

بررسی ویژگی‌های نوری، ساختاری، ریخت‌شناسی و کاتالیستی نوری لایه‌های نازک نانوچندسازه ZnS:CuS تهیه‌شده به روش حمام شیمیایی

اعظم کریمی^۱ و بهشته سهرابی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۷، بازنگری: فروردین ۱۳۹۸، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۸

چکیده: لایه‌های نازک نانوچندسازه روی سولفید: مس (II) سولفید (CuS:ZnS) انعطاف‌پذیر در دمای پایین به روش ساده و مقرون به صرفه حمام شیمیایی تهیه شدند. سپس، تأثیر مدت زمان غوطه‌ورسازی لایه‌های نازک ZnS در محلول مس (II) کلرید بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و فعالیت کاتالیستی نوری لایه‌های تهیه‌شده بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد لایه‌های نانوچندسازه CuS:ZnS متشکل از نانوبلورهایی با قطر تقریبی کمتر از ۱۰ نانومتر تشکیل شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی - نشر میدانی (FE-SEM) نشان داد، ذرات تشکیل‌دهنده لایه‌ها متراکم بوده و چسبندگی خوبی به زیر لایه انعطاف‌پذیر دارند. تعیین شکاف انرژی لایه‌ها نشان داد با افزایش مقدار مس در لایه‌ها این شکاف به دلیل تشکیل فاز CuS کاهش می‌یابد. در ادامه، از این لایه‌های نازک برای تخریب رنگ‌دانه‌های آلاینده آب (رودامین بی) در معرض تابش مرئی به‌عنوان کاتالیست نوری استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار مس و مدت زمان قرارگیری در معرض نور مرئی، درصد تخریب رنگ‌دانه‌های رودامین بی به دلیل کاهش سرعت بازترکیب زوج‌های الکترون - حفره افزایش می‌یابد. همچنین، بررسی‌ها نشان داد به دلیل چسبندگی زیاد مواد به زیرلایه، نیازی به همگن‌سازی محلول و دستگاه گریزانه برای جداسازی نانوذرات از محلول نیست.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، نانوچندسازه ZnS:CuS، حمام شیمیایی، فعالیت کاتالیستی نوری

مقدمه

کرده‌اند [۱]. در میان این مواد مهم، سامانه‌های CuS:ZnS موادی امیدبخش برای کاربرد در دستگاه‌های نوری متفاوت مانند الکترومولومینسانس^۲، فوتوکاتدکتور^۳ و فوتوولتایی هستند [۲]. سامانه‌های ZnS:CuS بیشتر بر زیرلایه‌های شیشه با روش‌های

در دهه‌های اخیر، لایه‌های نازک کالکوژنیدهای^۱ فلزی به دلیل ویژگی فیزیکی، شیمیایی و کاربرد در دستگاه‌های الکترونیکی و فوتوولتایی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب

1. Chalcogenids 2. Electroluminescence 3. Photoconductor

انعطاف‌پذیر ZnS:CuS متراکم و با چسبندگی خوب به زیرلایه انعطاف‌پذیر با روش حمام شیمیایی ارائه نشده است. لازم به ذکر است، از آن‌جا که از نظر زیست‌محیطی کاهش ترکیب‌های آلی موجود در آب و خاک بسیار بااهمیت است، موادی مانند ZnS:CuS با ویژگی کاتالیستی نوری خود می‌توانند در تصفیه فاضلاب‌های انسانی و صنعتی به‌کاررفته و منجر به آلودگی‌دایی کامل آن‌ها شوند. مواد کاتالیستی نوری به دلیل کاربردهای زیست-محیطی مانند کاربرد در تجزیه آلودگی‌های آب و خاک، دستگاه‌های تبدیل انرژی الکتریکی و دستگاه‌های شکافت آب^۵ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۱۲]. دستگاه‌های کاتالیستی نوری این توانایی را دارند که در سطح آن‌ها آلودگی‌ها از طریق فرایند شیمیایی توأم با نور تجزیه می‌شوند. کار هوندا و فوجی شیما درمورد شکافت فوتوکاتالیستی آب بر الکترودهای TiO_2 به دلیل دوستدار محیط‌زیست و کم‌هزینه بودن توجه بسیاری را به خود جلب کرد [۱۳]. کاتالیست‌های نوری نیم‌رسانای متعددی از جمله اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدهای فلزی، اکسی‌نیتربدها، سولفیدها و نیم‌رساناهای عاری از فلز برای تصفیه آب مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۴]. در بین این کاتالیست‌های نوری، ZnS به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵]. ZnS از نیم‌رساناهای گروه دوم و ششم است که می‌تواند به‌سرعت زوج‌های الکترون-حفره را بر اثر برانگیختگی نوری تولید کند. بنابراین، از جنبه نظری تولید حامل‌های ایجادشده بر اثر نور، با ZnS به دلیل داشتن شکاف انرژی (Eg) مستقیم نسبت به TiO_2 خیلی بیشتر است [۱۶]. با این حال، شکاف انرژی پهن (۳٫۶ الکترون-ولت) ZnS مانع از کاربرد نور مرئی در بررسی اثر کاتالیستی نوری ZnS می‌شود. این کاتالیست نوری در نور فرابنفش که تنها ۴ درصد کل نور خورشید را شامل می‌شود، فعال است. به همین دلیل، کاربرد عملی ZnS را محدود می‌شود [۱۷]. مطالعات نشان داده‌اند که چندسازه^۶ تشکیل‌شده از دو نیم‌رسانا که با یکدیگر اتصال ناهمگون مثبت-منفی^۷ (p-n) دارند، می‌تواند گستره نور را از فرابنفش به مرئی انتقال داده و موجب جدایی زوج‌های الکترون-

فیزیکی مانند لایه‌نشانی لیزر پالسی^۱، اسپاترینگ^۲ و تبخیر شعله-الکترون^۳ نشست داده‌شده‌اند [۳]. این روش‌ها، روش‌هایی پیچیده و گران‌قیمت هستند و نیاز به دستگاه‌های خلأ دارند و به‌طور معمول لایه‌نشانی در دماهای بالا انجام می‌گیرد. از طرفی، زیرلایه شیشه به‌عنوان ماده‌ای شفاف به‌طور گسترده در ساخت پیل‌های خورشیدی و دیگر لایه‌های دستگاه‌های فوتوولتایی مورد استفاده قرار گرفته است. متأسفانه، شیشه شکننده بوده و تنها در برابر فشارهای ناچیز مقاومت می‌کند که این امر کاربرد آن را در دستگاه‌های فوتوولتایی محدود می‌کند [۴]. به همین دلیل، ساخت این‌گونه دستگاه‌ها با استفاده از زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر مورد توجه پژوهشگران است که به‌طور چشمگیری موجب کاهش وزن این‌گونه دستگاه‌ها شده و همچنین، قابلیت رول‌شدن و انعطاف‌پذیری در شکل‌دادن به آن‌ها می‌دهد.

افزون‌براین، استفاده از زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر منجر به تولید اقتصادی این دستگاه‌ها خواهد شد [۴]. گزارش‌هایی مبنی بر تهیه لایه‌های نازک ZnS:CuS وجود دارند ولی این لایه‌ها بر زیرلایه شیشه نشست داده‌شده‌اند [۵ تا ۱۰]. از آن‌جا که ثابت حاصل ضرب انحلالی ZnS برابر با 3×10^{-24} و در مورد CuS برابر با 5×10^{-48} است. روشن است که CuS تمایل به ته نشین شدن در ته ظرف واکنش در هنگام لایه‌نشانی ZnS بر زیرلایه را دارد. به همین دلیل، تعداد محدودی گزارش در مورد تهیه لایه‌های نازک ZnS:CuS به روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی^۴ (CBD) وجود دارد. روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی روشی ساده و مقرون به‌صرفه است و در این روش نیازی به استفاده از دستگاه‌های پیچیده مانند سامانه‌های خلأ وجود ندارد. برخلاف روش‌های فیزیکی، فرایندهای لایه‌نشانی حمام شیمیایی به‌طور رایج در دماهای پایین (کمتر از $80^\circ C$) رخ می‌دهند. همچنین، این روش قابلیت لایه‌نشانی بر زیرلایه‌های شیشه، پلاستیک، سرامیک و... را دارد [۱۱]. اگرچه پیش‌تر روش لایه‌نشانی حمام شیمیایی برای تهیه لایه‌های نازک ZnS:CuS مورد استفاده قرار گرفته است [۶ و ۸ تا ۱۰] ولی تاکنون گزارشی مبنی بر تهیه لایه‌های نازک

1. Pulsed Laser Deposition 2. Sputterin 3. Electron-beam evaporation 4. Chemical Bath Deposition 5. Water splitting devices
6. Composite 7. Positive-negative junction

حفره شود [۱۸]. در نتیجه این عمل، جدایی مؤثر بار رخ داده و طول عمر حامل‌ها، هم‌چنین انتقال بار از کاتالیست نوری به ماده جذب‌شده به راحتی انجام‌شده و در پی آن فعالیت کاتالیستی نوری افزایش می‌یابد. فعالیت کاتالیست نوری به‌طور عمده به تعداد گونه‌های فعال برانگیخته‌شده با نور و به مقدار جدایی بار زوج‌های الکترون-حفره بستگی دارد [۱۹]. تشکیل اتصال p-n در سامانه کاتالیستی نوری موجب ایجاد میدان الکتروستاتیک داخلی در یک جهت از نیم‌رسانای نوع n به نیم‌رسانای نوع p می‌شود. زوج‌های الکترون-حفره با برانگیختگی نوری، به‌طور مؤثری جدا شده و در جهت مخالف هم حرکت کرده و باز ترکیب آن‌ها به کمترین مقدار خود می‌رسد. بنابراین، طراحی کاتالیست نوری فعال در نور مرئی که در آن نیم‌رسانای نوع n و p استفاده‌شده باشد، مطلوب به نظر می‌رسد [۲۰]. مطالعاتی بر برخی سامانه‌های کاتالیست نوری که از چندسازه‌های دارای نیم‌رسانای نوع n و p تشکیل شده‌اند، توسط برخی پژوهشگران صورت گرفته است [۲۱ تا ۲۴]. نتایج پژوهش‌های این پژوهشگران به‌روشنی نشان داده‌اند که جفت‌شدن نیم‌رساناهای نوع n و p فعالیت کاتالیستی نوری آن‌ها را به‌طور چشمگیری افزایش داده است. در فوتوکاتالیست نانوچندسازه تشکیل‌شده از پیوند ناهمگون ZnS (نیم‌رسانای نوع n) و CuS (نیم‌رسانای نوع p) نشان داده‌شده است که در اثر نور تابیده‌شده، الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده بین ZnS و CuS افزایش‌یافته و باز ترکیب آن‌ها به حداقل می‌رسد و فعالیت کاتالیست نوری بهبود می‌یابد [۲۵]. بنابراین، نانوچندسازه‌های ZnS:CuS می‌توانند به‌عنوان موادی کارا در نقش کاتالیست نوری به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آن‌ها معرفی شوند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، از قبیل مس (II) کلرید دو آبه، روی سولفات هفت آبه، پتاسیم هیدروکسید، تری‌سدیم سیترات دو آبه، تیواوره و رنگ‌دانه رودامین بی از شرکت مرک تهیه شدند.

وسایل و دستگاه‌ها

pH متر (مترو هم مدل ۷۲۸، سوئیس) برای تنظیم pH محلول‌های مورد اندازه‌گیری، طیف‌سنج نور مرئی (مدل mini UV 1240 شیمادزو، ژاپن) برای تعیین درصد تخریب رودامین بی، میکروسکوپ الکترونی عبوری (مدل Fillips CM۳۰) برای ریخت‌شناسی و تعیین اندازه نانوذرات، میکروسکوپ روبشی الکترونی-تشر میدانی (مدل TESCAN VEGA، جمهوری چک) برای ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها، پراش‌سنج پرتو ایکس

۱. Centifuge 2. Shimadzu

(با ابعاد $۶,۵ \times ۲,۵$ سانتی‌متر) تهیه‌شده با مدت زمان‌های غوطه‌ورسازی $۰,۵$ دقیقه (۷۳۱ نانومتر)، ۱ دقیقه (۷۴۴ نانومتر) و ۵ دقیقه (۸۰۲ نانومتر) به‌طور مایل قرار داده شدند. سپس، از محلول رودامین بی تهیه‌شده با غلظت ۱۰ ppm (ماده رنگی آلاینده آب) حدود ۸۵ میلی‌لیتر درون بشر ریخته شد تا تمام سطح لایه‌های نازک تهیه‌شده را بپوشاند. منبع نور مرئی به‌صورت مستقیم در بالای بشر و در فاصله ۳۵ سانتی‌متری از آن قرار گرفت. بشرهای حاوی لایه‌های نازک ZnS و ZnS:CuS و محلول رودامین بی به مدت یک ساعت در تاریکی قرار داده شدند تا تعادل جذب - واجذب برقرار شد. سپس، نور مرئی به نمونه‌ها تابانده شد. غلظت محلول رودامین بی خالص و همچنین، رودامین بی باقی‌مانده در نمونه‌های مورد آزمایش در زمان‌های متفاوت پس از خارج کردن لایه‌های نازک ZnS و ZnS:CuS، با دستگاه طیف‌سنج UV-Vis در طول موج برابر با ۵۵۰ nm اندازه‌گیری شد. به دلیل دمای بالای نور منبع تابش و برای جلوگیری از تبخیر محلول، در اتاقک منبع نور، حمام آبی برای جلوگیری از تبخیر محلول قرار داده شد که از یک‌طرف آب سرد وارد و از طرف دیگر آب گرم خارج می‌شد. از آنجایی که لایه‌های ZnS و ZnS:CuS چسبندگی خیلی خوبی به زیرلایه انعطاف‌پذیر داشتند، سامانه آزمایش در حین تابش فوتون‌های مرئی نیازی به همزن مغناطیسی و گریزانه به ترتیب برای جلوگیری از ته‌نشین شدن نانوذرات و جداکردن نانوذرات از محلول نداشت. درحالی که در مراجع، به منظور جلوگیری از ته‌نشین شدن و جداسازی نانوذرات از گریزانه استفاده‌شده است [۲۴ و ۲۹ تا ۳۱]. درصد حذف رنگدانه با معادله (۲) هر یک ساعت محاسبه شد.

$$D_t = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100 = (A_0 - A_t)/A_0 \quad (2)$$

که در آن D_t درصد تخریب، c_0 و c_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت رودامین بی پس از گذشت زمان t ، A_0 و A_t به ترتیب جذب اولیه و جذب رودامین بی پس از گذشت زمان t هستند.

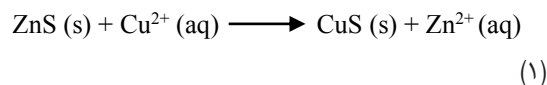
(مدل X'Pert Pro MPD، شرکت PANALYTICAL، هلند) برای تعیین ساختار و اندازه نانوبلورها، دستگاه پروفایلو متر (Dektak3Veeco Inst.) برای تعیین ضخامت لایه‌های تهیه‌شده، منبع تابش نور مرئی یک لامپ از نوع بخار جیوه ۵۰۰ وات ساخت شرکت Osram برای بررسی اثر نور مرئی در تخریب رودامین بی در حضور لایه نازک ZnS:CuS به کار گرفته شدند.

تهیه لایه‌های ZnS روی زیرلایه انعطاف‌پذیر

روش تهیه لایه‌های نازک ZnS بر زیرلایه انعطاف‌پذیر در مقاله پیشین ما شرح داده‌شده است، با این تفاوت که در این کار حجم محلول روی سولفات به‌کاررفته دو برابر استفاده‌شده است [۲۶].

تهیه لایه‌های نازک ZnS:CuS

ابتدا، محلول $۰,۲$ مولار مس (II) کلرید تهیه و در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس، لایه‌های نازک روی سولفید تهیه‌شده به مدت $۰,۵$ ، ۱ و ۵ دقیقه درون محلول به‌طور عمودی قرار داده شدند. بلافاصله مشاهده شد که رنگ سفید لایه‌های نازک روی سولفید به رنگ قهوه‌ای تغییر کردند. لایه‌های ZnS:CuS تهیه‌شده پس از شستشو با آب دوبار تقطیرشده در هوا خشک و سپس، مورد بررسی قرار گرفتند. سازوکار پیشنهادی برای تشکیل CuS در لایه ZnS به شکل معادله (۱) نشان داده‌شده که بیانگر واکنش جابه‌جایی یونی^۱ بین یون‌های روی و مس است [۲۶].



بررسی اثر کاتالیستی نوری

در بشرهای ۱۰۰ میلی‌لیتری، لایه‌های نازک ZnS (با ابعاد $۶,۵ \times ۲,۵$ سانتی‌متر و ضخامت حدود ۷۲۰ نانومتر) و ZnS:CuS

1. Ion exchange 2. Degradation

نتیجه‌ها و بحث

نتایج پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

بررسی، ساختاری لایه‌های تهیه‌شده و پیش‌بینی اندازه نانوبلورهای تشکیل‌دهنده آن‌ها با استفاده از روش پراش پرتو ایکس در گستره زاویه پراش ۲۰ تا ۷۰° انجام گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس لایه نازک ZnS: CuS در شکل ۱-الف نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک ZnS:CuS، پیک‌های پراش ZnS مکعبی و CuS هگزاگونال دیده می‌شوند که حاکی از تشکیل لایه‌ای متشکل از CuS هگزاگونال (JCPDS No.: 06-0464) و ZnS مکعبی (JCPDS No.: 05-0566) بر اثر غوطه‌ورسازی لایه ZnS در محلول حاوی یون‌های مس است که تأییدکننده تشکیل لایه نانوچندسازه ZnS:CuS است. این نتیجه‌گیری در توافق با مراجع است [۲۹ و ۲۰، ۱۰] تا ۳۱]. همان‌طور که در شکل ۱-الف دیده می‌شود، با افزایش مدت غوطه‌ورسازی از ۰/۵ دقیقه به ۵ دقیقه شدت پیک‌های مربوط به ZnS کاهش و شدت پیک‌های مربوط به CuS افزایش یافته است. اندازه نانوبلورهای تشکیل‌دهنده لایه‌های نانوچندسازه ZnS و ZnS:CuS با استفاده از معادله ویلیامسون-هال^۲ (۳) تعیین شد [۳].

$$D_t = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100 = (A_0 - A_t)/A_0 \quad (3)$$

که در آن D اندازه نانوذره، λ طول موج پرتو ایکس به کاررفته، β پهنا در نصف ارتفاع و Θ زاویه پراش و ϵ تنش^۳ وارد بر شبکه هستند. با استفاده از مقدار پهنا در نصف ارتفاع مربوط به پیک با بیش‌ترین شدت، اندازه نانوبلورها در لایه‌های نازک ZnS:CuS در زمان‌های متفاوت غوطه‌ورسازی لایه‌های ZnS در محلول حاوی یون‌های مس به ترتیب حدود ۴/۱، ۶/۰ و ۶/۹ نانومتر به دست آمد. همچنین، مقدار تنش در شبکه با به کار بردن معادله (۴)، مقادیر ۰/۱۸۱، ۰/۲۷ و ۰/۲۴ درصد تخمین زده شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش اندازه نانوبلورها مقدار تنش در شبکه

کاهش یافته که حاکی از افزایش بلورینگی لایه‌ها با افزایش مقدار مس در لایه‌هاست [۲۶ و ۳۳].

$$\epsilon = (\beta \cot(\theta)/4) \quad (4)$$

شکاف انرژی لایه‌های نازک ZnS:CuS تهیه‌شده پس از ۰، ۰/۱۵ و ۵ دقیقه غوطه‌ورسازی لایه‌های ZnS در محلول ۰/۲ مولار مس (II) کلرید با به‌کارگیری معادله (۵) تخمین زده شد.

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

که در آن α ضریب جذب، k یک ثابت و E_g شکاف انرژی است. با استفاده از داده‌های جذب نور و برون‌یابی بخش مستقیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ در شکل ۱-ب تا جایی که جذب صفر شود، مقدار شکاف انرژی لایه‌ها را می‌توان تخمین زد. با این روش، شکاف انرژی لایه‌های نازک ZnS:CuS تهیه‌شده پس از ۰، ۰/۵، ۱ و ۵ دقیقه غوطه‌ورسازی به ترتیب مقادیر ۳/۹۰، ۳/۱۰، ۲/۹۳ و ۲/۷۰ الکترون ولت تخمین زده شدند. نتایج نشان دادند که این شکاف انرژی، نسبت به شکاف انرژی ZnS توده‌ای (۳/۶ الکترون ولت) کوچک‌تر است و با افزایش مقدار مس در لایه، لبه جذب به سمت اعداد موجی بالاتر (ناحیه مرئی) جابه‌جا شده است که می‌توان دلیل آن را به تشکیل فاز CuS (۲/۲ الکترون ولت) در شبکه ZnS نسبت داد. همچنین، این جابه‌جایی تأییدکننده تشکیل پیوند ناهمگون ZnS:CuS است [۲، ۱۰ و ۳۰].

اثر مدت زمان غوطه‌ورسازی روی ضخامت

اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های ZnS و ZnS:CuS با به‌کارگیری روش دک-تک^۴ نشان داد که با افزایش مدت غوطه‌ورسازی لایه‌های نازک ZnS در محلول حاوی یون‌های مس، ضخامت لایه‌ها از ۷۲۰ نانومتر برای ZnS به ۷۳۱، ۷۴۴ و ۸۰۲ نانومتر به ترتیب برای لایه‌های به‌دست آمده از ۰/۵، ۱ و ۵

1. X-ray Diffraction 2. Williamson-Hall 3. Strain 4. Dek-Tak

جدول ۱ اندازه نانوبلور، شکاف انرژی و ضخامت لایه‌های نازک نانوجندسازه ZnS:CuS

ضخامت (نانومتر)	شکاف انرژی (الکترون-ولت)	اندازه نانوبلور (نانومتر)	مدت غوطه‌ورسازی (دقیقه)
۷۲۰	۳٫۸۷	۳٫۶	۰
۷۳۱	۲٫۹۹	۴٫۱	۰٫۵
۷۴۴	۲٫۸۵	۶٫۰	۱٫۰
۸۰۲	۲٫۶۱	۶٫۹	۵٫۰

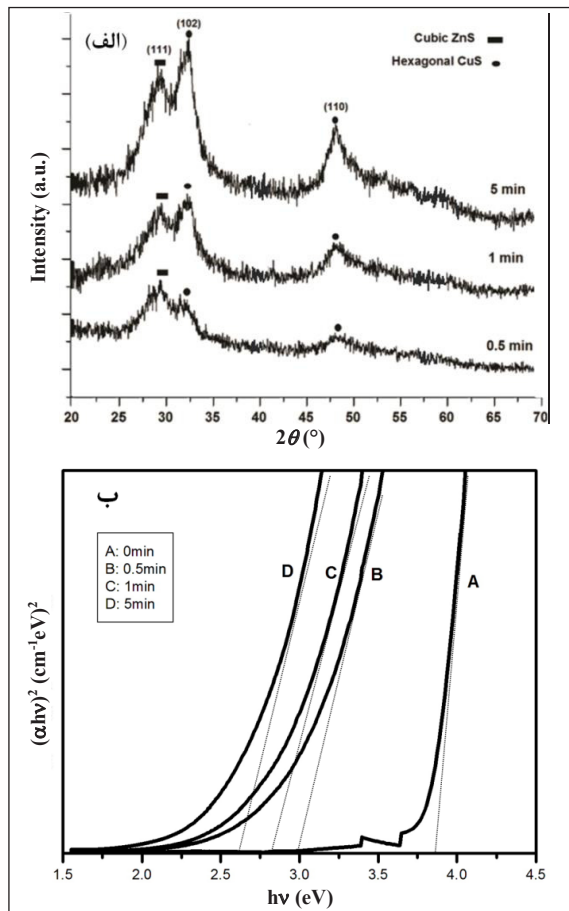
تجزیه عنصری لایه‌های نازک ZnS:CuS

تجزیه عنصری (EDS) لایه‌های نازک ZnS:CuS نشست داده شده بر زیر لایه انعطاف پذیر وجود عناصر Zn، Cu و S در لایه‌های تهیه شده را تأیید کرد. داده‌های کمی از تجزیه EDX در جدول ۲ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مدت زمان تماس لایه‌های نازک ZnS در محلول مس (II) کلرید ۰٫۲ مولار، مقادیر اتمی Zn کاهش و مقادیر اتمی Cu افزایش یافته است که تأیید کننده جابه‌جایی یون‌های روی با مس هنگام غوطه‌ورسازی لایه‌های ZnS در محلول حاوی یون‌های مس است که منجر به تشکیل CuS در لایه ZnS شده است. همچنین، نسبت‌های اتمی S:Zn+Cu برای لایه‌های ZnS:CuS تهیه شده با زمان‌های تماس ۰٫۵، ۱ و ۵ دقیقه به ترتیب ۰٫۹۶، ۰٫۹۶ و ۰٫۸۸ به دست آمده‌اند که نشان می‌دهند لایه‌های ZnS:CuS تشکیل شده انحراف از استوکیومتری دارند. این انحراف می‌تواند به محل‌های خالی S^{۲-} در لایه‌های تهیه شده مربوط باشد [۲۶].

جدول ۲ مقادیر عناصر S، Cu و Zn در لایه‌های ZnS:CuS مدت تماس

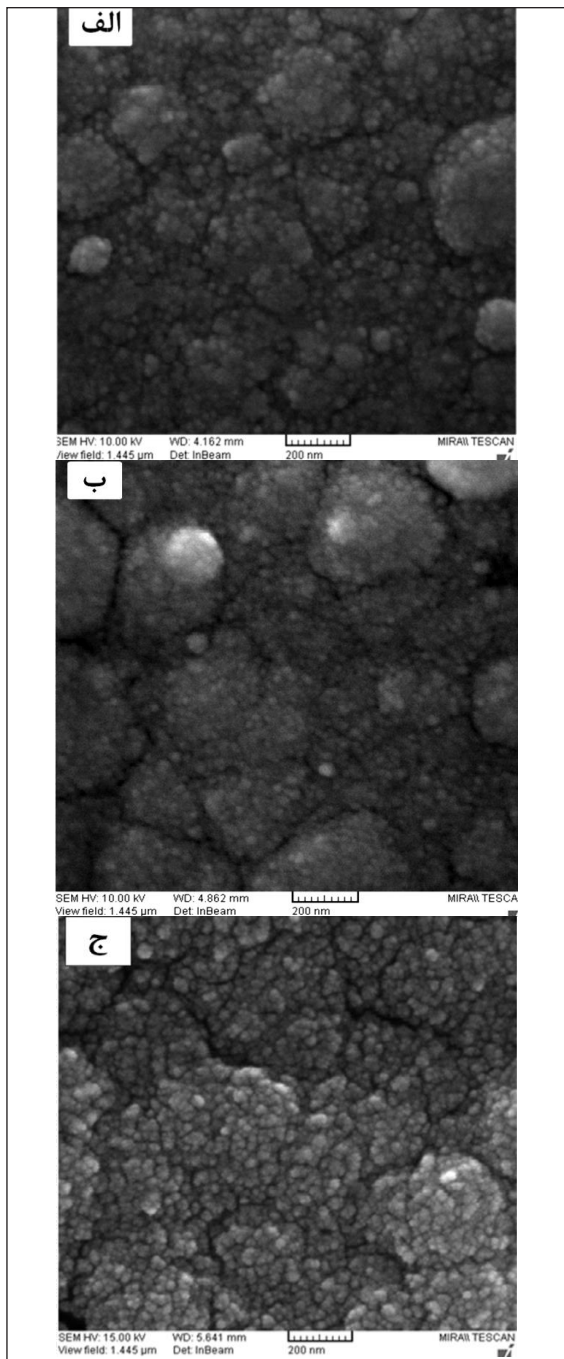
S/(Zn + Cu)	مقادیر اتمی			مدت تماس (دقیقه)
	Zn	Cu	S	
۰٫۹۶	۰٫۴۸	۰٫۰۳	۰٫۴۹	۰٫۵
۰٫۹۶	۰٫۴۵	۰٫۰۶	۰٫۴۹	۱
۰٫۸۹	۰٫۰۵	۰٫۴۸	۰٫۴۷	۵

دقیقه غوطه‌ورسازی رسیده است. افزایش در ضخامت می‌تواند به افزایش در اندازه ذرات تشکیل دهنده لایه‌ها با افزایش مقدار مس در لایه‌ها نسبت داده شود. این نتیجه‌گیری با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) در شکل ۳ در توافق است. مقادیر مربوط به اندازه نانوبلورها، شکاف انرژی و ضخامت لایه‌های نانوجندسازه ZnS:CuS با مدت‌های غوطه‌ورسازی ۰٫۵، ۱ و ۵ دقیقه در جدول ۱ درج شده‌اند.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک ZnS:CuS با زمان‌های غوطه‌ورسازی ۰٫۵، ۱ و ۵ دقیقه (الف) و نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv (ب) مربوط به لایه‌های نازک ZnS:CuS متناظر با زمان‌های غوطه‌ورسازی (ZnS)، ۰٫۵، ۱ و ۵ دقیقه

1. Field emission scanning electron microscopy 2. Energy – dispersive spectroscopy 3. Vacancy



شکل ۲ تصویر FE-SEM لایه نازک ZnS (الف) لایه نازک ZnS:CuS حاصل از غوطه‌ورسازی لایه نازک ZnS در محلول مس (II) کلرید با مدت زمان غوطه‌ورسازی ۱ دقیقه (ب) ۵ دقیقه (ج).

ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک تهیه‌شده

شکل (۲-الف) تصویر FE-SEM لایه نازک ZnS و شکل‌های ۲-ب و ۲-ج به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی لایه‌های نازک ZnS:CuS تهیه‌شده بر زیرلایه انعطاف‌پذیر (پلی‌استایرن) با مدت‌های غوطه‌ورسازی ۱ و ۵ دقیقه را نشان می‌دهد. تصاویر FE-SEM در شکل ۲ نشان می‌دهند که لایه‌های به‌دست آمده متشکل از ذراتی شبه‌کروی با قطر تقریبی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر هستند که به‌طور متراکم کنار هم قرار گرفته‌اند و چسبندگی خوبی به زیرلایه انعطاف‌پذیر دارند. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، با افزایش مدت غوطه‌ورسازی لایه ZnS در محلول مس (II) کلرید، از تجمع ذرات در لایه‌ها، دانه‌های بزرگ‌تری تشکیل شده که مانند جزیره‌هایی در کنار هم قرار گرفته‌اند و با افزایش مدت غوطه‌ورسازی اندازه جزیره‌ها و همچنین، اندازه ذرات تشکیل‌دهنده آن‌ها بزرگ‌تر شده است.

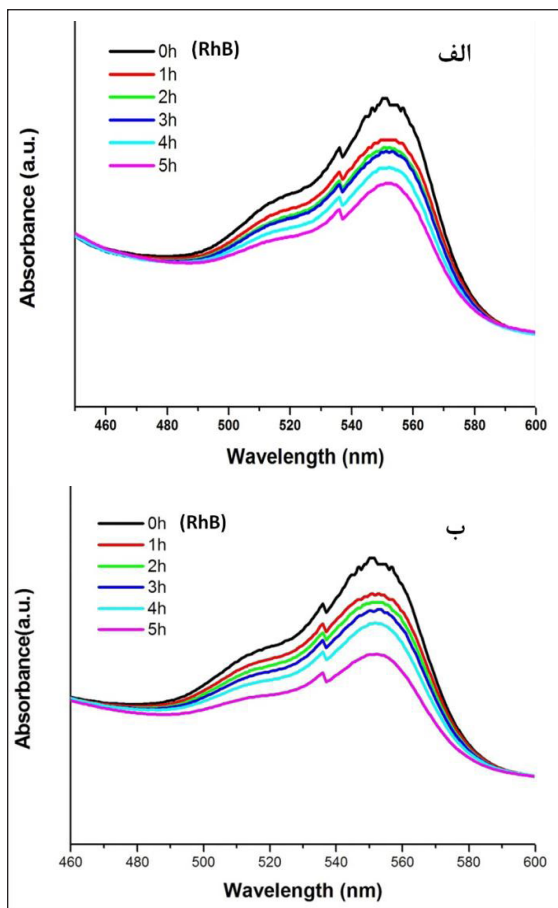
نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ (TEM)

شکل‌های ۳-الف و ۳-ب به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ZnS و ZnS:CuS با زمان غوطه‌ورسازی ۱ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه نانوذرات تشکیل‌دهنده لایه‌های نازک کمتر از ۱۰ نانومتر هستند که با نتایج XRD در توافق بسیار خوبی هستند. در شکل ۳-ب، تشکیل لایه نانچندسازه ZnS:CuS به خوبی مشاهده می‌شود که در توافق با گزارش هریش^۲ و همکارانش [۲۹] است.

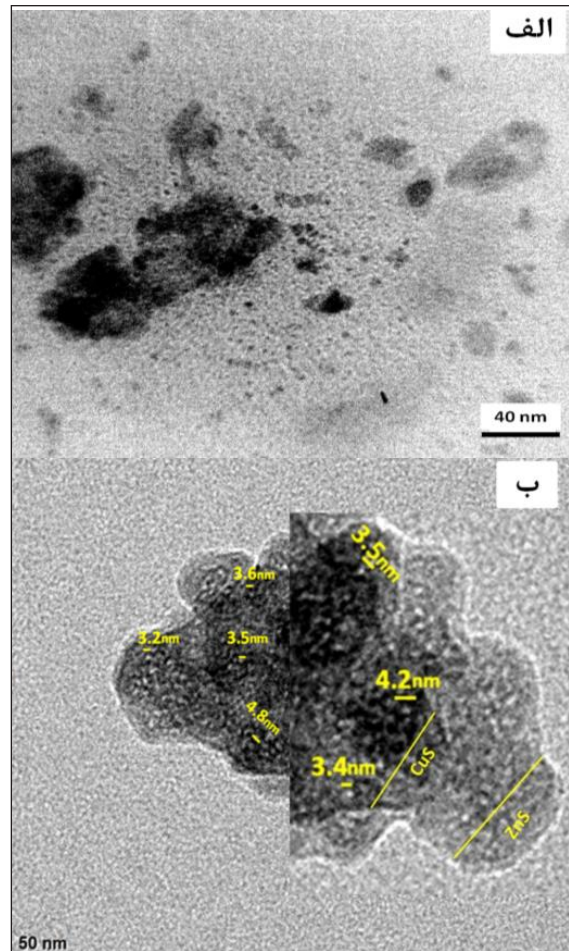
بررسی مقدار جذب رنگ‌دانه‌های رودامین بی با افزایش مقدار مس در لایه نازک ZnS و مدت قرارگیری در معرض تابش مرئی [در شکل ۴-الف و ۴-ب مقدار جذب رنگدانه ماده آلی رودامین بی در حضور لایه‌های نازک ZnS:CuS و در معرض تابش مرئی (لامپ جیوه ۵۰۰ وات) مقایسه شده است. در شکل ۴ نمودار جذبی که به رنگ مشکی نشان داده شده است، مربوط

1. Transmission Electron Microscope 2. Harish

مس در لایه‌ها فعالیت کاتالیستی نوری لایه‌ها افزایش یافته است که می‌تواند به کاهش باز ترکیب زوج‌های الکترون-حفره به دلیل ایجاد اتصال p - n بین ZnS و CuS نسبت داده شود [۲۳] و [۲۹]. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، لایه‌های نانوجندسازه انعطاف‌پذیر ZnS:CuS اثر تخریبی بر رنگ‌دانه‌های آلاینده آب (رودامین بی) از خود نشان داده‌اند که می‌تواند منجر به سهولت استفاده از این نانوذرات در تخریب آلاینده‌های آب شود. در گزارش‌هایی که در مورد اثر تخریبی ZnS:CuS بر آلاینده‌های آب وجود دارند، در همگی آن‌ها پس از عمل تخریب رنگ‌دانه‌ها،



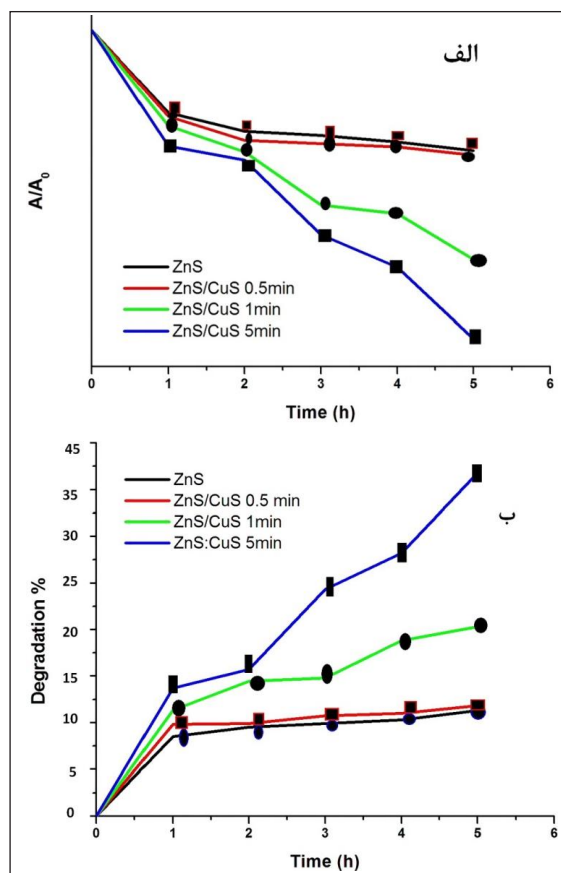
شکل ۴ طیف‌های جذبی محلول رودامین بی در برابر تابش مرئی در حضور لایه نازک نانوجندسازه ZnS:CuS به‌دست آمده از ۱ دقیقه (الف) و ۵ دقیقه (ب) غوطه‌ورسازی لایه نازک ZnS در محلول مس (II) کلرید ۰٫۲ مولار



شکل ۳ تصویر TEM لایه نازک ZnS (الف) لایه نازک ZnS:CuS (ب) به‌دست آمده از غوطه‌ورسازی لایه نازک ZnS در محلول مس (II) کلرید با مدت‌های غوطه‌ورسازی ۱ دقیقه (بخش سمت راست شکل (ب) برای دید بهتر، بزرگ‌تر شده است).

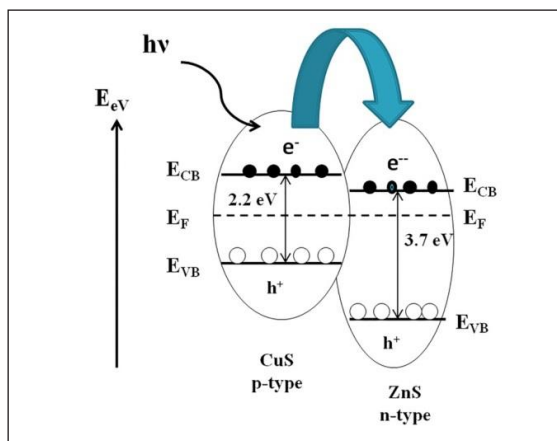
به جذب رودامین بی در غیاب ZnS:CuS و تابش نور مرئی است. همان‌طور که شکل ۴-الف نشان می‌دهد مقدار جذب رنگ‌دانه‌های آلی رودامین بی در محلولی که حاوی لایه‌های نازک بودند، پس از ۱ ساعت ماندگاری در برابر تابش مرئی کاهش یافته است که نشان‌دهنده فعالیت کاتالیستی نوری لایه‌ها و تخریب رنگ‌دانه‌ها است. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، با افزایش مدت ماندگاری در برابر تابش مرئی لایه‌ها فعالیت کاتالیستی نوری بیشتری از خود نشان داده‌اند. از طرفی، با افزایش غلظت

نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶-ب نشان داده شده با افزایش مدت قرار گرفتن در برابر تابش مرئی از ۱ ساعت به ۵ ساعت درصد تخریب افزایش یافته است. به طوری که این افزایش برای لایه‌های نازک ZnS:CuS تهیه شده با زمان غوطه‌ورسازی ۵ دقیقه در محلول مس بیشتر بوده و این لایه در حدود ۴۰ درصد از رنگ‌دانه‌های آلاینده آب را پس از ۵ ساعت تخریب کرده است. افزایش درصد تخریب رودامین بی با افزایش مدت ماندگاری در برابر تابش مرئی تأیید کننده افزایش تعداد الکترون-حفره‌ها بر اثر تابش مرئی است. همچنین با افزایش مدت غوطه‌ورسازی تا ۵ دقیقه مقدار تخریب افزایش یافته که به روشنی نشان می‌دهد، فعالیت کاتالیستی نوری نانوجندسازه ZnS:CuS به مقدار CuS در لایه بستگی دارد [۲۹].



شکل ۶ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان (الف) و نمودار درصد تخریب بر حسب زمان (ب) محلول رودامین بی در برابر تابش مرئی در حضور لایه‌های نازک انعطاف‌پذیر ZnS و لایه‌های انعطاف‌پذیر نانوجندسازه ZnS:CuS

برای جداسازی نانوذرات از آب، نیاز به گریزانه بوده است [۲۴ و ۲۹ تا ۳۱]. اما در مورد لایه‌های نازک ZnS:CuS تهیه شده در این پژوهش، به دلیل چسبندگی خوب لایه‌ها به زیرلایه انعطاف‌پذیر، نیازی به دستگاه گریزانه برای جمع‌آوری نانوذرات از آب نیست. افزون‌براین، انعطاف‌پذیر بودن این لایه‌ها موجب سهولت استفاده از آن‌ها می‌شود. در شکل ۵ طرح‌واره‌ای از سازوکار جدایی زوج‌های الکترون-حفره در پیوند ناهمگون بین ZnS و CuS نشان داده شده است.



شکل ۵ طرح‌واره‌ای از سازوکار جدایی زوج‌های الکترون-حفره در پیوند ناهمگون بین ZnS و CuS

نمودار تغییرات جذب رودامین بی بر حسب مدت قرار گرفتن در برابر تابش مرئی و در حضور لایه‌های نازک ZnS و ZnS:CuS در شکل ۶-الف نشان داده شده است. همان‌طور که شکل ۶-الف نشان می‌دهد، لایه‌های نانوجندسازه انعطاف‌پذیر ZnS:CuS به دست آمده با زمان غوطه‌ورسازی ۵ دقیقه، آلاینده بیشتری را تخریب کرده و با افزایش مدت از ۱ تا ۵ ساعت مقدار جذب نور با رنگ‌دانه‌های رودامین بی کاهش یافته است. این پدیده نشان‌دهنده کاهش غلظت آن در محلول با افزایش تخریب با به کارگیری لایه‌های نازک انعطاف‌پذیر ZnS:CuS است. شکل ۶-ب نمودار درصد تخریب بر حسب زمان برای رنگ‌دانه‌های رودامین بی با لایه‌های نازک ZnS و ZnS:CuS تهیه شده با مدت‌های غوطه‌ورسازی ۰٫۵، ۱ و ۵ دقیقه در محلول مس را

اثر مدت زمان غوطه‌ورسازی بر ویژگی‌های ساختاری، نوری، ریخت‌شناسی و کاتالیستی نوری لایه‌های تهیه‌شده بررسی شدند. تصاویر FE-SEM لایه‌های نازک تهیه‌شده نشان‌دهنده متراکم و چسبنده بودن لایه‌های نازک ZnS:CuS به زیرلایه انعطاف‌پذیر هستند. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) حضور دو فاز ZnS مکعبی و CuS هگزاگونال را در لایه‌های به‌دست آمده را تأیید کرد. نتایج XRD و TEM در مورد تشکیل لایه‌های نانوجندسازه ZnS:CuS با اندازه نانوبلورهای کمتر از ۱۰ نانومتر در توافق خوبی با هم هستند. به دلیل ایجاد اتصال p-n در لایه‌های ZnS:CuS و کاهش بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره، لایه‌های به‌دست آمده فعالیت کاتالیستی نوری از خود نشان داده و موجب تخریب رنگ‌دانه‌های رودامین بی در معرض تابش مرئی شدند. لایه‌های ZnS:CuS به‌دست آمده پس از ۵ دقیقه غوطه‌ورسازی لایه‌های نازک ZnS در محلول حاوی یون‌های مس اثر تخریبی بیشتری از خود نشان داده و حدود ۴۰ درصد از رنگ‌دانه‌های رودامین بی پس از ۵ ساعت از آب حذف شدند. تهیه نانوذرات ZnS:CuS به شکل لایه نازک انعطاف‌پذیر موجب سهولت کاربرد این نانوذرات در تخریب آلاینده‌های آب‌شده و افزودن بر این، پس از تخریب آلاینده‌های آب نیاز به جمع‌آوری نانوذرات از آب نیست.

در پژوهش‌های پیشین، اگر چه درصد تخریب بیش از ۴۰ درصد برای آلاینده‌های آب در حضور نانوذرات ZnS:CuS گزارش شده است، اما تهیه این نانوذرات طی فرایندهای طولانی و در دماهای بالا انجام شده است. همچنین، در حین تهیه این نانوذرات و بررسی اثر کاتالیستی نوری، نیاز به همگن‌سازی محلول و دستگاه گریزانه بوده است. افزون‌براین، پس از تخریب آلاینده‌های آب با استفاده از کاتالیست نوری، دوباره نیاز به جمع‌آوری نانوذرات از آب است [۲۴ و ۲۹ تا ۳۱]. در این پژوهش، نانوذرات ZnS:CuS بر زیرلایه انعطاف‌پذیر با روش ساده حمام شیمیایی در دمای اتاق تهیه‌شده‌اند و در فرایند تهیه، نیازی به همگن‌سازی محلول، دستگاه گریزانه و جداسازی نانوذرات از آب نبوده است. بنابراین، سنتز نانوذرات ZnS:CuS به شکل لایه نازک انعطاف‌پذیر موجب سهولت در تهیه و کاربرد این لایه‌ها در تخریب آلاینده‌های آب می‌شود.

نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک نانوجندسازه انعطاف‌پذیر ZnS:CuS از طریق غوطه‌ورسازی لایه‌های نازک ZnS در محلول حاوی یون‌های مس با روش ساده و کم‌هزینه حمام شیمیایی در دمای اتاق بدون نیاز به همگن‌سازی محلول و دستگاه گریزانه، تهیه شدند.

مراجع

- [1] Liu, L.Y.; Zhan, J.; Ren, M.; Tang, K.; Yu, W.; Qian, Y.; Materials Research Bulletin 36, 1231-1236, 2001.
- [2] Yildirim, M.A.; Ates, A.; Astam, A.; Phys. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 41(8), 1365-1372, 2009.
- [3] Kudo, A.; Yanagi, H.; Hosono, H.; Kawazoe, H.; Applied Physics Letters 73(2), 220-222, 1998.
- [4] Auch, M. D.J.; Soo, O.K.; Ewald G.; Jin, C.S.; Thin Solid Films 41, 47-50, 2002.
- [5] Delahoy, A.E.; Guo, S.; "In Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", Luque, A.; Hegedus, S.; Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: Weinheim, Germany, 716-796, 2011.
- [6] Xu, X.; Bullock, J.; Schelhas, L.T.; Stutz, E.Z.; Fonseca, J.J.; Hettick, M.; Pool, V.L.; Fai, T.; Toney, F.; Fang, X.; Javey, A.; Wong, L.H.; Ager, J.W.; Nano Letters 16(3), 1925-1932, 2016.
- [7] Ladar, M.; Popovici, E.J.; Baldea, I.; Grecu R.; Indrea, E.; Journal of Alloys and Compounds 434-435, 697-700, 2007.

- [8] Ortíz-Ramos, D.E.; González, L.A.; Ramirez-Bon, R.; Materials Letters 124, 267-270, 2014.
- [9] Muthukumar, S.; Materials Letters 93, 223-225, 2013.
- [10] Jrad, A.; Naffouti, W.; Nefzi, C.; Ben Nasr, T.; Ammar; Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27(10), 10684-10695, 2016.
- [11] Pawar, S.M.; Pawar, B.S.; Kim, J.H.; Joo, O.S., Lokhande, C.D.; Current Applied Physics 11(2), 117-161, 2011.
- [12] Pramauro, E.; Vincenti, M., Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Environmental Science & Technology 27, 1790-1795, 1993.
- [13] Lixin, Z.; Changhui, N., Hongfang, J.; Chunmei, X.; Jibing, Y.; Guisheng, Q.; Ceramic International 43, 5450-5456, 2017.
- [14] Kudo, A.; Miseki, Y.; Chemical Society Reviews 38, 253-278, 2009.
- [15] Fang, Z.; Weng, S.; Ye, X.; Feng, W.; Zheng, Z.; Lu, M., Lin, S.; Fu, X.; Liu, P; ACS Applied Materials & Interfaces 7, 13915-13924, 2015.
- [16] Hong, Y.; Zhang, J.; Huang, F.; Zhang, J.; Wang, X.; Wu, Z.; Lin, Z., Yu, J.; Journal of Materials Chemistry A 3, 13913-13919, 2015.
- [17] Fengjuan, C.; Yali, C.; Dianzeng, J.; Ceramics International 41, 6645-6652, 2015.
- [18] Joya, K.S.; Joya, Y.F.; Ocakoglu, K.; Van de Krol, R.; Angewandte Chemie International Edition 52, 10426-10437, 2013.
- [19] Chen, S.; Tang, W.; Hu, Y.; Fu, X.; Cryst. Eng. Comm. 15, 7943-7950, 2013.
- [20] Y. Chen, Y.; Crittenden, J.C.; S. Hackney, S.; Sutter, Hand, L.D.W.; Environmental Science & Technol. 39, 1201-1208, 2005.
- [21] Zhang, Z.; Shao, C.; Li, X.; Wang, C.; Zhang, M.; Liu, Y.; ACS Applied Materials & Interfaces 44, 2915-2923, 2010.
- [22] Xu, X.; Li, S.; Chen, J.; Cai, S.; Long, Z.; Fang, X.; Advanced Functional Materials 1802029, 1-24, 2018.
- [23] Heidari, G.; Rabani, M.; Ramezanzadeh, B.; International Journal of Hydrogen Energy 42, 9545-9552, 2017.
- [24] Dieu Thuy, U.T.; Borisova, I.; Stoilova, O.; Rashkov, I.; Liem, N.Q.; Catalysis Letters 148, 2756-2764, 2018.
- [25] Dzhagana, V.; Kempken, B.; Valakh, M.; Parisi, J.; KolnyOlesiak, J.; D.R. Zahn, T.; Applied Surface Science 395, 24-28, 2017.
- [26] Karimi, A.; Sohrabi, B.; Vaezi, M.R.; Thin Solid Films 651, 97-110, 2018.
- [27] Goudarzi, A.; Aval, G.M.; Park, S.S.; Choi, M.C.; Sahraei, R.; M. Habib Ullah, A. Avaneand, C.S.H.; Chemistry of Materials 21(12), 2375-2385, 2009.
- [28] Yu, J.; Zhang, J.; Liu, S.; Journal of Physical Chemistry C 114, 13642-13649, 2010.
- [29] Harish, Sabarinathan, M.; Kristy, A.P.; Archana, J.; Navaneethan, M.; Ikeda, H.; Hayakawa, Y.; RSC Advances 7, 26446-26457, 2017.
- [30] Arjunan, S.; Kavitha, H.P.; Ponnusamy, S.; Mani, N.; Hayakawa, Y.; Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27, 9022-9033, 2016.
- [31]*
* احدی، ملیحه؛ آبرومند آذر، پرویز؛ تهرانی، محمد صابر؛ واقف حسین، سید؛
مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۴۷، ۲۴۹-۲۶۲،
۱۳۹۷.
- [32] Man, M.T.; Lee, H.S.; Current Applied Physics 15, 761-764, 2015.
- [33] Haque, F.; K.S. Rahman, K.S.; Islam, M.A.; Rashid, M.J.; Akhtaruzzaman, M.; Alam, M.M.; Alothman, Z.A.; Sopian, K.; Amin, N.; Chalcogenide Lett. 11, 189-197, 2014.

Investigation on the optical, structural, morphological and photocatalytic properties of the ZnS:CuS nanocomposite thin films prepared by chemical bath deposition method

Azam Karimi¹ and Beheshte Sohrabi^{2,*}

1. PhD Student in Department of Chemistry, Faculty of Basis Sciences, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2. Associate Prof., Department of Chemistry, Faculty of Basis Sciences, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Received: January 2019, Revised: April 2019, Accepted: May 2019

Abstract: ZnS:CuS nanocomposite flexible thin films have been prepared by simple and low cost chemical bath deposition (CBD). Additionally, the effect of dipping time of the ZnS thin films into the copper chloride solution on structural, morphological, optical, and photocatalytic properties of the ZnS:CuS films have been investigated by XRD, FE-SEM, TEM, and UV-vis spectroscopy. XRD and TEM results confirmed formation of the flexible ZnS:CuS nanocomposite films which consist of nanocrystals with less than 10 nm in diameter. FE-SEM images indicate that ZnS:CuS thin films consist of high compactness particles with good adhesion to the flexible substrates. Energy band gap of the films were decreased by increasing amount of Cu in the films which it could be related to the formation of the CuS phase. The prepared ZnS:CuS nanocomposite thin films showed a photocatalytic activity in degradation of Rhodamin B dyes (water pollutant). By increasing amount of Cu in the films and exposure time in the visible light, degradation percentage of the Rhodamine B dyes were increased because of the decrease in recombination of the electron – hole pairs. During investigation of the photocatalytic activity of the layers, due to strong adhesion to the substrate, it was not necessary to homogenize the solution and centrifuge for extracting nanoparticles from the solution.

Keywords: Thin film, Nanocomposite, ZnS:CuS, Chemical bath, Photocatalytic activity.