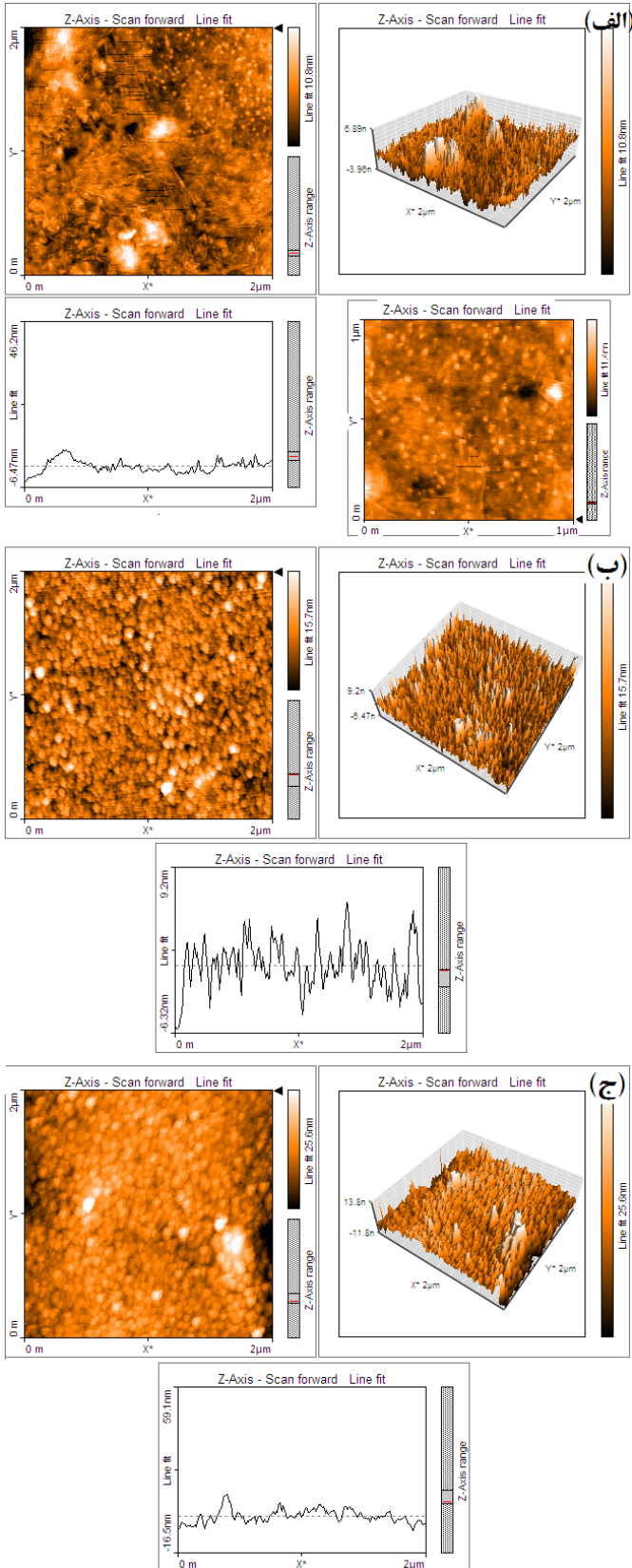
۳-۱- آنالیز طیف پراش پرتو X (XRD)

^۱ Dynamic Light Scattering

زاویه پراش قله ترجیحی در طیف پراش XRD است. با قرار دادن مقدار طول موج در رابطه دبی- شرر اندازه دانه‌های بلوری در راستای (۰۰۲) در حدود ۱۰ nm بدست آمد.

۳-۲- مطالعه‌ی مبتنی بر AFM

شکل ۳، تصاویر AFM مربوط به نمونه‌های تهیه شده از حمام-های ۱، ۲ و ۳ را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که در هر سه نمونه ذرات CdS در بستر یسپاری جای گرفته‌اند. در کنار تصاویر دو بعدی تصاویر سه بعدی و پروفایل سطحی هم قرار داده شده است. با توجه به شکل نمونه‌ی تهیه شده از محلول ۲ دارای توزیع یکنواخت‌تری از اندازه ذرات نسبت به دو تای دیگر هستند.

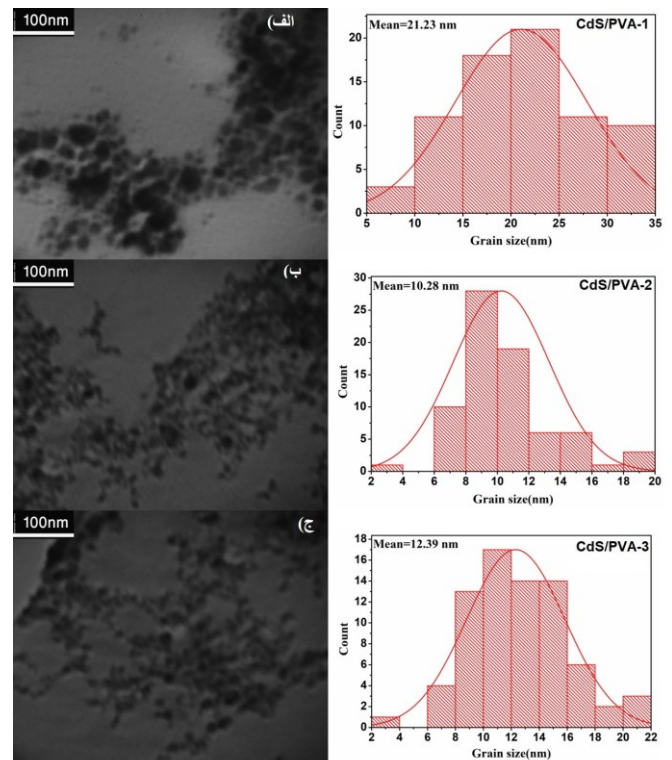
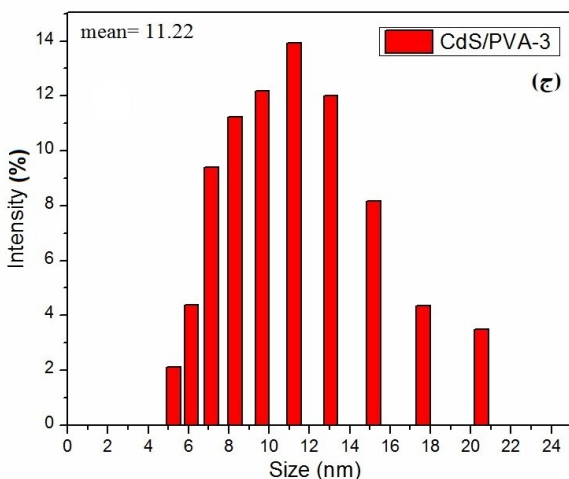
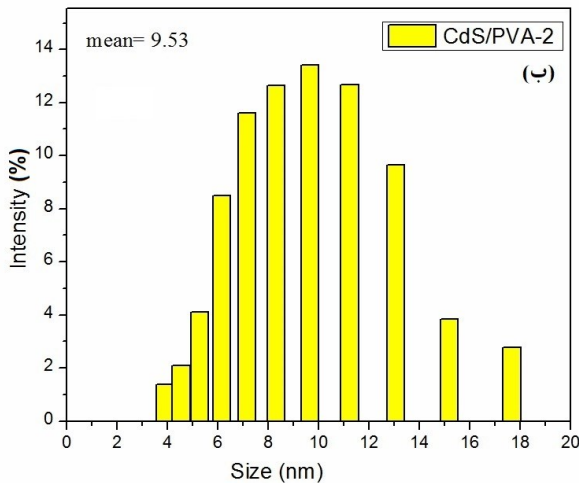
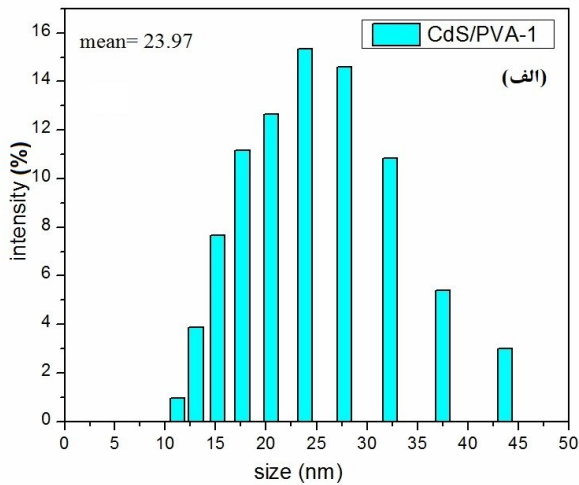


شکل ۳: تصویر AFM مربوط به (الف) نمونه CdS/PVA-1 (ب) نمونه CdS/PVA-2 (ج) نمونه CdS/PVA-3

۳-۳- مطالعات TEM

CdS/PVA-2 و CdS/PVA-3 به ترتیب در حدود ۲۳/۹۷، ۹/۵۳ و ۱۱/۲۳ نانومتر است که با نتایج TEM تطابق خوبی دارد.

شکل ۴، تصویر TEM مربوط به نمونه‌های CdS/PVA را نشان می‌دهد. برای گرفتن این تصاویر مقداری از نمونه‌ی محلول روی گرید مسی قرار داده شد. توزیع اندازه ذرات نمونه‌ها که توسط نرم افزار ImageJ تخمین زده شده در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر TEM مشاهده می‌شود که در هر سه نمونه نانوکریستال‌ها دارای شکلی تقریباً کروی بوده و اندازه متوسط آنها در نمونه‌های CdS/PVA-1، CdS/PVA-2 و CdS/PVA-3 به ترتیب در حدود ۲۱/۲۳، ۱۰/۲۸ و ۱۲/۳۹ نانومتر است. توزیع ذرات یکنواخت بوده و کمترین کلوخه‌ای شدن در بین آنها دیده می‌شود. اندازه متوسط ذرات در نمونه CdS/PVA-1 بزرگتر از دونمونه دیگر است.



شکل ۴: تصاویر TEM و توزیع اندازه ذرات مربوط به نمونه‌های الف) CdS/PVA-1، ب) CdS/PVA-2، ج) CdS/PVA-3

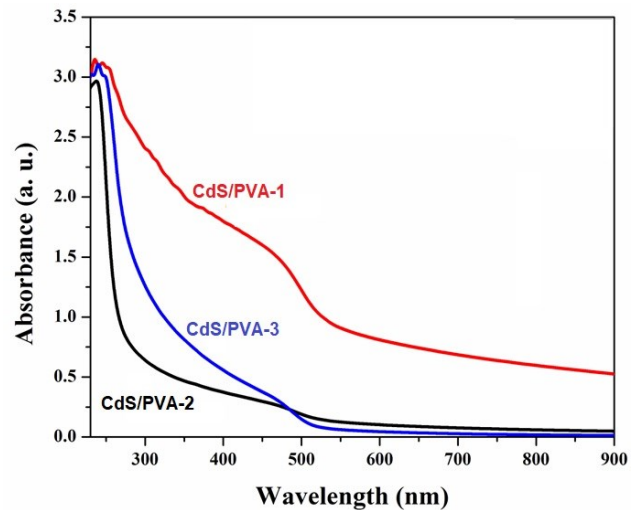
شکل ۵: توزیع اندازه ذرات مربوط به نمونه‌های الف) CdS/PVA-1، ب) CdS/PVA-2، ج) CdS/PVA-3

۳-۴- مطالعه‌ی DLS

آنالیز DLS روشی فیزیکی برای تعیین اندازه ذرات و توزیع میانگین آنها در محلول‌ها و سوسپانسیون‌ها است. شکل ۵ هیستوگرام توزیع ذرات برای نمونه‌های CdS-PVA را نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات در نمونه‌های CdS/PVA-1

۵-۳- طیف جذبی (UV-vis)

شکل ۶، طیف جذبی سه نمونه‌ی CdS/PVA تهیه شده از محلول‌های ۱، ۲ و ۳ را نشان می‌دهد. در همه طیف‌ها، یک جذب گسترده پیوسته که از ناحیه‌ی طول موج‌های بالا شروع شده دیده می‌شود. کاهش مقدار جذب از ناحیه طول موج پایین به طرف طول موج‌های بالا با توجه به طیف جذبی نمونه‌ی تهیه شده از محلول ۲، تندتر است که نشان دهنده توزیع یکنواخت‌تر اندازه ذرات است. مقدار جذب در نمونه‌ی تهیه شده از محلول ۱ نسبت به بقیه نمونه‌ها بیشتر است که دلیل آن را می‌توان بزرگ بودن اندازه ذرات در نمونه ۱ دانست که از تصاویر TEM و نتایج DLS بزرگ بودن اندازه ذرات در نمونه ۱ نسبت به نمونه‌های دیگر کامل مشهود است.



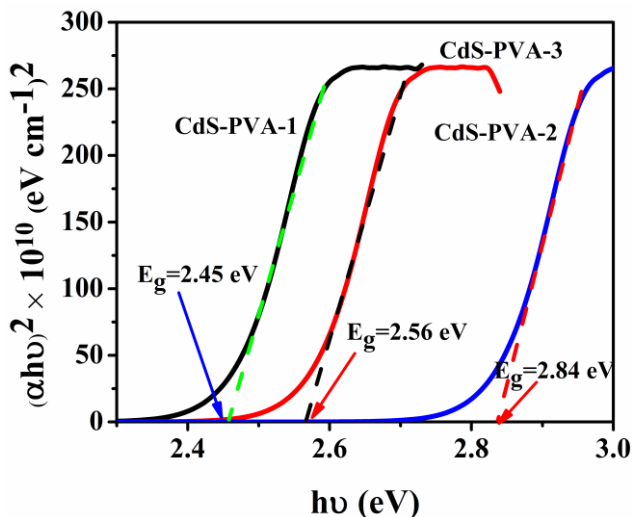
شکل ۶: طیف جذبی نمونه‌های CdS/PVA.

۳-۶- محاسبه گاف انرژی

گاف انرژی نمونه‌های CdS/PVA با استفاده از رابطه‌ی $(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g)$ تخمین زده شد که K یک ثابت، E_g گاف انرژی و α ضریب جذب نوری هستند. شکل ۷ وابستگی تابعی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ برای نمونه‌های CdS/PVA را نشان می‌دهد. این تغییرات یک خط راست است که گذار نوری مستقیم را نشان می‌دهد. با برون‌یابی قسمت راست خط به ضریب جذب صفر ($\alpha = 0$) می‌توانیم مقدار گاف انرژی را تخمین بزنیم. با این روش تخمین، گاف انرژی برای نمونه‌ی CdS/PVA-1 (تهیه شده از محلول ۱) برابر 2.45 eV ، برای نمونه‌ی CdS/PVA-2 (تهیه شده از محلول ۲) برابر 2.84 eV

و برای نمونه‌ی CdS/PVA-3 (تهیه شده از محلول ۳) برابر 2.56 eV بدست آمد. برای نمونه‌های CdS/PVA تهیه شده به روش شیمیایی توسط Bala و همکارانش گاف انرژی در محدوده $2.2/2 - 5.0/8.9 \text{ eV}$ گزارش شد [۱۳]. در گزارشی که توسط Saikia و همکارانش، ارائه شد گاف انرژی نمونه‌های CdS/PVA تهیه شده به روش پوشش دهی غوطه‌وری در محدوده $2.2/2 - 5.4/8.0 \text{ eV}$ بود [۷]. مقادیر گزارش شده در تطابق با گاف انرژی نمونه‌های این کار است. لازم به ذکر است که گاف انرژی CdS کپه‌ای در دمای اتاق در حدود 2.42 eV است.

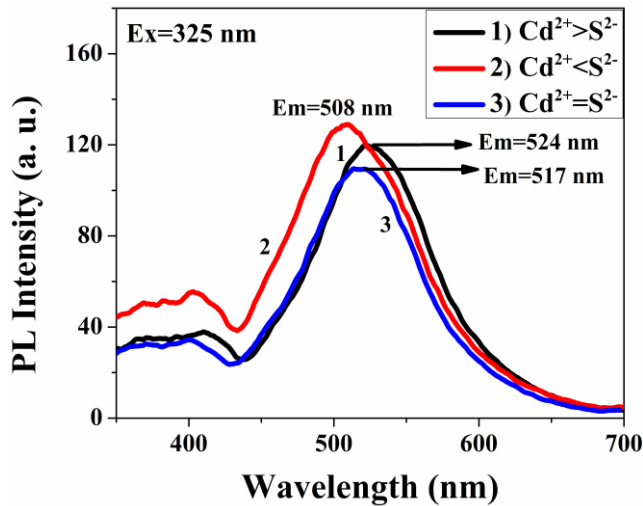
افزایش گاف انرژی در نانوذرات به اثر محدودسازی کوانتومی^۲ نسبت داده می‌شود. در بلورهای نیم‌رسانا برانگیختگی‌های الکترونیکی شامل یک جفت الکترون-حفره با وابستگی کم است که معمولاً در طول شعاع بوهر که بزرگتر از ثابت شبکه است، آزاد هستند. زمانی که ابعاد یک نیم‌رسانای بلوری به این شعاع بوهر اکسایتونی نزدیک می‌شود، ویژگی الکترونیکی و نوری شروع به تغییر می‌کند. علاوه بر این، محدودسازی کوانتومی موجب فروپاشی نوارهای انرژی پیوسته مواد حجمی به نوارهای گسسته مثل ترازهای انرژی اتمی مانند می‌شود. ساختار گسسته حالت-های انرژی موجب ایجاد طیف جذبی گسسته در نانو بلورها می‌شود. بنابراین، کاهش در اندازه دانه موجب یک افزایش در گاف انرژی نیم‌رسانا می‌شود [۱۷ و ۱۶].



شکل ۷: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ برای نمونه‌های CdS/PVA.

^۲ Quantum confinement

۷-۳-طیف نورتایی (PL)



شکل ۸: طیف‌های نورتایی نمونه‌های CdS/PVA

۴- نتیجه گیری

نانوذرات CdS در بستر یسپار PVA در سه ترکیب مختلف با روش ساده حمام شیمیایی تهیه شدند. با توجه به طیف XRD می‌توان گفت فاز تشکیل شده برای نانو ذرات ترکیبی از شش گوشتی و مکعبی زینک بلند می‌باشد. از نتایج AFM مشاهده می‌شود که در هر سه نمونه نانو ذرات CdS در بستر یسپاری جای گرفته‌اند و نمونه‌ی تهیه شده از محلول ۲ دارای توزیع یکنواخت-تری از اندازه ذرات نسبت به دو تای دیگر هستند. تصاویر TEM نشان داد که ذرات CdS تقریباً کروی شکل بوده و اندازه ذرات در نمونه CdS/PVA-1 بزرگتر از دو نمونه دیگر است. هر چه غلظت یون Cd^{2+} در محلول بیشتر باشد اندازه ذرات بزرگتر است. گاف انرژی نمونه‌ها با تغییر غلظت یون‌های S^{2-} و Cd^{2+} تغییر کرد. مکان قله نورتایی برای نمونه‌ی شماره ۲ (CdS/PVA-2) در طول موج ۵۰۸ nm و شدت آن کمی بیشتر از دو نمونه‌ی دیگر است. برای نمونه‌های CdS/PVA-1 و CdS/PVA-3 قله نورتایی به ترتیب در طول موج ۵۱۷ nm و ۵۲۴ nm قرار دارد. این نانوچندسازه می‌تواند کاربردهای بالقوه‌ای به عنوان فوتوکاتالیست و لایه پنجره عبوری در سلول‌های خورشیدی داشته باشند.

مراجع

[1] Ganguly A, Nath SS. Mn-doped CdS quantum dots as sensitizers in solar cells. *Materials Science and Engineering*: B. 2020;255:114532. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114532>

شکل ۸، طیف‌های نورتایی سه نمونه‌ی CdS/PVA را که با ترکیب غلظت‌های مختلف تهیه شده‌اند را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۸ گسیل پهن قوی در محدوده ۴۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر وجود دارد که آن را می‌توان به ترکیب مجدد حامل‌های بار به دام افتاده در نقص‌های سطح، مربوط دانست [۱۸]. مشاهده می‌شود که مکان قله نورتایی برای نمونه‌ی CdS/PVA-2 که غلظت یون‌های S^{2-} در آن بیشتر از یون‌های Cd^{2+} است در طول موج ۵۰۸ nm و شدت آن کمی بیشتر از دو نمونه‌ی دیگر است. برای نمونه‌های CdS/PVA-1 و CdS/PVA-3 قله نورتایی به ترتیب در طول موج‌های ۵۱۷ nm و ۵۲۴ nm قرار دارد. طیف نورتایی مربوط به نمونه‌های PVA/CdS تهیه شده به روش هم‌رسوبی شیمیایی توسط Kumari و همکارش گسیل پهن در محدوده ۴۵۰ تا ۶۳۰ نانومتر و قله نورتایی در محدوده طول موج‌های ۵۱۰ تا ۵۳۰ نانومتر را نشان داد که در تطابق با محدوده گسیل و قله نورتایی نمونه‌های این کار است [۱۹].

علت جابجایی قله نورتایی در نمونه CdS/PVA-2 به طرف طول موج‌های کوتاه را می‌توان به کوچک بودن اندازه دانه‌ها در این نمونه مربوط دانست. هم‌چنین در این نمونه می‌توان دلیل بیشتر بودن شدت طیف نورتایی را به زیاد بودن یون‌های S^{2-} مربوط دانست زیرا به نظر می‌رسد یون‌های S^{2-} در سطح نانوذرات مسئول گسیل هستند هم‌چنین، می‌توان گفت که کاهش در اندازه نانوذرات باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده و چگالی حالات سطحی را بالا می‌برد و در نتیجه شدت تابش نیز افزایش می‌یابد. در حالت کلی در سیستم‌هایی با مقیاس نانو، اندازه و شکل هندسی دانه‌ها بطور قابل توجه بر ویژگی‌های ترازهای الکترونی و حالت‌های برانگیخته تأثیر می‌گذارد.

- [8] Antolini F, Pentimalli M, Di Luccio T, Terzi R, Schioppa M, Re M, et al. Structural characterization of CdS nanoparticles grown in polystyrene matrix by thermolytic synthesis. *Materials Letters*. 2005;59:3181-3187. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.05.047>
- [9] Khanna PK, Singh N, Light emitting CdS quantum dots in PMMA: Synthesis and optical studies. *Journal of Luminescence*. 2007;127:474-482. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.02.037>
- [10] Koteswararao J, Satyanarayana SV, Madhu GM, Venkatesham V. Estimation of structural and mechanical properties of Cadmium Sulfide/PVA nanocomposite films. *Heliyon*. 2019;5:e01851. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01851>
- [11] Sharma M, Tripathi SK. Optical and electrical properties of polyvinyl alcohol doped CdS nanoparticles prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015;26:2760-2768. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2756-2>
- [12] Dhatchinamurthy L, Thirumoorthy P, Arunraja L, Subramanian R. Effect of Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of CdS/PVA Nanostructure Thin Films Using Dip Coating Method. *Journal of Cluster Science*. 2019;30:827-835. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01544-5>
- [13] Bala V, Sharma M, Tripathi SK, Kumar R. Investigations of Al:CdS/PVA nanocomposites: A joint theoretical and experimental approach. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;146:523-530. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.003>
- [2] Jiang H, Wang G, Cai Y, Tian J, Wang D. Effects of high temperature annealing on sputtered Zn(O,S) films for CdTe solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2023;165:107698. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107698>
- [3] Kumari S, Suthar D, Himanshu, Kannan MD, Kumari N, Dhaka MS. Towards halide treatment on CdS thin films for solar cell applications: An evolution to ion size impact on segregation and grain boundaries passivation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;960:170593. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170593>
- [4] Gunes S, Fritz KP, Neugebauer H, Sariciftci NS, Kumar S, Scholes GD. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2007;91:420-423. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.10.016>
- [5] Lee J. Comparison of CdS films deposited by different techniques: Effects on CdTe solar cell. *Applied Surface Science*. 2005;252:1398-1403. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.110>
- [6] Asunskis DJ, Hanley L. Valence band and core level X-ray photoelectron spectroscopy of lead sulfide nanoparticle-polymer composites. *Surface Science*. 2007;601:4648-4656. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.08.002>
- [7] Saikia D, Saikia PK, Gogoi PK, Das MR, Sengupta P, Shelke MV. Synthesis and characterization of CdS/PVA nanocomposite thin films from a complexing agent free system. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;131:223-229. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.011>

- [14] Hodge RM, Edward GH, Simon GP. Water absorption and states of water in semicrystalline poly (vinyl alcohol) films. *Polymer*. 1996;37:1371-1376. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81134-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81134-7)
- [15] Assender HE, Windle AH. Crystallinity in poly (vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. *Polymer*, 1998;39:4295-4302. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10296-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10296-8)
- [16] Gaponenko SV, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. London: Cambridge University Press; 1998. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524141>
- [17] Zhong Zhang J. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2009. <https://doi.org/10.1142/7093>
- [18] Khan ZR, Alshammari AS, Shkir M, Ganesh V, AlFaify S, Munirah. Enhancement in the photoluminescence linear and third order nonlinear optical properties of nanostructured Na-CdS thin films for optoelectronic applications. *Journal of Nanoparticle Research*. 2020;22:77. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-4769-x>
- [19] Kumari L, Kumar Kar A. Role of PVA capping on photophysical properties of chemically prepared CdS nanomaterials: Insights on energy transfer mechanisms in the capped system. *Materials Letters*. 2021;302:130398. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130398>



Synthesis and investigation of properties of CdS/PVA nanocomposite prepared by CBD method

T. Tohidi*

Northwest Research Complex (Bonab), Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology

Research Institute (NSTRI), Tehran

Abstract: In this work, CdS quantum dots embedded in polyvinyl alcohol (PVA) polymer were prepared in colloidal form using the chemical bath deposition (CBD) method. Three different compounds were used in the chemical bath to prepare CdS quantum dots. In the first case, the ratio of Cd^{2+} ions was higher than that of S^{2-} ions. In the second case, the ratio of Cd^{2+} ions was lower than that of S^{2-} ions, and in the third case, the ratio of Cd^{2+} ions was equal to that of S^{2-} ions. Optical properties including energy gap, and absorption and emission spectra were studied. According to the XRD spectrum, it can be said that the phase formed for CdS nanoparticles is a combination of hexagonal and zinc blende cubic structures. From the results of atomic force microscopy (AFM), it can be seen that CdS nanoparticles are embedded in the polymer matrix, and the sample prepared from Solution 2 has a more uniform distribution of particle size than the samples from the other two solutions. The TEM images showed that CdS particles are nearly spherical, and with increasing concentration of Cd^{2+} ions in the solution, the particle size increases. The energy gap of the samples was found to be in the range of 2.45 eV to 2.84 eV, which is larger than the energy gap of CdS bulk, i.e., 2.42 eV.

Keywords: Optical properties, Nanocomposite, CdS, PVA, Chemical bath deposition method.