



نشریه علمی

(علمی)

دوره ی یازدهم شماره ی ۲ تابستان ۱۴۰۱

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه ی شماره ی ۳/۲۳۳۲۰۰/۳ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه ی علمی گردیده است.

**صاحب امتیاز:**

انجمن سرامیک ایران

**مدیر مسئول:**

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

**سر دبیر:**

دکتر مهدی قاسمی کاکرودی، دانشگاه تبریز

**هیئت تحریریه:**

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی  
دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران  
آقای دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران  
دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران  
دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز  
دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران  
دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر  
دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران  
دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر  
دکتر احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس  
دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف  
دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

سندوق پستی: تهران، ۱۱۱-۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: [www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

پست الکترونیکی: [Info@ijcse.ir](mailto:Info@ijcse.ir)

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

### گروه مشاوران:

- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ◀ دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر عبدالرضا سیم‌چی - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ابوالقاسم عطایی - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر پروین علیزاده - دانشگاه تربیت مدرس
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ مهندس حسین قصاعی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمد علی هادیان - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر عباس یوسفی - موسسه تحقیقاتی پرتاووس مشهد

### داوران این شماره:

- ◀ مهندس زهرا درخشی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
- ◀ دکتر نسیم نایب پاشایی - موسسه استاندارد
- ◀ دکتر هاجر قنبری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر بابک رئیسی دهکردی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر علی صداقت - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر آرمان صدقی - دانشگاه بین‌المللی قزوین
- ◀ دکتر علی طیبی فرد - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ادربنه ملک خاچاطوریان - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر زهره هم‌نبرد - پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای
- ◀ دکتر مهدی ملکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مهدی داراب - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر لعیا دژم - دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب
- ◀ دکتر شهرام سلیمانی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران
- ◀ دکتر وحیده شاهدی‌فر - دانشگاه ارومیه

## فهرست مقالات

- ۱ محاسبه ابتدا به ساکن ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی  $\text{TiO}_2$  در فاز آناتاس  
حمدالله صالحی، زهره جاودانی
- ۱۵ تاثیر غلظت هیدروکسید پتاسیم بر ریزساختار و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های سرامیکی  
تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ منیزیم AZ31B  
مهشید صباغی جونی، آرش فتاح‌الحسینی
- ۳۱ بررسی ریز ساختار، خواص نوری و فوتوکاتالیستی اکسید روی سنتز شده به روش احتراق  
محلولی  
شیوا پورعلی، سید مرتضی مسعودپناه، سمیه اعلم‌الهدی، رضوانه امرالهی بیوکی
- ۴۴ ساخت بدنه‌های متخلخل زئولیتی به روش ریخته‌گری ژلی و تحلیل ویژگی‌های آن با روش  
سطح پاسخ به منظور حذف متیلن بلو از محلول آبی  
نیلوفر کریمی دهنوی، حسین سرپولکی، سید امیر غفاری، احمد کیوانی
- ۵۸ بررسی اثر ولتاژ بایاس بر مشخصه‌های ساختاری و مکانیکی لایه نازک کربن شبه الماس اعمال  
شده توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی  
مسعود سروری، سید حجت‌اله حسینی، محمدرضا ابراهیمی فردوئی، سعید مرساق دزفولی
- ۷۰ همبستگی بین ساختار کریستالی و ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های نازک اکسید روی آرایش یافته با  
مس  
لعیا دژم، امیر هوشنگ رضانی
- ۸۲ بررسی و مطالعه اثر تراپردی بر ناهمواری سطح تانتالوم با استفاده از کاشت یون پراثری آرگون  
امیر هوشنگ رضانی، ژاله ابراهیمی نژاد، سمیه عسگری

# محاسبه‌ی ابتدا به ساکن ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی $TiO_2$ در فاز آناتاس

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمدا... صالحی<sup>\*</sup>، زهره جاودانی

گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

\* salehi\_h@scu.ac.ir

## چکیده:

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب  $TiO_2$  مورد بررسی و محاسبه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل، در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از بسته‌ی محاسباتی Wien2k انجام شده است. ویژگی‌های ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و تراکم‌پذیری حجمی این ترکیب محاسبه و با مقادیر تجربی موجود سازگاری خوبی دارد. وجود گاف نواری دلیل بر نیم‌رسانا بودن آن می‌باشد. با بررسی مشاهده می‌شود که  $\epsilon_1(\omega)$  در برخی از نقاط بازه انرژی مورد نظر، دارای مقداری منفی می‌باشد. بنابراین در این محدوده انرژی هیچ موجی در ترکیب منتشر نمی‌گردد. علاوه بر خواص اپتیکی این ترکیب به دلیل اهمیتی که ضریب شکست بالای آن در صنعت دارد، مورد بررسی قرار گرفت.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ شهریور ۱۴۰۰

پذیرش: ۹ بهمن ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۱۴

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

## کلیدواژه:

نظریه تابعی چگالی، دی‌اکسید

تیتانیوم، ویژگی‌های اپتیکی،

ساختار نواری، فاز آناتاس.

DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.20.3

## ۱- مقدمه

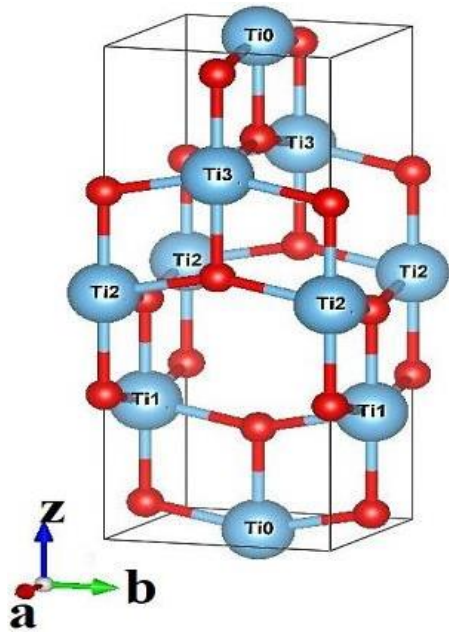
ولی خواص بلوری آن‌ها متفاوت است. به طوری که پایدارترین شکل این ماده ساختار روتیل است و سایر حالات در دمای به خصوصی به این حالت تبدیل می‌شوند، هم‌چنین

دی‌اکسید تیتانیوم دارای سه ساختار رایج بروکیت<sup>۱</sup>، آناتاس<sup>۲</sup> و روتیل<sup>۳</sup> است که هر سه، خواص شیمیایی مشابهی دارند

<sup>۳</sup> Rutile

<sup>۱</sup> Brookite

<sup>۲</sup> Anatase



شکل ۱- سلول واحد برای ساختار آناتاس.

با آرایش فلزاتی نظیر S، C، N و B می‌توان ظرفیت جذب این ترکیب را از فرابنفش به نور مرئی انتقال داد [۱۵-۱۸] و لذا باید در ابتدا ظرفیت جذب این ترکیب در حالت خالص به خوبی مورد بررسی قرار گیرد. در بخش اول این مقاله به منظور تأییدی بر نتایج سایر پژوهش‌های انجام شده، بهینه سازی ساختاری و خواص الکترونی این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است و در بخش دوم به بررسی همه جانبه پارامترهای مربوط به خواص اپتیکی پرداخته شده است و در این مسیر نظریه تابعی چگالی مورد استفاده قرار گرفته است.

## ۲- روش محاسبات

محاسبات با استفاده از تقریب امواج بهبودیافته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار Wien2k انجام می‌گیرد [۱۹]. همچنین با توجه به

ساختار آناتاس بالاترین مصرف تجاری را داشته اما به ندرت به صورت معدنی خالص وجود دارد [۱، ۲]. ترکیبات دی‌اکسید تیتانیوم به علت داشتن کاربردهای فراوان در صنعت، مورد توجه بسیاری از محققین می‌باشند این مسئله، به خوبی اهمیت بررسی و محاسبه خواص ساختاری و الکترونی دی‌اکسید تیتانیوم را آشکار می‌سازد. دی‌اکسید تیتانیوم به علت ضریب شکست بالا به عنوان رنگدانه سفید در صنعت استفاده می‌شود. همچنین می‌تواند به عنوان جاذب نور فرابنفش در کرم‌های ضدآفتاب استفاده شود. دو خاصیت مهم دیگر این ماده، که آن را در زندگی بسیار کارآمد و مفید می‌سازد، خواص فوتوکاتالیستی و خود تمیزکنی آن است به همین دلیل لایه‌ای نازک از این ماده را روی سطح شیشه، کاشی و بعضی ظروف می‌نشانند تا مانع از کثیف شدن آن شوند [۳، ۴]. در چند سال گذشته،  $\text{TiO}_2$  به طور گسترده به عنوان یک فوتوکاتالیست بالقوه برای تجزیه  $\text{CO}_2$  به سایر مواد، تصفیه آب و تجزیه آلاینده‌های خطرناک در دستگاه‌های آبی و گازی مورد مطالعه قرار گرفته است. شاید بتوان هزینه کم، پایداری بالا، غیرسمی بودن و بی‌اثر بودن بیولوژیکی را از جمله دلایل توجه به این ساختار برشمرد [۵-۹]. فاز آناتاس به دلیل پایداری بالا و کاربردی که در زمینه سلول‌های خورشیدی، تصفیه آب و هوا و درمان سرطان داشت، مورد بررسی قرار گرفت [۱۰، ۱۱]. در مقالات مختلف اصلاح ساختاری این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است به عنوان مثال پژوهشگران با آرایش فلزات و غیرفلزات، ترکیب آن با سایر نیم‌رساناها و یا اصلاح سطح آن با کمک اسیدهای معدنی، تلاش در بهبود خواص آن داشته‌اند [۱۲-۱۴].



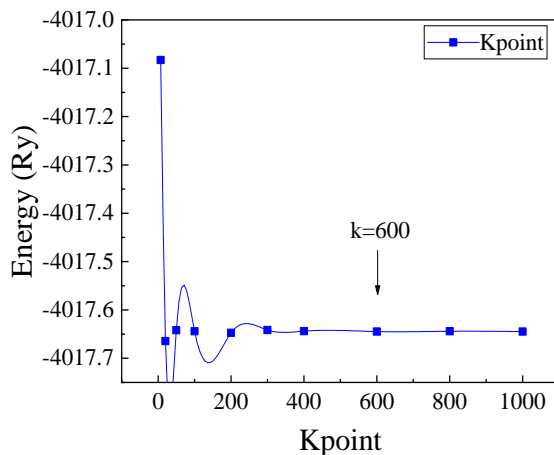
### ۳- نتایج

#### ۳-۱- پارامترهای ساختاری

در محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، با مقایسه انرژی مربوط به حجم‌های مختلف سلول واحد، پایدارترین حالت دستگاه (کم‌ترین انرژی) و پارامترهای ساختاری بهینه به دست می‌آید. یکی از مهم‌ترین پارامترهای ساختاری، ثابت شبکه است که به عنوان تأیید نظری محاسبه می‌شود. تغییرات انرژی بر حسب حجم از طریق معادله مورناگون به شکل زیر به دست می‌آید [۲۳]:

$$E(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B\phi} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\phi} + \frac{(V/V_0)^{-B\phi} - B\phi}{B\phi - 1} \quad (1)$$

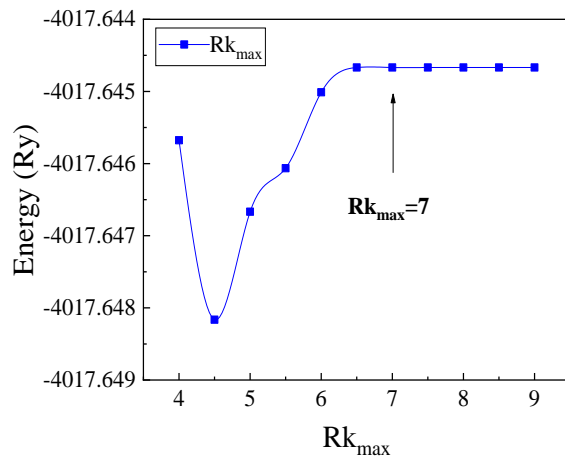
که در این رابطه  $V_0$  حجم سلول اولیه،  $E_0$  انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر،  $B$  مدول حجمی و  $B'$  مشتق آن است. فاز آنتاس متعلق به گروه فضایی  $I4_2/amd$  می‌باشد که سلول واحد آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



ب

اینکه در مقاله آراجو لوپز<sup>۱</sup> و همکاران [۲۰] تقریب‌های مختلف برای محاسبه پتانسیل تبدیلی همبستگی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج GGA(PBE) با نتایج تجربی همخوانی مناسبی داشته است لذا در این مقاله نیز از تقریب PBE [۲۲، ۲۱] استفاده شده است.

در محاسبه حالت انبوهه ترکیب، همگرایی انرژی برابر با ۰،۰۰۱ ری‌دبرگ و دقت همگرایی بار برابر با ۰/۰۰۰۱ در نظر گرفته شده است. میزان انرژی جداسازی با در نظر گرفتن میزان بار خارج کره‌های مافین-تین برابر با ۶- ری‌دبرگ قرار داده شده است. تعداد نقاط  $K$ ، بردارهای موج در منطقه اول بریلون، با معیار میزان همگرایی انرژی برای این ترکیبات بهینه شده و مقدار آن  $(7 \times 7 \times 14)$  ۶۰۰ است. مقدار بهینه شده  $Rk_{max}$ ، حاصل ضرب کوچک‌ترین شعاع کره مافین-تین در عدد قطع بردار موج، برابر ۷ می‌باشد که مقادیر بهینه شده آن‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.



الف

شکل ۲- نمودار تغییرات انرژی بر حسب مقادیر مختلف (الف)  $Rk_{max}$  و (ب)  $k$ -point ترکیب  $TiO_2$  با استفاده از تقریب GGA.

<sup>۱</sup> Araujo-Lopez



انجام شده سازگاری نسبتاً خوبی با نتایج نظری و تجربی را بیان می‌کند و درصد اختلاف بیانگر سازگاری خوب این روش با نتایج به دست آمده توسط دیگران می‌باشد.

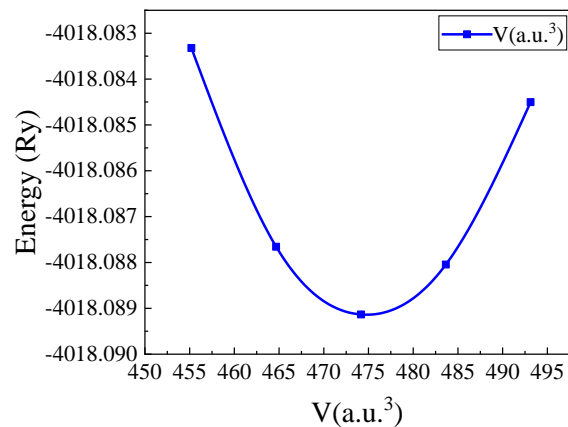
### ۲-۲- ساختار نواری

ساختار نواری، ویژه مقادیر انرژی الکترون‌ها بر حسب بردارهای موج الکترونی مجاز در فضای وارون (فضای  $k$ ) در راستای تقارنی خاصی در منطقه اول بریلوئن را نشان می‌دهد. با محاسبه ساختار نواری هر ترکیب می‌توان به ماهیت بلور و خواص آن پی برد. با کمک این ساختار می‌توان به محاسبه گاف نواری بلورها و پیش‌بینی خواص نظیر رسانا، نیم‌رسانا و یا عایق بودن ترکیب پرداخت و نوع گاف را به لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن بررسی نمود.

علاوه بر آن می‌توان اتم‌ها و اربیتال‌هایی را که نقش اساسی‌تری در گذارهای احتمالی دستگاه دارند، شناسایی نمود. ساختار نواری ترکیب  $TiO_2$  در راستای خطوط تقارنی با تقریب شیب تعمیم‌یافته در بازه  $2-6$  تا الکترون‌ولت در شکل ۴ رسم شده است.

همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود ترکیب  $TiO_2$  دارای

لذا مقدار بهینه هر دو ثابت شبکه  $a$  و  $c$  باید محاسبه شود. با استفاده از نمودار انرژی بر حسب حجم ترکیب  $TiO_2$ ، که در شکل ۲ نشان داده شده، می‌توان حجم بهینه و از روی آن پارامترهای ساختاری را محاسبه نمود. نتایج به دست آمده برای ثابت‌های شبکه و بقیه پارامترهای ساختاری با دیگر داده‌های موجود مقایسه و در جدول ۱ آورده شده‌اند. بنابراین مدول حجمی، مشتق آن و پارامترهای شبکه از طریق کمینه منحنی انرژی بر حسب حجم (شکل ۳) به دست می‌آیند.



شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای ساختار آناتاس.

همان‌طور که از این جدول مشاهده می‌شود، نتایج محاسبات

جدول ۱- پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این کار و مقایسه با دیگران برای فاز آناتاس.

کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر	کار نظری دیگران [۲۵]	کار تجربی [۲۴]
$a$ (Å)	۳/۸۱	۳/۸۲۸	۳/۷۸۴
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲/۱	۴/۴	---
$c$ (Å)	۹/۷۲	۹/۷۸	۹/۵۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲/۱	۲/۷	---
$c/a$	۲/۵۵	۲/۵۶	۲/۵۴
$B_0$ (GPa)	۷/۲	۷/۷	---
$B'$	۲/۹	۱/۱	---



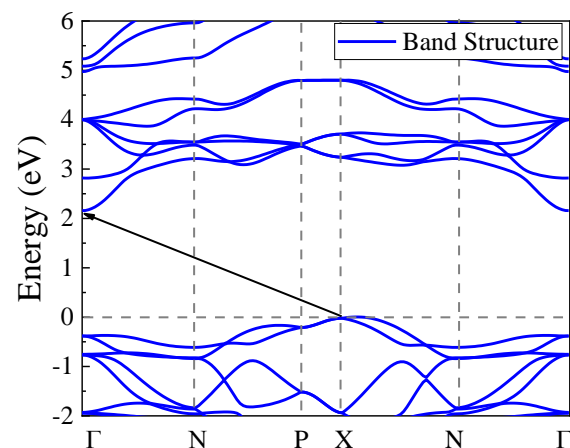
در شکل ۵ منحنی چگالی حالت‌های کل و حالت‌های جزئی ترکیب  $\text{TiO}_2$  در بازه انرژی از ۲- تا ۶ الکترون‌ولت با استفاده از تقریب GGA نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ الف نشان داده شده است سهم اتم‌های تیتان در چگالی حالت‌ها بیش‌تر از اکسیژن است با توجه به شکل ۵ ب و ۵ ج زیرا اربیتال  $dx_{2y_2}$  اتم Ti بیش‌ترین مشارکت را در چگالی حالت‌های نوار ظرفیت و رسانش داشته است و برای اتم اکسیژن نیز بیش‌ترین مشارکت مربوط به اربیتال  $p_y$  است.

### ۳-۳- ویژگی‌های اپتیکی

یکی از مهم‌ترین موضوعات برای مطالعه و تحقیق، بررسی خواص اپتیکی مواد است. این خواص در تعیین و شناسایی مواد جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی و ساخت ابزارهای الکترواپتیکی کاربرد دارند. خواص اپتیکی جامدات، به واسطه نتایج مربوط به توابع دی‌الکتریک و پاسخ مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۳۰].

تابع پاسخ عمدتاً به صورت گذار الکترون می‌باشد. اولین نوع گذار، گذار درون نوری است که ناشی از تحریک پلاسمون‌های حجمی (جذب به وسیله الکترون‌های آزاد است. این گذار متناظر با برانگیختگی یک الکترون از حالتی زیر تراز فرمی به حالتی بالای انرژی فرمی، اما در همان نوار است [۳۱] و گذار دوم مربوط به گذارهای بین نوری است که الکترون‌ها از ترازهای انرژی زیرسطح فرمی به ترازهای بالای سطح فرمی گذار می‌کنند.

گاف نواری غیرمستقیم در راستای X به  $\Gamma$  با بزرگی  $2/16$  الکترون‌ولت است لذا به عنوان یک ترکیب نیم‌رسانای عمدتاً یونی شناخته می‌شود [۲۶] و با توجه به این که اکسیدهای جامد نیم‌رسانا، فوتوکاتالیست‌های مناسبی هستند لذا  $\text{TiO}_2$  نیز به عنوان فوتوکاتالیست به کار می‌رود [۲۷] و در زمینه تصفیه هوا [۲۸] و آب [۲۹] نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در جدول ۲ گاف نواری ترکیب  $\text{TiO}_2$  با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده و با مقدار تجربی گاف مقایسه شده است. همچنین در منابع مختلف و بر اساس تقریب‌های مختلف بین ۲ تا  $2/14$  الکترون‌ولت گزارش شده است [۶].



شکل ۴- ساختار نواری ترکیب  $\text{TiO}_2$  با استفاده از

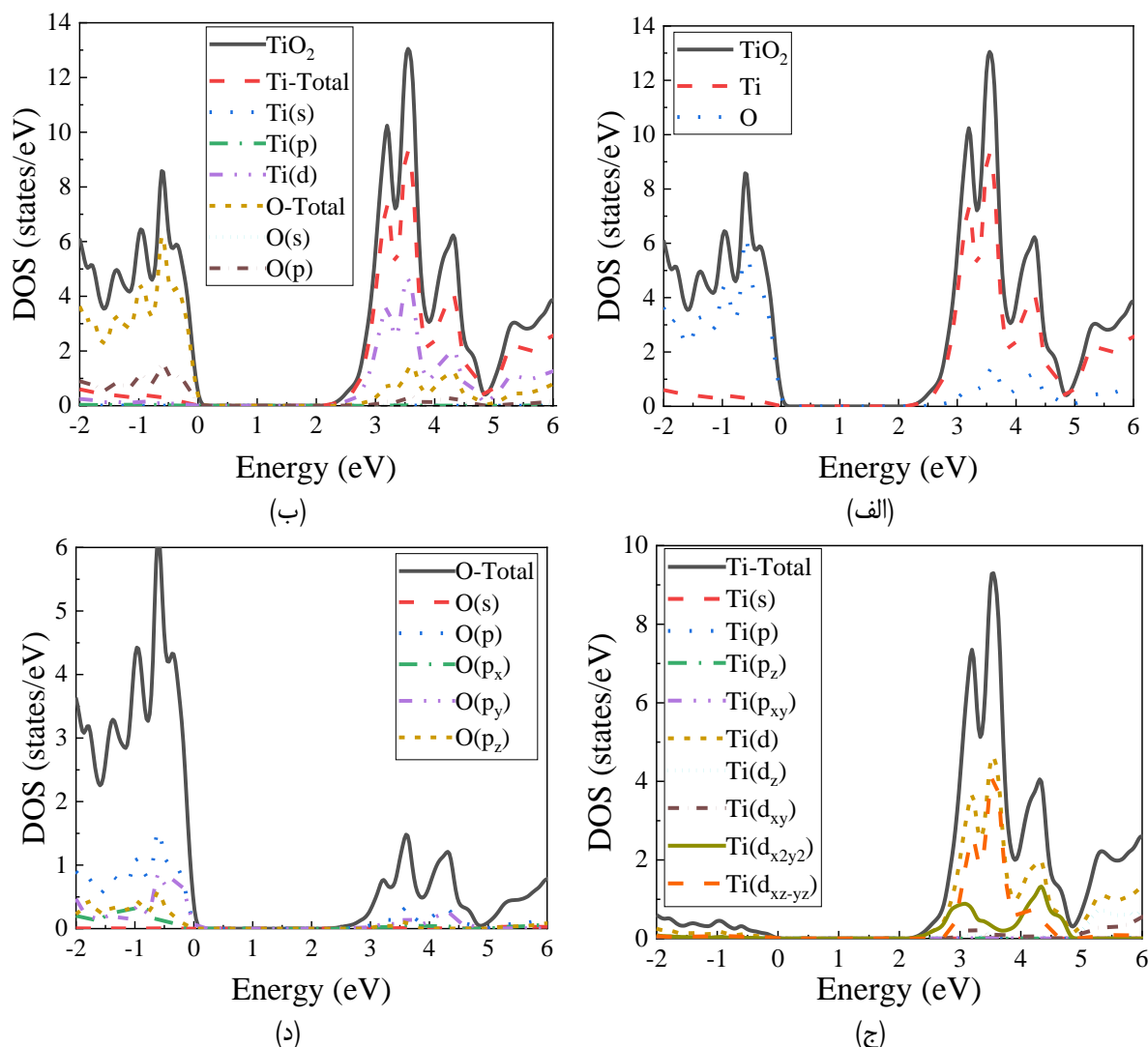
تقریب GGA

یکی دیگر از نتایج مهمی که با استفاده از چگالی حالت‌ها به دست می‌آید نحوه مشارکت اربیتال‌های ظرفیت اتم‌های مختلف در منحنی چگالی حالت‌ها است.

جدول ۲- گاف نواری ترکیب  $\text{TiO}_2$  محاسبه شده در این کار همراه با داده‌های دیگر موجود

کار تجربی [۲۰]	کار نظری دیگران [۲۰]	کار حاضر	کمیت محاسبه شده
۳/۲	۲	۲/۱۶	گاف نواری بر حسب الکترون‌ولت





شکل ۵- نمودار الف) چگالی حالت‌های کل و ب) تا د) چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل‌دهنده ترکیب TiO<sub>2</sub>

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{p} P \int_0^{\infty} \frac{\omega \phi_2(\omega) d\omega}{(\omega^2 - \omega'^2)}$$

در شکل ۶ الف سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب TiO<sub>2</sub> با استفاده از تقریب GGA رسم شده است. با محاسبه سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر، ضریب شکست استاتیک دستگاه به صورت  $n_0(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$  تعیین می‌شود. سهم موهومی تابع دی‌الکتریک متناظر با نقاط بحرانی در گذارهای بین نواری است و از اهمیت خاصی برخوردار است.

کلیه خواص اپتیکی یک دستگاه از روی تابع دی‌الکتریک قابل محاسبه است. رابطه کرامرز-کرونینگ سهم‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را به یکدیگر مرتبط می‌کند. تابع دی‌الکتریک با پاسخ بلور به میدان‌های الکترومغناطیسی تعیین می‌شود، این تابع از سهم‌های حقیقی،  $\epsilon_1(\omega)$  و موهومی،  $\epsilon_2(\omega)$ ، به صورت  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  تشکیل شده است. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک از معادله زیر به دست می‌آید [۳۲]:



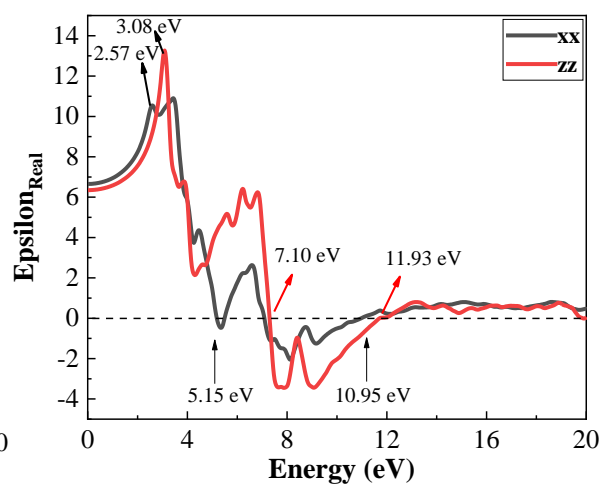
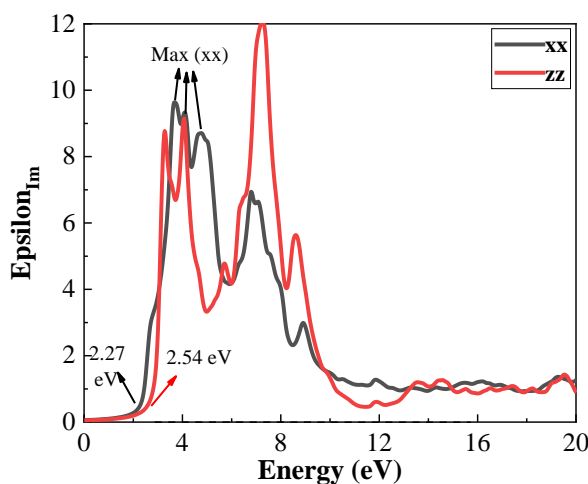
این بازه انرژی هیچ موجی در ترکیب منتشر نمی‌گردد. از روی نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب مشاهده می‌شود که  $\epsilon_1(\omega)$  در راستای x در چند انرژی مختلف صفر می‌شود که می‌تواند انرژی لازم برای وجود پلاسمون حجمی در ماده باشد. سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب  $\text{TiO}_2$  محاسبه و نمودارهای آن در راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA در شکل ۶ ب مشخص شده است. با توجه به گاف نواری ترکیب  $\text{TiO}_2$  مشاهده می‌شود که سهم موهومی تابع دی‌الکتریک برای این ترکیب در انرژی‌های کم‌تر از گاف نواری صفر است. بنابراین اگر انرژی فوتون کم‌تر از انرژی گاف باشد نمی‌تواند الکترون را در ماده جابجا نماید.

سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب  $\text{TiO}_2$  تا قبل از انرژی ۲ eV دارای تغییراتی آرام است که ناشی از جذب فوتون‌های کم‌انرژی است و منجر به گذارهای درون‌نواری می‌شوند. اما بعد از انرژی ذکر شده، سهم موهومی به‌صورت ناگهانی افزایش می‌یابد، که این امر بیانگر جذبی است که به‌دنبال آن، گذارهای میان‌نواری رخ می‌دهد.

سهم موهومی آن با رابطه زیر داده می‌شود [۳۲]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_j \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) \times \delta(E_j - E_i - \omega) d^3k \quad (3)$$

در این رابطه M ماتریس دو قطبی، i و j حالت‌های اولیه و نهایی، تابع توزیع فرمی برای حالت نام و انرژی الکترون در حالت نام است. از نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب مشاهده می‌شود که این سهم ابتدا با افزایش انرژی زیاد شده و سپس کاهش می‌یابد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک  $\text{TiO}_2$  به‌ترتیب در انرژی‌های ۲/۵۷ و ۳/۰۸ الکترون‌ولت در راستاهای x و z بیشینه می‌شود و سپس روند کاهشی می‌گیرد تا صفر شوند. ریشه‌های  $\epsilon_1(\omega)$  مفهوم فیزیکی دارند و در واقع شرط لازم برای وجود پلاسمون‌های حجمی در ماده هستند. همچنین در ناحیه‌ای که  $\epsilon_1(\omega)$  منفی است، امواج منتشر نمی‌شوند و فرایندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک برای ترکیب  $\text{TiO}_2$  در راستای X(Z) در بازه انرژی تقریبی (۷ تا ۱۲) تا ۱۱ الکترون‌ولت،  $\epsilon_1(\omega)$  دارای مقدار منفی می‌باشد و مقادیر کوچک‌تر از صفر را به خود اختصاص داده است. بنابراین در



شکل ۶- نمودار(الف) سهم حقیقی و(ب) سهم موهومی تابع دی‌الکتریک با استفاده از تقریب GGA.



ضریب خاموشی پارامتر دیگری است که میزانی از جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط ماده است. اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد، موج الکترومغناطیسی به راحتی از آن عبور می‌کند و اگر پرتو موج الکترومغناطیسی به سختی وارد ماده‌ای شود یعنی دارای ضریب خاموشی بالا است. رابطه ضریب خاموشی و تابع دی‌الکتریک به صورت زیر است [۳۲]:

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{|\varepsilon(\omega) - \text{Re } \varepsilon(\omega)|}}{2} \quad (5)$$

نمودار ضریب شکست ترکیب TiO<sub>2</sub> در شکل ۷ الف در راستاهای x و z در بازه انرژی از صفر تا ۲۰ الکترون‌ولت با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده است. از نمودارهای شکل ۷ الف برای ضریب شکست TiO<sub>2</sub> در راستای x، و Z مشاهده می‌شود که برای هیچ یک از راستاها برتری خاصی وجود ندارد و رفتاری مشابه سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک دارد. مقادیر محاسبه شده ضریب شکست برای ترکیب TiO<sub>2</sub> با استفاده از تقریب GGA، در راستاهای x، و Z به ترتیب ۲/۶۵ و ۲/۳۴ می‌باشد.

قله‌های بیشینه‌ای که در نمودارهای ضریب شکست مشاهده می‌شود نشان‌دهنده این موضوع است که در این نقاط عبور امواج الکترومغناطیسی از ماده به حداقل می‌رسد و بعد از آن ضریب شکست روند کاهشی دارد یعنی در انرژی‌های بالاتر امواج می‌توانند از ماده عبور نمایند.

با توجه به این که TiO<sub>2</sub> جزء مواد با ضریب شکست بالا به

نقاط بیشینه دیگری که در نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک مشاهده می‌شود انرژی لازم برای گذارهای احتمالی بعدی را نشان می‌دهند. بر اساس قاعده گزینش گذار برای حالت‌هایی که تغییر در اندازه حرکت زاویه‌ای آن‌ها یک باشد امکان‌پذیر است. برای ترکیب TiO<sub>2</sub> در طیف سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، در راستای x سه قله شاخص در انرژی‌های ۳,۶۵، ۴,۰۶ و ۴,۷۴ الکترون‌ولت و در راستای z سه قله در انرژی‌های ۳,۲۷، ۴,۰۱ و ۵,۵۰ الکترون‌ولت مشاهده می‌شوند. گاف اپتیکی به دست آمده از تقریب GGA به ترتیب برابر با ۲,۱۶ الکترون‌ولت است که با نتایج به دست آمده از ساختار نواری سازگاری مناسبی دارد. در جدول ۳ مقدار گاف اپتیکی و ضریب شکست استاتیکی در راستاهای x، و Z با استفاده از تقریب GGA برای ترکیب TiO<sub>2</sub> آورده شده است.

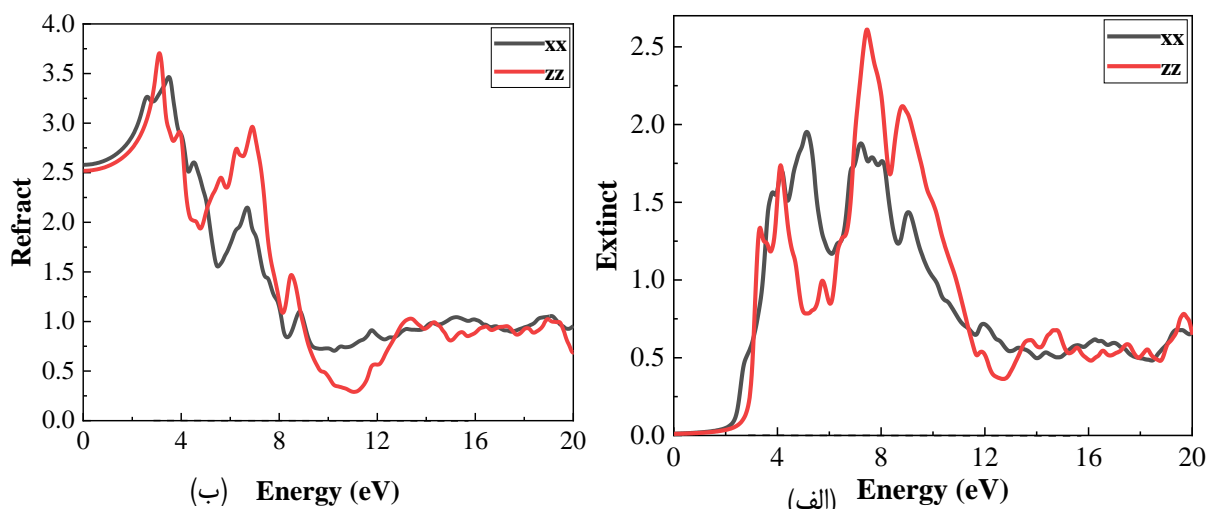
### ۳-۴- ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست یک ماده به برهم‌کنش‌های اتمی میکروسکوپی، قطبش و چگالی موضعی وابسته است. برای این ترکیب در راستاهای x و Z مقدار ضریب شکست استاتیکی در انرژی صفر به صورت  $n_{xx}(0) = \sqrt{\varepsilon_{xx}(0)}$  و  $n_{zz}(0) = \sqrt{\varepsilon_{zz}(0)}$  محاسبه می‌شود. بر اساس تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست از رابطه زیر به دست می‌آید [۳۲]:

$$n(\omega) = \frac{\sqrt{|\varepsilon(\omega) + \text{Re } \varepsilon(\omega)|}}{2} \quad (4)$$

جدول ۳- مقدار گاف اپتیکی و ضریب شکست در راستاهای x، y و z با استفاده از تقریب GGA+U

ترکیب	جهت	گاف اپتیکی (eV)	$\varepsilon(0)$	ضریب شکست استاتیکی
TiO <sub>2</sub>	x	۲,۲۷	۶/۶۵	۲/۵۸
	z	۲,۵۴	۶/۳۴	۲/۵۲



شکل ۷- نمودار (الف) ضریب شکست و (ب) ضریب خاموشی ترکیب راستاهای X و Z با استفاده از تقریب GGA+U.

### ۳-۵- ضریب جذب

ضریب جذب عبارت است از اتلاف نور طی عبور از ماده و از رابطه زیر به دست می آید:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (6)$$

سهام موهومی تابع دی الکتریک نشان دهنده جذب می باشد، نمودار ضریب جذب و سهم موهومی تابع دی الکتریک شباهت زیادی به یکدیگر دارند. هم چنین به دلیل این که ضریب جذب و خاموشی رابطه مستقیم با هم دارند نمودارهای آنها تا حدودی شبیه به هم است. ضریب جذب در انرژی های پایین افزایش می یابد، علت این امر را می توان افزایش چگالی حالتها در انرژی های پایین، در نزدیکی سطح فرمی دانست. نمودار ضریب جذب ترکیب دی اکسید تیتانیوم در شکل ۸ در بازه انرژی صفر تا ۲۰ الکترون ولت در راستاهای مختلف آورده شده است. از نمودار ضریب جذب اپتیکی ترکیب مشاهده می شود در انرژی های ۷/۴۴ و ۸/۸۵ الکترون ولت، در راستای Z مقدار جذب بیشینه است. لذا در این انرژی ها بلور هیچ شفافیتی از خود نشان نمی دهد. در

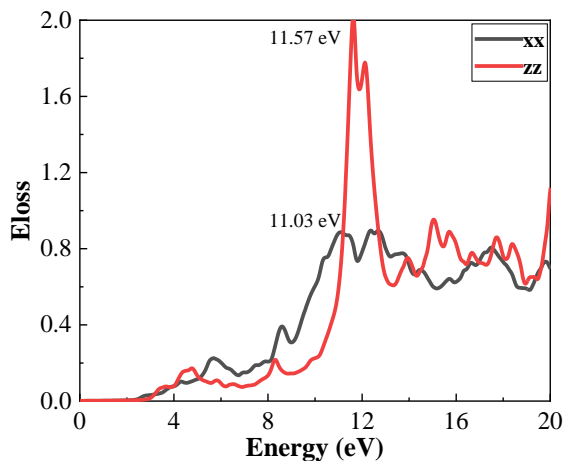
حساب می آید پیش بینی می شود که کاربرد گسترده ای در فیلترهای نوری، لنزها، بازتابنده، موج بر نوری، فیلم های ضد انعکاس، سلول های خورشیدی و مواد محصور کننده برای دیوهای ساطع نور (LED) داشته باشد [۳۳].

نمودار ضریب خاموشی ترکیب در راستاهای مختلف در شکل ۷ ب در بازه انرژی از صفر تا ۲۰ الکترون ولت با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده است.

در محدوده انرژی های کمتر از ۶ الکترون ولت، ضریب خاموشی ترکیب در راستای Z دارای مقدار کمتری می باشد، بنابراین عبور آسان تری را برای موج الکترومغناطیس در این محدوده ها پیش بینی می نمایند. با توجه به نمودارهای مربوط به ضریب شکست، ضریب خاموشی، سهم حقیقی و سهم موهومی تابع دی الکتریک، می توان فهمید که ضریب شکست روندی مشابه با سهم حقیقی و ضریب خاموشی رفتاری مشابه سهم موهومی تابع دی الکتریک دارد، که این امر با توجه به روابطی که این کمیتها از آن پیروی می کنند، دور از انتظار نبود.



قله برای یک ماده در نمودار تابع اتلاف وجود داشته باشد. در ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم در شکل ۸ بزرگ‌ترین قله تابع اتلاف در راستاهای x و z به ترتیب در انرژی‌های ۱۱/۰۳ و ۱۱/۵۷ الکترون‌ولت قرار دارد. مواد در بسامدهای پایین‌تر از بسامد پلاسما به‌عنوان نیم‌رسانا و در بسامدهای بالاتر از آن به عنوان فلز رفتار می‌کنند، نتیجه‌ای که می‌توان گرفت این است که بلور به ازای انرژی‌های بزرگ‌تر از ۱۱/۰۳ و ۱۱/۵۷ الکترون‌ولت به‌عنوان فلز رفتار می‌کند.



شکل ۹- نمودار تابع اتلاف ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم در راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA.

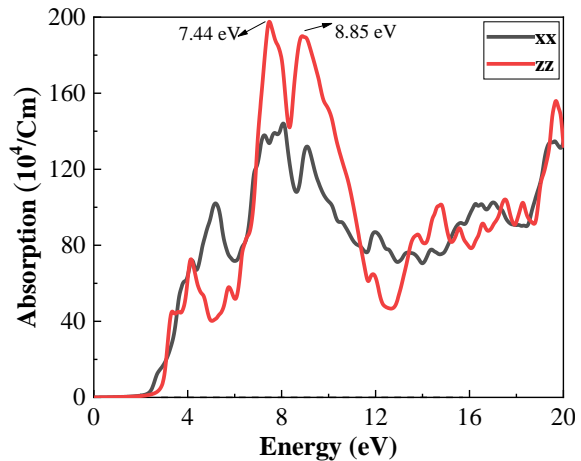
### ۳-۷- بازتابندگی

رابطه بازتابندگی، R، ضریب شکست، n، و خاموشی، k، به صورت زیر است [۳۲]:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (۸)$$

نمودار بازتابندگی ترکیب در شکل ۱۰ رسم شده است. تغییر ضریب بازتابندگی با طول موج مانند ضریب شکست و ضریب خاموشی است و در طول موج بی‌نهایت (انرژی صفر) ضریب بازتابندگی به مقدار ۰/۲ می‌رسد. در محدوده‌ای از انرژی که

انرژی‌های بیش‌تر از گاف طیف، این ماده دارای پاشندگی است که ناشی از گذارهای بین نواری است.



شکل ۸- نمودار ضریب جذب ترکیب راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA+U.

### ۳-۶- تابع اتلاف

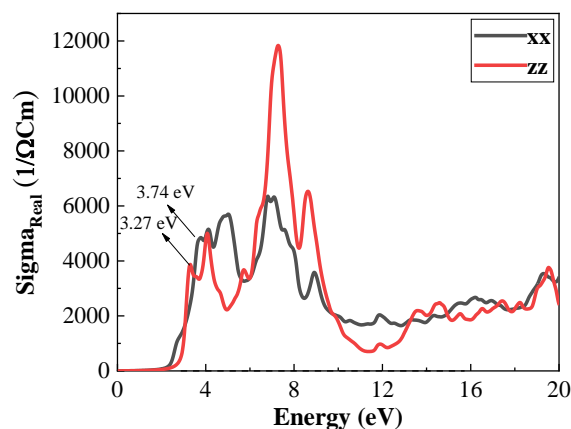
اسپکتروسکوپی اتلاف انرژی الکترون، روش قدرتمندی در تجزیه و تحلیل حالت‌های تحریک شده بالای تراز فرمی است. این طیف در بردارنده تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت (پلاسمون‌ها) به داخل حالت‌های اشغال شده در نوار ظرفیت است. طیف اتلاف انرژی می‌تواند ناشی از تحرک الکترون‌های تک انرژی در جامد و یا از تحریک دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت باشد. رابطه بین تابع دی‌الکتریک و تابع اتلاف انرژی به‌صورت زیر است [۳۴]:

$$ELOSS = -\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)} = \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (۷)$$

شکل ۹ تابع اتلاف در راستاهای x و z برای ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم را نشان داده شده است. قله اصلی در نمودار طیف تابع اتلاف، همان قله پلاسمونی است و ماده در بسامدهای بالاتر از آن به‌صورت شفاف رفتار می‌کند. ممکن است چندین

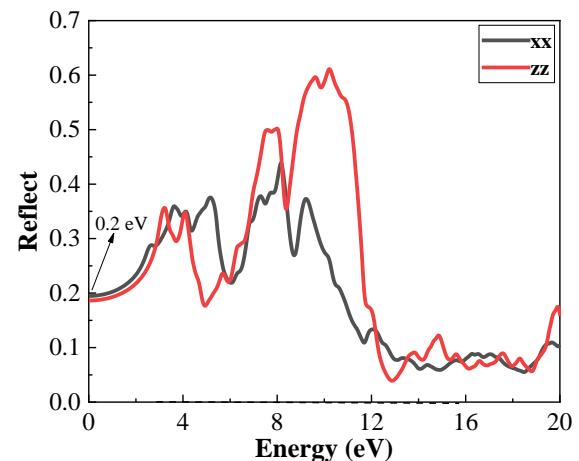


رسانندگی در راستای x و z به ترتیب در ۳,۲۷ و ۳,۷۴ الکترون ولت رخ می‌دهد و همه مقدار بیشینه‌های رسانندگی بعدی نیز در محدوده انرژی فرابنفش از موج فرودی قرار می‌گیرد (بالا تر از ۳,۱ الکترون‌ولت) که با توجه به خاصیت نیم‌رسانایی ترکیب، این امر دور از انتظار نبوده است.



شکل ۱۰ - نمودار سهم حقیقی رسانندگی با واحد  $1/\Omega\text{cm}$  ترکیب راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA+U.

سهم موهومی تابع دی‌الکتریک زیاد است، مقدار ضریب بازتابندگی نیز زیاد می‌شود.



شکل ۱۱ - نمودار ضریب بازتابندگی ترکیب راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA+U.

### ۳-۸- رسانندگی اپتیکی

طیف رسانندگی اپتیکی به بخش موهومی تابع دی‌الکتریک مربوط است و رابطه آن به شکل زیر می‌باشد:

$$\sigma(\omega) = \frac{-i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega). \quad (9)$$

در منحنی رسانندگی اپتیکی چندین بیشینه وجود دارد که متناظر با برانگیختگی پلاسمون‌های حجمی است و توسط الکترون‌های عبوری از نوار ظرفیت به نوار رسانش ایجاد می‌شوند [۱۵]. الکترون‌های ترازهای اشغال شده در اثر جذب فوتون فرودی به ترازهای اشغال نشده در بالای سطح فرمی برانگیخته می‌گردند که با آن گذار بین‌نواری و به جذب فوتون‌ها توسط الکترون، جذب بین‌نواری گفته می‌شود. در شکل ۱۱ نمودار تغییرات رسانندگی برحسب انرژی برای  $\text{TiO}_2$  نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تابش موج الکترومغناطیس، در راستاهای x و z اولین بیشینه

### ۴- نتیجه‌گیری

در این کار، ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از بسته محاسباتی Wien2k با تقریب شیب تعمیم‌یافته انجام شده است. ویژگی‌های ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و تراکم‌پذیری حجمی این ترکیبات محاسبه و در مقایسه با مقادیر تجربی موجود سازگاری دارد. ساختار نواری بیان‌گر گاف نواری ۲,۱۶ الکترون‌ولت می‌باشد و لذا برای کاربرد به عنوان یک فوتوکاتالیست بسیار مناسب است و در زمینه تصفیه آب و هوا به کار گرفته می‌شود. همچنین چگالی



- array supported Pt catalyst for HCHO removal under mild conditions. *Catalysis Today*, 264, (2016) 23-30.
- [9]. L. A. Ferrari, et al., Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed  $\text{TiO}_2$  and ZnO catalysts. *Catalysis Today*, 241 m (2015) 40-46.
- [10]. X. Liu, et al., UV and visible light photo electrocatalytic bactericidal performance of 100% {1 1 1} faceted rutile  $\text{TiO}_2$  photoanode. *Catalysis Today*, 224, (2014) 77-82.
- [11]. Y. Luan, et al., Synthesis of efficient nanosized rutile  $\text{TiO}_2$  and its main factors determining its photodegradation activity: roles of residual chloride and adsorbed oxygen. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), (2012) 17094-17100.
- [12]. K. Kočí, et al., Effect of silver doping on the  $\text{TiO}_2$  for photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (3-4), (2010) 239-244.
- [13]. J. Yang, et al., Heterostructured  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  porous microspheres: preparation, characterization and photocatalytic properties. *Catalysis Today*, 201, (2013) 195-202.
- [14]. X. Zhang, et al., Exceptional performance of photoelectrochemical water oxidation of single-crystal rutile  $\text{TiO}_2$  nanorods dependent on the hole trapping of modified chloride. *Scientific reports* 6(1), (2016) 1-8.
- [15]. G. Zhang, et al., Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic  $\text{TiO}_2$  for photocatalytic destruction of microcystin-LR. *Applied catalysis B: environmental*, 144, (2014) 614-621.
- [16]. N. Todorova, et al., N and N, S-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and their activity in  $\text{NO}_x$  oxidation. *Catalysis today* 209, (2013)41-46.
- [17]. G. G. Bessegato, J. C. Cardoso, and M.V. B. Zanoni, Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube anodes. *Catalysis Today* 240, (2015) 100-106.
- [18]. R. P. Cavalcante, et al., Synthesis and characterization of B-doped  $\text{TiO}_2$  and their performance for the degradation of metoprolol. *Catalysis Today* 252, (2015) 27-34.
- [19]. P. Blaha, K. Schwarz, Madsen G. K. H, Kvasnicka D. and Luitz J., "Wien2k: An augmented plane Wave + local orbitals program for calculating crystal properties",

حالت‌های کل ضمن تأیید نتایج ساختار نواری، بیان‌گر مشارکت اربیتال‌های مختلف را بیان می‌کند. در مواردی که  $\epsilon_2(\omega)$  دارای مقادیر کوچک‌تر از صفر است در این بازه انرژی هیچ موجی در ترکیب منتشر نمی‌گردد. تغییرات آرام سهم موهومی ناشی از جذب فوتون‌های کم‌انرژی است، که این منجر به گذارهای درون‌نواری می‌شوند. لذا در این انرژی‌ها بلور هیچ شفافیتی از خود نشان نمی‌دهد و دارا بودن ضریب شکست بالای آن نیز منجر به کاربرد در زمینه ساخت فیلترهای نوری، لنزها، بازتابنده و موجبر نوری می‌شود. علاوه بر این گاف نواری اپتیکی ترکیب با نتایج به‌دست آمده از ساختار نواری سازگاری مناسبی دارد.

## مراجع

- [1]. W. Kohn and R. Mod, Structural and electronic properties of titanium dioxide, *Phys.* 71, (1999) 1258.
- [2]. B. Kim, D. Byun and J. Kee, Structural and electronic properties of titanium dioxide, *Phys.* 41, No 1, (2002) 222-226.
- [3]. R. M. Martin, Density functional theory of electrons in materials physics, 598 *SCM*, (2004).
- [4]. N. Poddar, S. Mukherjee, M. Gupta, Anatase phase evolution and its stabilization in ion beam sputtered  $\text{TiO}_2$  thin films, *Thin Solid Films*, 666, 113-120 (2018).
- [5]. L. Rossetti, et al.,  $\text{CO}_2$  photoconversion to fuels under high pressure: effect of  $\text{TiO}_2$  phase and of unconventional reaction conditions. *Catalysis Science & Technology*, 5(9), (2015) 4481-4487.
- [6]. R. Venkatkarthick, R., et al., Eco-friendly and facilely prepared silica modified amorphous titania ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) electrocatalyst for the  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  evolution reactions. *Catalysis Science & Technology* 5(11), (2015) 5016-5022.
- [7]. J. Chen, et al., The application of heterogeneous visible light photocatalysts in organic synthesis. *Catalysis Science & Technology* 6(2), (2016) 349-362.
- [8]. H. Chen, et al., ZnO modified  $\text{TiO}_2$  nanotube



- intraband transitions", *Journal of Physical Review B*, 68 (11), (2003) 115433.
- [32]. E. Hwang and S. Sarma, "Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene", *Journal of Physical Review B* 75 (20), (2007) 205418.
- [33]. P. Tao, L. Yu, A. Rungta, A. Viswanath, J. Gao, C. Brian, R. Benicewicz, R. W. Siegel and L. S. Schadler, "TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high refractive index and transparency", *Journal of Materials Chemistry* 21, (2011) 18623-18629.
- [34]. M. Dresselhaus, "Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids", (2001). Vienna University of Technology, Austria (2019).
- [20]. E. Araujo-Lopez, L. Alcala Varilla, N. Seriani, and J. A. Montoya, "TiO<sub>2</sub> anatase's bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions", *Surface Science*, 653(11), (2016) 187-196.
- [21]. D. C. Langreth, and J. P. Perdew, "Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works," *Physical Review B* 21, (1980)5469 -5493.
- [22]. J. P. Perdew, and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B* 45, (1992) 13244-13249.
- [23]. F. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proc Natl Acad Sci U S A*. 30 (9) (1944) 244-247.
- [24]. D. T. Cromer and K. Herrington, Optical transitions in solids, *Chem. Soc* 77, (1955) 4708.
- [25]. M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni "Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 155409.
- [26]. A. Beltran, et al., Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO<sub>2</sub>. *Surface science*, 490 (1-2), (2001) 116-124.
- [27]. S. Chen, and Y. Liu, Study on the photo catalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photo catalyst. *Chemosphere* 67 (5), (2007) 1010-1017.
- [28]. C. Ao, and S. Lee, Indoor air purification by photocatalyst TiO<sub>2</sub> immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. *Chemical engineering science* 60 (1), (2005) 103-109.
- [29]. S. Y. Lee, and S. J. Park, TiO<sub>2</sub> photo catalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (6), (2013) 1761-1769.
- [30]. C. A. Draxl and J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method", *Journal of Computer Physics Communications*, 175 (1), (2006) 1-14.
- [31]. M. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated



## **Ab Initio Calculations of Structural, Electronical and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> in Anatase Phase**

H. salehi\*, Z. Javdani

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

\* salehi\_h@scu.ac.ir

**Abstract:** In this Paper, the structural, electronic and optical properties of TiO<sub>2</sub> compound are investigated and calculated. The calculations were performed using the full potential linear augmented plane wave (PP-PW) method within density functional theory (DFT) and using the Wien2k package. Structural properties such as lattice constants, bulk modulus and compressibility of this combination are calculated and are well compatible with existing experimental values. The presence of a band gap is the reason why it is semiconductor. The study shows that in some points of the energy interval, it has a negative value. Therefore, no waves are emitted in the composition in this energy range. In addition to the optical properties of this compound, due to its importance in the industry, its high refractive index was investigated.

**Keywords:** Density functional theory, Titanium dioxide, Optical properties, band structure, Phase anatase.

# تأثیر غلظت هیدروکسید پتاسیم بر ریزساختار و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های سرامیکی تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی آلیاژ منیزیم AZ31B

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهشید صباغی جونی<sup>۱</sup>، آرش فتاح‌الحسینی<sup>۲\*</sup>

۱ فارغ‌التحصیل دکتری، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۲ استاد، گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

\* a.fattah@basu.ac.ir

## چکیده:

در این پژوهش، پوشش‌های سرامیکی روی آلیاژ منیزیم AZ31B به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در الکترولیت‌های حاوی فلورید سدیم (KF)، سیلیکات سدیم ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) و غلظت‌های مختلفی از هیدروکسید پتاسیم (KOH) آماده شدند. رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ AZ31B و پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی تشکیل شده، با آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آنالیز موت-شانکی مطالعه شد. همچنین، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های سرامیکی با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور کلی، پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی عملکرد روئین آلیاژ منیزیم AZ31B را بهبود دادند. در فرآیندهای اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم منجر به افزایش هدایت الکتریکی محلول و کاهش ولتاژ جرقه زنی شد. این امر تا غلظت ۱/۵ مولار باعث بهبود کیفیت و بهبود رفتار روئین پوشش‌های سرامیکی شد. نتایج حاکی از آن بود که پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بهترین رفتار محافظتی را در غلظت هیدروکسید پتاسیم ۱/۵ مولار نشان داد و غلظت‌های بالاتر و یا پایین‌تر از این مقدار، خواص حفاظتی پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را کاهش داد.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۱ بهمن ۱۴۰۰

صفحه ۱۵ تا صفحه ۳۰

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

## کلیدواژه:

آلیاژ منیزیم AZ31B، پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، لایه روئین، آنالیز موت-شانکی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.22.5

:DOR کد

## ۱- مقدمه

نسبت استحکام به وزن بالا، قابلیت ماشین‌کاری آسان در

بسیاری از صنایع مورد توجه قرار گرفته‌اند، با وجود این قابلیت

در سال‌های اخیر، آلیاژهای منیزیم در نتیجه چگالی پایین،



حاصله، افزودنی‌های مختلفی به کار گرفته می‌شوند [۲۵-۲۰]. در این میان، نمک‌های سیلیکاتی یکی از افزودنی‌های مورد بررسی بوده‌اند. دریافت شده است که افزودنی‌های سیلیکاتی به ویژه سیلیکات سدیم از جمله بازدارنده‌های خوردگی قابل توجه برای منیزیم و آلیاژهای آن هستند [۲۶، ۲۷]. فلورید سدیم یکی دیگر از افزودنی‌های مورد بررسی است که به دلیل تجزیه سریع، هدایت الکتریکی محلول را به شدت افزایش می‌دهد و به رشد لایه اکسیدی بر روی آلیاژهای منیزیم در فرآیند PEO کمک می‌کند [۲۸].

با وجود مقالات متعددی که در زمینه رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی تشکیل شده به روش PEO بر روی منیزیم و آلیاژهای آن به چاپ رسیده است [۲۸-۵]، تحقیقات اندکی در رابطه با رفتار نیمه‌هادی پوشش‌های سرامیکی PEO و خواص رویین آن‌ها صورت گرفته است. از این رو هدف اصلی این تحقیق، بررسی نقش ترکیب شیمیایی الکترولیت بر خواص نیمه‌هادی پوشش‌های سرامیکی PEO بر روی آلیاژ منیزیم AZ31B است. از آنجا که به هنگام غوطه‌وری فلز در الکترولیت، پتانسیل الکتروشیمیایی متفاوت حامل‌های بار، در لایه اکسید تشکیل شده بر روی فلز الکتروود و در داخل الکترولیت سبب ایجاد لایه دوگانه الکتریکی در سطح تماس الکترولیت و الکتروود می‌شود و به‌طور کلی فاکتورهای کلیدی در تعیین نقل و انتقالات این حامل‌های بار، چگالی و نفوذپذیری عیوب نقطه‌ای در لایه اکسید است که با استفاده از تجزیه و تحلیل موت-شاتکی تعیین می‌شود، این تحقیق اثر فاکتور تغییر غلظت الکترولیت در فرآیند پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی را در تعیین ویژگی‌های تخلیه، کیفیت پوشش PEO، خواص رویین و رفتار نیمه‌هادی

ها، نقطه ضعف اساسی منیزیم و آلیاژهای آن مقاومت به خوردگی پایین آن‌ها در مقایسه با آلیاژهای رقیبی چون فولادها و آلیاژهای آلومینیوم است. این امر، حوزه کاربرد منیزیم و آلیاژهای آن را در کاربردهای صنعتی چون صنایع هوافضا و قطعات خودرو محدود می‌کند [۱، ۲]. با در نظر گرفتن دیگرام پوربه منیزیم در آب، لایه رویین تشکیل شده روی منیزیم و آلیاژهای آن پایداری مؤثری در محدوده‌ای وسیع از pH در محیط‌های قلیایی نشان می‌دهد [۳]. با این حال، این ناحیه به‌خصوص در مقادیر pH بافری پایین کامل نیست. هم‌چنین در برخی شرایط کاری از جمله تغییر ساختار لایه محافظ در معرض اتمسفر خورنده و یا از بین رفتن اثر حفاظتی این لایه توسط برخی آنیون‌ها از قبیل کلر، برم، نیترات، پرکلرات و سولفات سبب می‌شود این لایه بازده مورد نظر را برآورده نسازد [۴].

از میان روش‌های متعددی چون پوشش‌های تبدیلی شیمیایی [۹-۵]، لایه نشانی فیزیکی بخار [۱۰، ۱۱]، ورق‌کاری [۱۴-۱۲] که در زمینه بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن وجود دارد اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) به عنوان یک روش سطحی می‌تواند رویین‌سازی را با ایجاد یک لایه اکسید-هیدروکسید محافظ که خواص سطحی آلیاژهای منیزیم را بهبود می‌بخشد، افزایش دهد [۱۸-۱۵]. در این روش ترکیب و غلظت الکترولیت به عنوان فاکتوری مهم در خواص پوشش حاصله عمل می‌کند. محلول‌های قلیایی به دلیل قابلیت رویین‌سازی بالا بر منیزیم و آلیاژهای آن، به‌طور گسترده به عنوان الکترولیت پایه به کار گرفته شده‌اند [۱۹]. به علاوه، به منظور افزایش هدایت الکتریکی و ارتقاء الکترولیت پایه در راستای کیفیت بخشی به پوشش‌های PEO



نمونه‌ها به‌عنوان آند در الکترولیت‌های قلیایی با ترکیب نشان داده شده در جدول ۲ در ظرف فولاد زنگ‌نزن به‌عنوان کاتد پوشش داده شدند، سپس با آب دوبار تقطیر شسته و با دمش هوا خشک شدند (در ادامه متن این مقاله، این نمونه‌ها با کد های a تا d یاد خواهند شد).

## ۲-۲- مشخصه‌های پوشش‌های PEO

مورفولوژی سطحی پوشش‌های PEO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JEOL JSM-840A مورد بررسی قرار گرفت و اندازه متوسط حفره‌ها با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر تعیین شد. ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از XRD مدل APD2000 با پرتو  $K\alpha$  مس شناسایی شد.

## ۲-۳- رفتار رویین پوشش‌ها

مطالعه رفتار رویین نمونه‌های آلیاژ منیزیمی AZ31B با و بدون پوشش PEO با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سیستم  $\mu$ Autolab مدل III/FRA2 در حضور اکسیژن و در دمای اتاق انجام شد.

یافته‌های پیشین ما [۳۰] در بررسی رفتار رویین آلیاژ AZ31B در پنج غلظت مختلف محلول NaOH نشان داد بهترین رفتار رویین در غلظت ۰/۰۱ مولار رخ می‌دهد لذا در این تحقیق بررسی رفتار رویین کلیه نمونه‌ها در محلول NaOH ۰/۰۱ مولار انجام شد.

پوشش‌های سرامیکی PEO را در مقایسه با آلیاژ AZ31B از طریق بررسی‌های الکتروشیمیایی در محیط قلیایی مخاطب قرار داده است. مشخصات پوشش‌های حاصله توسط تصویر برداری میکروسکوپ الکترون روبشی و آنالیز XRD مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در تعیین رفتار رویین و آنالیز موت-شانتکی در بررسی‌های رفتار نیمه‌هادی به کار گرفته شدند.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌های آزمون

#### برای پوشش‌دهی PEO

ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ31B (بر حسب درصد وزنی) که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، در جدول ۱ نشان داده شده است. نمونه‌هایی به ابعاد  $30 \times 10$  میلی‌متر از ورق به ضخامت ۱ میلی‌متر به‌عنوان زیرلایه برای فرآیند PEO بریده شدند. عملیات سمباده‌زنی تر روی تمام نمونه‌ها تا درجه P2000 انجام شد و در ادامه نمونه‌ها پیش از پوشش‌دهی با آب دوبار تقطیر تمیز شدند. اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی نمونه‌ها با استفاده از سیستم اکسیداسیون میکروآرک مدل PM5KPRC ساخت شرکت سیلیکون تبدیل توان بین‌الملل، تحت حالت DC پالسی (فرکانس ۲۰ کیلوهرتز) به مدت ۶۰۰ ثانیه با استفاده از چگالی جریان ثابت ۳۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع انجام شد [۲۹].

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ31B

عنصر	Mg	Sn	Mn	Zn	Al
آلیاژ منیزیم AZ31B (درصد وزنی)	مابقی	۰/۰۰۲	۰/۴۳	۰/۹۸	۲/۶



جدول ۲- کدگذاری نمونه‌های پوشش PEO داده شده آلیاژ AZ31B بر اساس ترکیب شیمیایی الکترولیت

کد نمونه	ترکیب شیمیایی الکترولیت برحسب غلظت مولی اجزاء
a	$M \text{ KF} \cdot 0.2 M \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05 M \text{ KOH} + 0.05$
b	$M \text{ KF} \cdot 0.2 M \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05 M \text{ KOH} + 1/0$
c	$M \text{ KF} \cdot 0.2 M \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05 M \text{ KOH} + 1/0$
d	$M \text{ KF} \cdot 0.2 M \text{ Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.05 M \text{ KOH} + 2/0$

مختلف تشکیل پوشش را بیان می‌کند (شکل ۱). با توجه به منحنی‌های ولتاژ بر حسب زمان، سه مرحله مختلف قابل تقسیم‌بندی است:

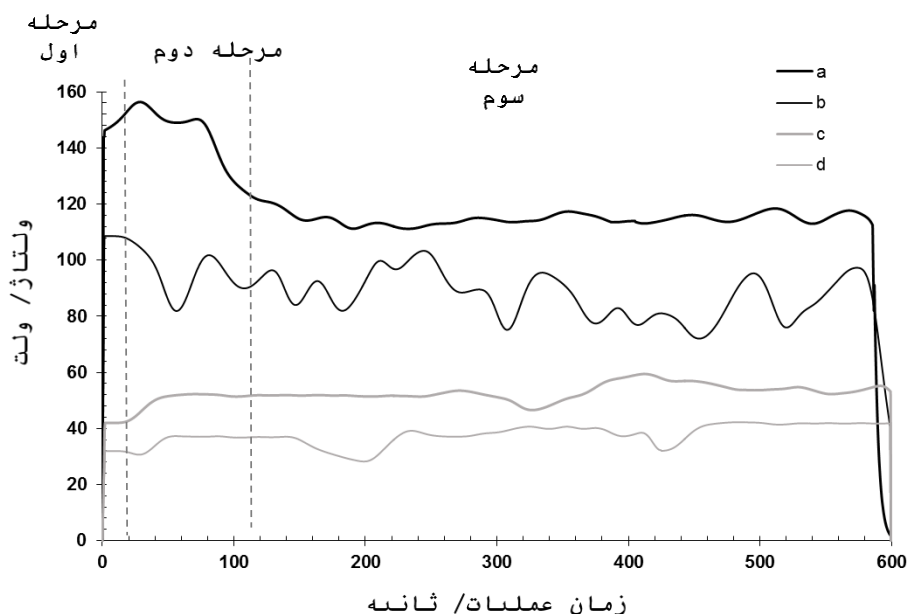
در مرحله اول ولتاژ افزایش سریع و خطی با زمان نشان می‌دهد (مرحله ۱ در شکل ۱). میدان الکتریکی نیروی محرکه برای حمل و نقل کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در الکترولیت را در سراسر لایه محافظ فراهم می‌آورد و به افزایش ضخامت لایه کمک می‌کند. تشکیل لایه محافظ همراه با تصاعد حباب‌های اکسیژن تولیدی است. این مرحله نشان‌دهنده روند فرآیند آندایز متداول است [۳۴]. با افزایش ضخامت، لایه محافظ مانند یک مقاومت در برابر جریان عمل می‌کند. پس از این، شکست دی‌الکتریک از لایه محافظ در مناطقی که مقاومت کمتری دارد رخ می‌دهد، که نتیجه آن شکل‌گیری جرقه تخلیه‌ی کوچک در ولتاژ شکست است (شروع مرحله دوم). پس از آن، پتانسیل به طور مداوم افزایش می‌یابد (مرحله ۲ در شکل ۱). در این مرحله جریان تنها در مناطق شکست متمرکز می‌شود که منجر به ضخیم‌شدن موضعی لایه اکسیدی می‌شود. تشکیل مواد جدید سبب بازیابی مقاومت در برابر جریان می‌شود در حالی که سایر مناطق که مقاومت کمتری دارند در معرض شکست قرار می‌گیرند. از این رو، تعداد زیادی از جرقه‌های سفید کوچک که به طور تصادفی در سطح حرکت می‌کنند، مشاهده می‌شود.

یک سلول الکتروشیمیایی استاندارد تخت سه الکترودی با الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود Ag/AgCl در KCl اشباع به‌عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. پیش از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، هر نمونه در پتانسیل مدار (OCP) به مدت ۲۰ دقیقه غوطه‌ور شد. پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به منظور بررسی رفتار رویین در نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با شروع از  $-250$  میلی‌ولت (در برابر Ecorr) اندازه‌گیری شد. چگالی جریان خوردگی (icorr) توسط برون‌یابی تافل خطی‌ترین بخش شاخه کاتدی منحنی پلاریزاسیون که به پتانسیل خوردگی (Ecorr) بر می‌گردد با دقت بیش از ۹۵ درصد برای نقاطی که  $50$  میلی‌ولت از پتانسیل خوردگی منفی‌تر هستند تخمین زده شد [۳۱، ۳۲]. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس  $100$  کیلوهرتز تا  $100$  میلی‌هرتز با دامنه طول موج  $10$  میلی‌ولت انجام شد [۳۳]. داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی توسط نرم‌افزار امپدانس NOVA برآزش و مدل‌سازی شدند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در فرآیند PEO

از آن‌جا که پوشش‌های PEO با استفاده از چگالی جریان ثابت ایجاد شدند، تغییرات ولتاژ بر حسب زمان عملیات، مراحل



شکل ۱- نمودارهای ولتاژ- زمان فرآیندهای PEO برای نمونه‌ها با کدهای a تا d.

دست آمده، در شکل ۲ نشان داده شده است. ویژگی‌های مورفولوژیکی پوشش‌ها، حضور دانه‌های اکسید با قطرهای مختلف را نشان می‌دهد که ذوب شده‌اند و در نتیجه اثر زینتر با یکدیگر تلاقی پیدا کرده‌اند و به‌طور تصادفی در سراسر سطح توزیع شده‌اند. ذوب ناهموار و اثر زینتر سبب تشکیل سطحی خشن شده است. حضور منافذ و میکرو ترک‌ها که از ویژگی‌های پوشش‌ها PEO است، کاملاً مشهود است. حفره‌ها زمانی تشکیل می‌شوند که اکسید ذوب شده و حباب گاز به بیرون از کانال‌های تخلیه میکرو قوس پرتاب می‌شود [۳۹-۳۷، ۲۸]. انجماد سریع اکسید ذوب شده توسط الکترولیت نسبتاً سرد سبب ایجاد تنش حرارتی در لایه اکسیدی می‌شود و زمانی که تنش آزاد می‌شود میکرو ترک‌ها تشکیل می‌شوند [۳۹-۴۳]. همانطور که از شکل ۲ و جدول ۳ استنباط می‌شود مورفولوژی و اندازه متوسط حفره‌ها تا حد زیادی تابعی از پتانسیل جرقه‌زنی است که خود تابعی از غلظت و هدایت الکتریکی محلول در فرآیند تشکیل پوشش

تشکیل پیوسته و شکست لایه اکسیدی سبب می‌شود که پتانسیل در نوسان باشد. با افزایش زمان (مرحله سوم)، تغییرات در ولتاژ با زمان به یک مقدار پایدار می‌رسد. جرقه‌های تخلیه با تغییر در رنگ از سفید به نارنجی، در اندازه رشد می‌کنند. این جرقه‌ها گسسته هستند و به آرامی در سراسر سطح حرکت می‌کنند. مشاهده می‌شود که پاسخ ولتاژ نسبت به زمان در محلول‌های مختلف رفتار مشابهی بروز داده است. اثر غلظت هیدروکسید پتاسیم بر ولتاژ جرقه‌زنی/ شکست کاملاً مشهود است. افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم، ولتاژ جرقه‌زنی/ شکست را در نتیجه افزایش هدایت الکترولیت کاهش داده است که با نتایج به دست آمده مطابقت دارد [۳۵، ۳۶].

### ۳-۲- بررسی‌های میکروسکوپ الکترون روبشی و آنالیز فازی

تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی پوشش‌های PEO به



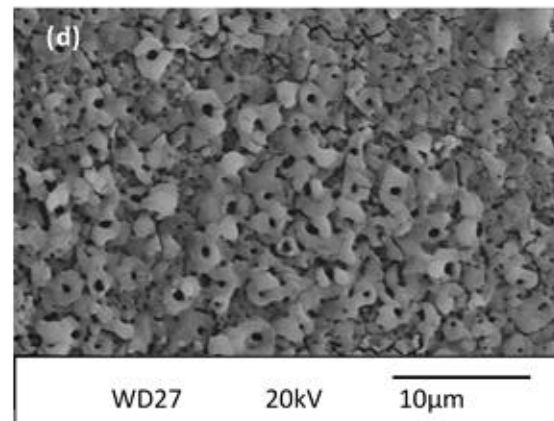
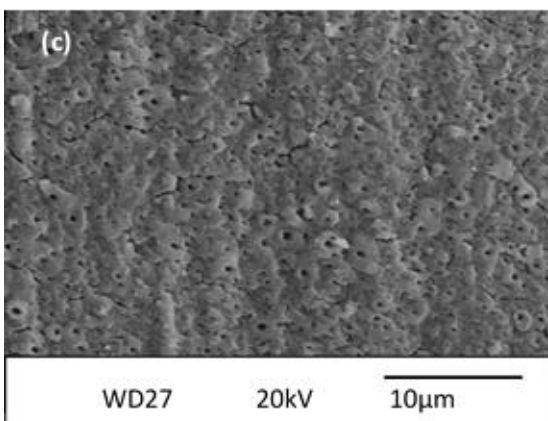
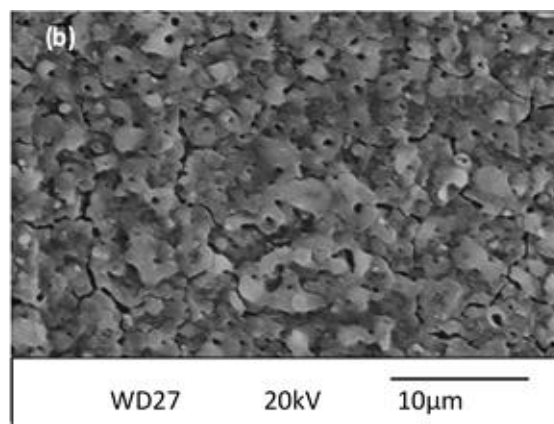
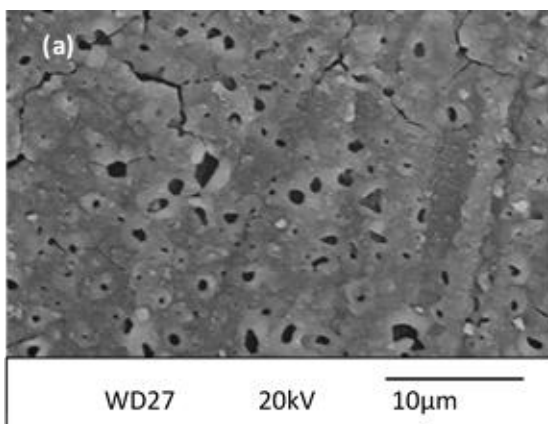
جدول ۳- اندازه متوسط میکرو حفره‌ها در پوشش با تغییر غلظت KOH (کدهای نمونه a تا d) در محلول در فرآیندهای PEO

اندازه متوسط حفره (میکرون)	
$1/0 \pm 0/05$	a
$15/6 \pm 0/05$	b
$0/2 \pm 0/05$	c
$8/8 \pm 0/05$	d

با این حال، افزایش غلظت هیدروکسیدپتاسیم به ۲ مولار سبب ایجاد تأثیر زیان آور بر میزان تخلخل پوشش حاصل شده است، دلیل این امر را می‌توان افزایش بزرگ در هدایت

PEO است. با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم از ۰/۵ مولار تا ۱/۵ مولار با افزایش هدایت الکتریکی محلول و در نتیجه تسهیل جرقه‌زنی، شکل حفره‌ها در مرکز دهانه آتش‌فشان از حالت نامنظم و بیضوی به سمت دایره با کاهش اندازه پیش می‌رود و اندازه متوسط و چگالی حفره‌ها بر واحد سطح کاهش می‌یابد (جدول ۳).

به علاوه، با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم اندازه دانه‌های اکسید به دلیل تسهیل جرقه‌زنی کاهش می‌یابد به طوری که در غلظت ۱/۵ مولار هیدروکسیدپتاسیم پوشش همگن‌تر و گره‌های اکسیدی کوچک‌تر است.



شکل ۲- تصاویر سطحی میکروسکوپ الکترون روبشی از نمونه‌های پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی با کدهای a تا d.



مشاهده شد که آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO منحنی‌هایی با شکل یکسان نشان می‌دهد که در آن جریان به صورت هموار و خطی در اطراف پتانسیل صفر تغییر می‌کند. همچنین هیچ پیک انتقال فعال - رویینی در روبش‌های آندی مشاهده نشد.

چگالی جریان خوردگی (icorr) با برون‌یابی تافل خطی‌ترین بخش شاخه کاتدی منحنی پلاریزاسیون که به پتانسیل مختلط از جریان خالص صفر (پتانسیل خوردگی) بر می‌گردد، با دقت بیش از ۹۵ درصد برای نقاطی که ۵۰ میلی‌ولت از پتانسیل خوردگی منفی‌تر هستند تخمین زده شد. تغییرات چگالی جریان خوردگی آلیاژ AZ31B و نمونه‌های پوشش PEO داده شده در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است.

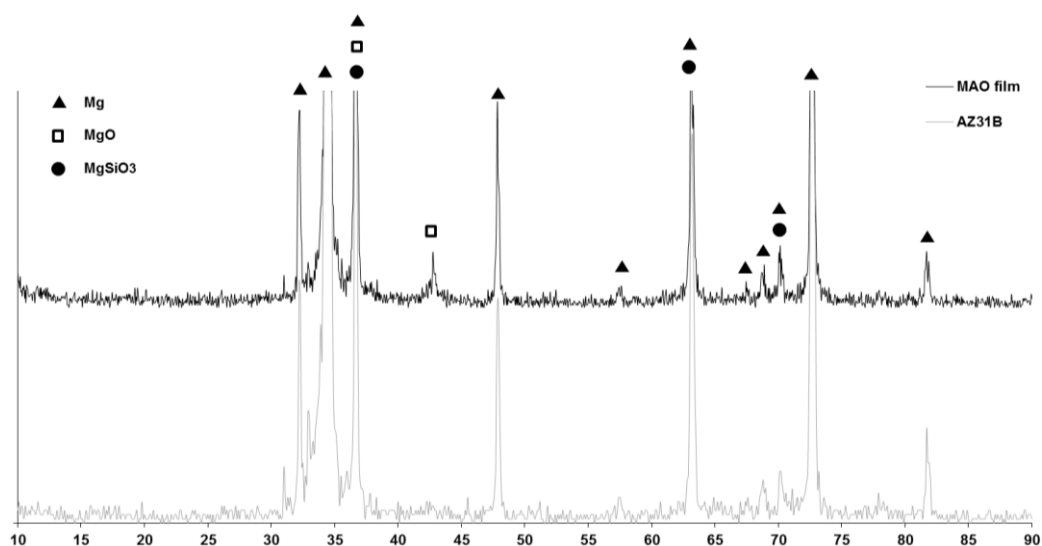
مشاهده می‌شود پتانسیل خوردگی در نمونه‌های پوشش PEO داده شده نسبت به زیرلایه به سمت مقادیر مثبت تغییر می‌کند. همچنین مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی از پوشش a تا c کاهش می‌یابد در حالی که در پوشش d افزایش

الکتریکی محلول دانست که جرقه تخلیه شدید را اشاعه می‌دهد و نتیجه آن تشکیل پوشش PEO با میکرو منافذ بزرگ است که با یافته‌های قبلی [۳۶] در توافق است.

طیف XRD آلیاژ منیزیم AZ31B قبل و بعد از عملیات PEO در محلول حاوی هیدروکسید سدیم، سیلیکات سدیم و فلورید سدیم در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی XRD نشان می‌دهد که پوشش PEO حاوی MgO به عنوان ترکیب اصلی است. همچنین، مشاهده می‌شود که آنیون از افزودنی  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  با  $\text{Mg}^{2+}$  حاصل از انحلال زیرلایه واکنش داده و ترکیب  $\text{MgSiO}_3$  را تشکیل داده است.

### ۳-۳- مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آلیاژ AZ31B و نمونه‌های پوشش PEO داده شده در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم در محدوده پتانسیل ۱/۶- ولت تا ۲/۶ ولت در شکل ۴ به تصویر کشیده شده‌اند.

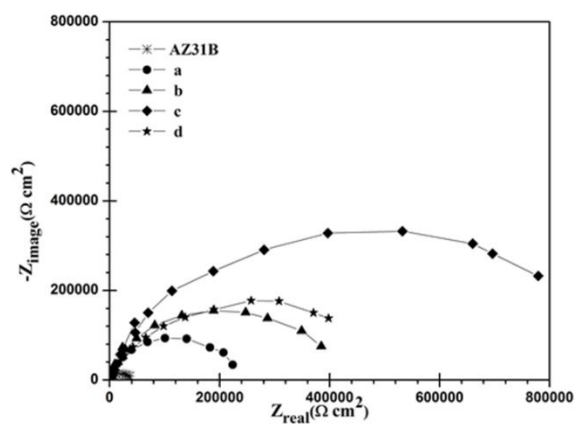


شکل ۳- الگوی XRD آلیاژ منیزیم AZ31B قبل و بعد از پوشش‌دهی PEO.





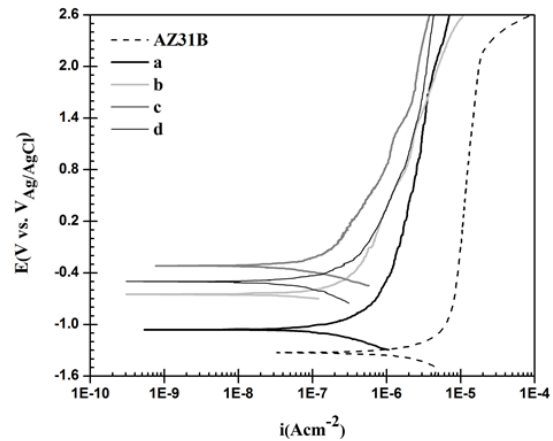
AZ31B و نمونه‌های با پوشش PEO به صورت نمودارهای نایکویست در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. طیف امپدانس در نمودارهای نایکویست، در فرکانس‌های بالا و پایین مناطق مقاومتی و در فرکانس‌های متوسط ظرفیت خازنی را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود به طور کلی مقادیر امپدانس در نمونه‌های با پوشش PEO نسبت به نمونه AZ31B بسیار افزایش یافته است که بیانگر موثر بودن عملیات PEO در افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ31B است. همچنین با کاهش اندازه متوسط حفره‌ها در سطح پوشش از نمونه a تا c مقادیر امپدانس روند افزایشی دارند در حالی که در نمونه d به دلیل افزایش اندازه متوسط حفره‌ها این روند معکوس شده است. این با نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در تطابق است.



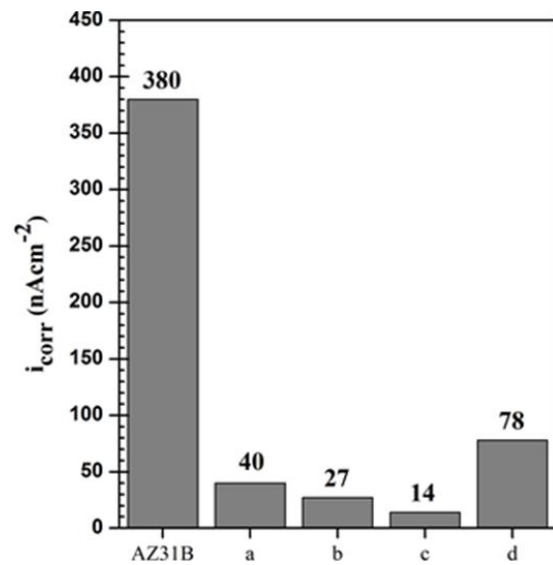
شکل ۶- نمودارهای نایکویست نمونه‌های a-d و AZ31B در دمای اتاق در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم.

به منظور تجزیه و تحلیل کمی از داده‌های امپدانس، مدار معادل معرفی شده با دو ثابت زمانی در شکل ۷ نشان داده شده است. از آنجا که سیستم امپدانس بین الکترودهای مرجع و کاری با توجه به ماهیت دو لایه پوشش‌های PEO، شامل سه بخش مختلف الکترولیت، لایه بیرونی و لایه درونی در

می‌یابد که با روند مشاهده شد در میزان تخلخل و کیفیت پوشش که در بخش ۳-۲ بیان شد در تطابق کامل است.



شکل ۴- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمده از نمونه‌های a-d و AZ31B در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم در نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه.



شکل ۵- تغییرات چگالی جریان خوردگی نمونه‌های a-d و AZ31B.

### ۳-۴- مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه

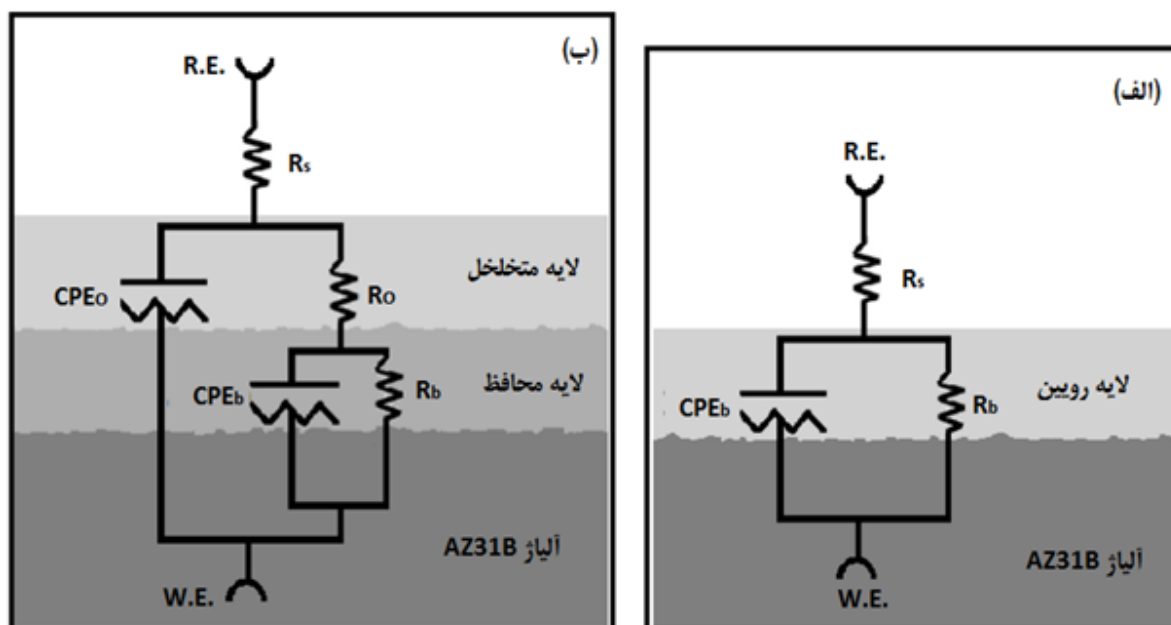


مقادیر پارامترهای به دست آمده با استفاده از مدار معادل شکل ۷ که بهترین برازش را با خطای متوسط کم‌تر از ۵ درصد برای هر پارامتر نشان داده‌اند، در جدول ۴ آورده شده‌اند. مقادیر  $CPE_o$  مربوط به مشخصه‌های فرکانس بالای لایه بیرونی متخلخل است و مقادیر  $CPE_p$  مربوط به مشخصه‌های فرکانس پایین لایه درونی محافظ است. با مقایسه کارهای قبلی بر روی چندین آلیاژ منیزیم با کار حاضر به نظر می‌رسد که داده‌های حاضر منطقی تفسیر شدند [۲۵، ۳۶، ۴۷، ۴۸]. از جدول ۴ مشاهده می‌شود که مقاومت لایه درونی ( $R_o$ ) به طور مشهودی بالاتر از مقاومت لایه بیرونی ( $R_p$ ) تخمین زده شده است و این بدین مفهوم است که لایه درونی خواص حفاظت در برابر خوردگی بهتری نشان می‌دهد. با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم در تشکیل پوشش‌های سرامیکی نمونه‌های a تا c، مقاومت لایه درونی همواره

نظر گرفته شده است، دو عنصر فاز ثابت (CPE) با مقاومت محلول ( $R_s$ ) سری شدند. مقاومت مرتبط با لایه بیرونی ( $R_o$ ) و لایه درونی ( $R_b$ ) به صورت موازی با CPE خودشان متصل شدند [۴۴، ۴۵]. همچنین به منظور در نظر گرفتن زبری پوشش ناشی از تخلخل الکتروود، عنصر فاز ثابت به جای خازن خالص استفاده شد [۴۶]. امپدانس عنصر فاز ثابت با استفاده از رابطه ۱ اندازه‌گیری می‌شود:

$$Z_{CPE} = 1/[T(j\omega)^n] \quad (1)$$

که در آن T ثابت ادمیتانس، z عدد موهومی،  $\omega$  فرکانس زاویه ای و n توان CPE در محدوده بین ۰ و ۱ است. اگر سطح به صورت مقاومت یا خازن خالص عمل کند، مقادیر n صفر یا واحد هستند، در حالی که مقدار ۰/۵ بیانگر این است که مدار منعکس کننده امپدانس واربرگ است، که در نمودار نایکویست به صورت خط مستقیم با شیب  $45^\circ$  نشان داده می‌شود.



شکل ۷- مدار معادل الکتریکی برای مدل‌سازی طیف‌های امپدانس نمونه AZ31B (الف) و نمونه‌های a-d (ب).



جدول ۴- نتایج برازش منحنی‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31B قبل و بعد از عملیات PEO.

$CPE_b$ ( $\mu F cm^{-2}$ )	$R_b$ ( $k\Omega cm^2$ )	$CPE_o$ ( $nF cm^{-2}$ )	$R_o$ ( $k\Omega cm^2$ )	
۱۳/۶	۴/۰	-	-	AZ31B
۳/۲۱	۲۳۷/۶	۱/۹۸	۰/۸۲	a
۲/۱۴	۴۶۰/۰	۱/۲۳	۰/۸۵	b
۰/۸۱	۹۲۰/۰	۱/۲۲	۱/۳۷	c
۱/۸۷	۵۷۲/۰	۰/۲۰	۰/۹۰	d

$10^{-23} \times 1/38$  ژول بر کلونین)،  $T$  دمای مطلق و  $E_{FB}$  پتانسیل باند تخت است [۳۳، ۵۲، ۵۳]. شکل ۸ منحنی‌های موت-شاتکی ( $C^{-2}$  برحسب پتانسیل) را برای نمونه‌های آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO را در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مقادیر ظرفیت آلیاژ منیزیم AZ31B زیر لایه و الکترودهای با پوشش PEO همگی با پتانسیل اعمالی کاهش می‌یابد، که منجر به خطوط مستقیم با شیب مثبت در  $C^{-2}$  برحسب پتانسیل می‌شود. این نشان می‌دهد که هر دو نمونه‌های آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO رفتار نیمه‌هادی نوع  $n$  در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم نشان می‌دهد، که در آن تعداد مکان‌های خالی اکسیژن و کاتیون‌های بین نشین نسبت به جاهای خالی کاتیونی غالب است. نمونه‌های پوشش PEO داده شده در غلظت‌های مختلف هیدروکسید پتاسیم رفتار نیمه‌هادی یکسان اما با غلظت‌دهنده‌های مختلف که شیب‌های متفاوتی در منحنی‌های موت-شاتکی ارائه می‌دهند، بروز می‌دهند. به طور کلی ظرفیت در نمونه‌های پوشش PEO داده شده نسبت به نمونه منیزیم AZ31B بدون پوشش کاهش می‌یابد هم چنین مشاهده می‌شود که ظرفیت در نمونه‌های a تا c کاهش می‌یابد و در نمونه d افزایش می‌یابد.

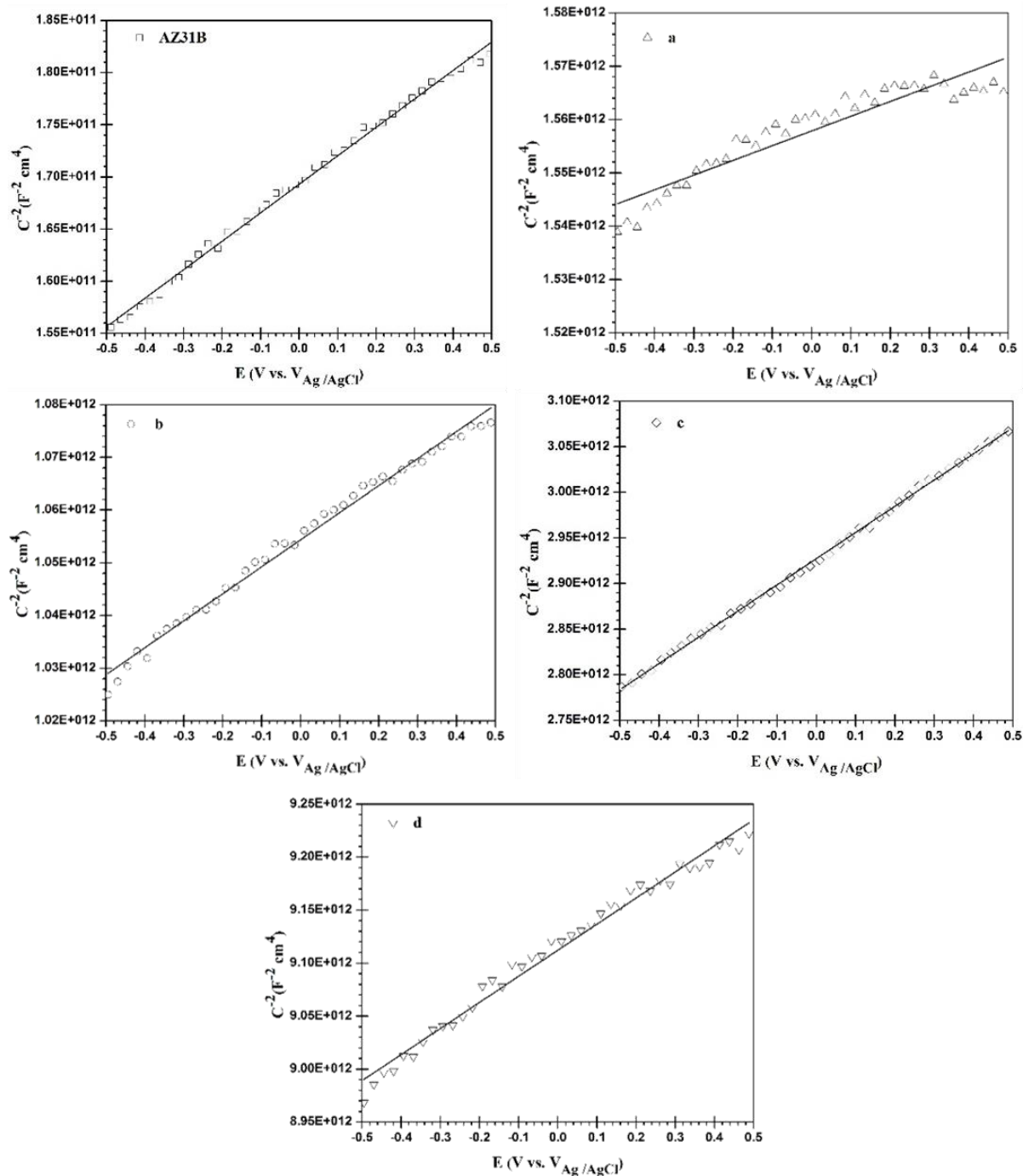
افزایش یافته است (از ۰/۴ مگا اهم سانتی‌متر مربع تا ۵۷۲/۰ مگا اهم سانتی‌متر مربع) در حالی که مقاومت لایه بیرونی تقریباً ثابت باقی‌مانده است. مطالعات نشان می‌دهد که در حفاظت آلیاژهای منیزیم در برابر خوردگی مقاومت لایه فشرده درونی نقش اصلی ایفا می‌کند و مقادیر مقاومت لایه متخلخل بیرونی بسیار کوچک هستند به طوری که تغییر تخلخل پوشش PEO به دست آمده در محلول‌های مختلف تغییر چندانی در مقاومت پوشش ایجاد نمی‌کند [۲۵، ۴۹، ۵۰]. اگرچه دانسته شده است که مقاومت لایه درونی در نتیجه ساختار ذاتی فشرده در مقاومت در برابر خوردگی نقش غالب را دارد [۵۱].

### ۳-۵- ارتباط رفتار روین پوشش PEO با خواص نیمه‌هادیش (آنالیز موت-شاتکی)

ویژگی‌های الکترونی سطح تماس نیمه‌هادی / الکترولیت با تئوری موت-شاتکی قابل بیان است. بر اساس این تئوری ظرفیت فضایی خازن نیمه‌هادی نوع  $n$ ، با فرض نادیده گرفتن خازن لایه هلمهولتز با رابطه ۲ بیان می‌شود [۳۳، ۵۲، ۵۳]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left( E - E_{FB} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (2)$$

که  $e$  بار الکتریکی الکترون،  $N_D$  چگالی عیوب (بر سانتی‌متر مکعب)،  $\epsilon$  ثابت دی‌الکتریک لایه اکسید (برای آلیاژهای منیزیم برابر ۹/۶ در نظر گرفته می‌شود)،  $k_B$  ثابت بولتزمن



شکل ۸- نمودارهای موت- شاتکی نمونه‌های a-d و AZ31B در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم.

اکسیژنی و کاتیون‌های بین نشین در نظر گرفته می‌شود که به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کنند. جدول ۵ (شکل ۸)

با توجه به مدل عیوب نقطه‌ای نقص نقطه‌ای غالب در لایه رویین بر آلیاژ AZ31B با و بدون پوشش مکان‌های خالی



#### ۴- نتیجه‌گیری

مشخصه‌ها و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های سرامیکی بر روی آلیاژ AZ31B تهیه شده در چهار حمام الکترولیت هیدروکسید سدیم (۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲ مولار) + سیلیکات سدیم (۰/۰۲) (۰/۵) + فلورید سدیم (۰/۰۵) به روش PEO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد تغییر ترکیب شیمیایی الکترولیت در فرایند پوشش‌دهی PEO تأثیر بارزی در ویژگی‌ها و خواص نهایی پوشش سرامیکی ایجاد شده دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پوشش‌های ایجاد شده نشان دادند که با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم از ۰/۵ مولار تا ۱/۵ مولار، کاهش اندازه متوسط حفره‌های سطحی پوشش سرامیکی مشاهده می‌شود در حالی که افزایش غلظت بیشتر تا ۲/۰ مولار به دلیل افزایش بیش از حد در هدایت الکتریکی محلول اثر زیان آور در پوشش سرامیکی ایجاد شده دارد و باعث افزایش اندازه متوسط حفرات شده است. الگوهای XRD بیانگر واکنش آنیون  $\text{SiO}_3^{2-}$  از افزودنی سیلیکات سدیم با یون  $\text{Mg}^{2+}$  از زیر لایه است. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، امپدانس الکتروشیمیایی و موت-شاتکی نشان می‌دهند که رفتار روبین آلیاژ AZ31B که پوشش سرامیکی PEO داده شده نسبت به آلیاژ AZ31B بدون پوشش بهبود قابل ملاحظه‌ای یافته است.

هم‌چنین آنالیز موت-شاتکی نشان می‌دهد آلیاژ AZ31B با و بدون پوشش PEO رفتار نیمه‌هادی نوع n بروز می‌دهد، و در میان نمونه‌های پوشش PEO، پوشش به دست آمده در

چگالی دهنده‌ها را در نمونه‌های منیزیم AZ31B با و بدون پوشش‌های PEO را نشان می‌دهد. در نمونه‌های a تا c با افزایش غلظت هیدروکسید پتاسیم در محلول در فرآیند PEO چگالی دهنده‌ها به دلیل بهبود کیفیت پوشش و کاهش میزان تخلخل رو به کاهش است در حالی که در نمونه d چگالی دهنده‌ها افزوده می‌شود. همانطور که برخی مطالعات [۵۴] نشان می‌دهد چگالی پایین‌تر دهنده‌ها فعالیت الکتروشیمیایی سطح را کاهش می‌دهد. از این رو نمونه‌های با چگالی پایین‌تر دهنده‌ها رفتار روبین بهتری بروز می‌دهند که این نتایج با داده‌های به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در توافق کامل است. همانگونه که از جدول ۵ استنباط می‌شود نمونه c که کمترین چگالی دهنده را دارد در بررسی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به ترتیب کم‌ترین چگالی جریان خوردگی و بیش‌ترین مقاومت را بروز می‌دهد. از آنجا که لایه خارجی پوشش PEO انتقال بالایی از الکترولیت را در طی آزمون غوطه‌وری فراهم می‌آورد، ظرفیت محاسبه شده عمدتاً با ویژگی‌های لایه درونی مرتبط است [۵۵] و تفاوت شیب منحنی‌های موت-شاتکی در نمونه‌های PEO تحت تأثیر ویژگی‌های لایه درونی است. اندازه‌گیری‌های ظرفیت خازنی نتایج مشابهی با پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به دست می‌دهد.

جدول ۵- مقادیر چگالی عیوب (ND) آلیاژ منیزیم AZ31B با و بدون پوشش PEO در محلول ۰/۰۱ مولار هیدروکسید سدیم.

d	c	b	a	AZ31B	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$6/0 \times 10^{17}$	$5/1 \times 10^{17}$	$2/9 \times 10^{18}$	$5/3 \times 10^{18}$	$5/9 \times 10^{18}$	



- conversion coating produced by a protic ammonium-phosphate ionic liquid, *Thin Solid Films* 568 (2014) 44–51.
- [8]. S. Mu, J. Du, H. Jiang, W. Li, Composition analysis and corrosion performance of a Mo–Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 254 (2014) 364–370.
- [9]. Q. Zong, L. Wang, W. Sun, G. Liu, Active deposition of bis (8-hydroxyquinoline) magnesium coating for enhanced corrosion resistance of AZ91D alloy, *Corros. Sci.* 89 (2014) 127–136.
- [10]. H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Daroonparvar, S.N. Saud, M.R. Abdul-kadir, Bi-layer nano-TiO<sub>2</sub>/FHA composite coatings on Mg–Zn–Ce alloy prepared by combined physical vapour deposition and electrochemical deposition methods, *Vacuum* 110 (2014) 127–135.
- [11]. M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, H.R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, H.A. Kamali, Microstructural characterization and corrosion resistance evaluation of nanostructured Al and Al/AlCr coated Mg–Zn–Ce–La alloy, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 657–671.
- [12]. C. Xu, L. Chen, L. Yu, J. Zhang, Z. Zhang, J. Wang, Effect of pickling processes on the microstructure and properties of electroless Ni–P coating on Mg–7.5 Li–2Zn–1Y alloy, *Prog. Nat. Sci.* 24 (2014) 655–662.
- [13]. X. Guo, S. Wang, J. Gong, J. Guo, L. Peng, W. Ding, Characterization of highly corrosion-resistant nanocrystalline Ni coating electrodeposited on Mg–Nd–Zn–Zr alloy from a eutectic-based ionic liquid, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 711–719.
- [14]. J. Zhang, Z. Kang, Effect of different liquid–solid contact models on the corrosion resistance of superhydrophobic magnesium surfaces, *Corros. Sci.* 87 (2014) 452–459.
- [15]. R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review, *J. Magnes. Alloys* 9 (2021) 21–40.
- [16]. S. Xin, L. Song, R. Zhao, X. Hu, Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process, *Thin Solid Films* 515 (2006) 326–331.
- غلظت ۱/۵ مولار هیدروکسید سدیم کمترین مقدار چگالی عیوب را ارائه داد که در نتیجه مقاومت به خوردگی و رفتار روئین بهتر در مقایسه با آلیاژ AZ31B پایه و پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده در سایر غلظت‌های هیدروکسید پتاسیم است.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه بوعلی سینا همدان به جهت فراهم سازی امکانات در حین انجام پروژه قدردانی می‌کنند.

## مراجع

- [1]. M. Molaei, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review, *J. Magnes. Alloys* 9 (2021) 1164–1186.
- [2]. A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, Enhancing Corrosion and Wear Performance of PEO Coatings on Mg Alloys using Graphene and Graphene Oxide Additions: A Review, *FlatChem* 27 (2021) 100241.
- [3]. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., NACE, Houston, 1974.
- [4]. W.A. Ferrando, Review of corrosion and corrosion control of magnesium alloys and composites, *J. Mater. Engin.* 11(1989) 299–313.
- [5]. A.S. Hamdy, D.P. Butt, Corrosion mitigation of rare-earth metals containing magnesium EV31A-T6 alloy via chrome-free conversion coating treatment, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 852–859.
- [6]. R.-C. Zeng, F. Zhang, Z.-D. Lan, H.-Z. Cui, E.-H. Han, Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium–aluminium alloys, *Corros. Sci.* 88 (2014) 452–459.
- [7]. H.H. Elsentriecy, J. Qu, H. Luo, H.M. Meyer, C. Ma, M. Chi, Improving corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy via a



- Coat. Technol. 204 (2010) 1469–1478.
- [26]. R.F. Zhang, S.F. Zhang, J.H. Xiang, L.H. Zhang, Y.Q. Zhang, S.B. Guo, Influence of sodium silicate concentration on properties of micro arc oxidation coatings formed on AZ91HP magnesium alloys, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 5072–5079.
- [27]. T.S.N. Sankara Narayanan, Il Song Park, M. Ho Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 1–71.
- [28]. H.F. Guo, M.Z. An, Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate–fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 229–238.
- [29]. T.S.N. Sankara Narayanan, Il Song Park, M. Ho Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 1–71.
- [30]. A. Fattah-alhosseini, M.Sabaghi Joni, Investigation of the passive behaviour of AZ31B alloy in alkaline solutions, *J. Magnes. Alloys* 2(2014) 175-80.
- [31]. A. Fattah-alhosseini, O. Imantalab, Effect of accumulative roll bonding process on the electrochemical behavior of pure copper, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 48–52.
- [32]. O. Imantalab, A. Fattah-alhosseini, Electrochemical and Passive Behaviors of Pure Copper Fabricated by Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process, *JMEPEG.* 24 (2015) 2579–2585.
- [33]. A. Fattah-alhosseini, M. Sabaghi Joni, Effect of immersion time on the electrochemical behavior of AZ31B alloy, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 685–691.
- [34]. S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, F. Dalard, Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1429-1444.
- [35]. T.W.Q. Y-L Cheng, L-L Li, H-M Wang, Z Zhang, Comparison of corrosion resistance of microarc oxidation coatings prepared with different electrolyte concentrations on AM60 magnesium alloy, *Corros. Eng., Sci. Technol.* 46 (2011) 17-23.
- 332.
- [17]. A. Keyvani, M. Zamani, M. Bahamirian, E. Nikoomanzari, A. Fattah-alhosseini, H. Sina, Role of incorporation of ZnO nanoparticles on corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 Magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation technique, *Surfaces and Interfaces* 22 (2021) 100728.
- [18]. L. Wang, J. Zhou, J. Liang, J. Chen, Microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated magnesium alloy pre-treated by laser surface melting, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 3109–3115.
- [19]. A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, K. Babaei, Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review, *J. Magnes. Alloys* 8 (2020) 799–818.
- [20]. H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, S. Xu, L.J. Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7911–7916.
- [21]. J. Cai, F. Cao, L. Chang, J. Zheng, J. Zhang, C. Cao, The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3804–3811.
- [22]. R. Chaharmahali, A. Fattah-Alhosseini, H. Esfahani, Increasing the in-vitro corrosion resistance of AZ31B-Mg alloy via coating with hydroxyapatite using plasma electrolytic oxidation, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8 (2020) 39-49.
- [23]. R. Chaharmahali, K. Babaei, A. Fattah-alhosseini, Corrosion Behavior of Calcium-Phosphorus Coatings on AZ31B Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Hank's Balanced Salt Solution, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 11 (2019) 703–714.
- [24]. R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review, *Applied Surface Science Advances* 5 (2021) 100131.
- [25]. A. Ghasemi, V.S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings, *Surf.*



- model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6116–6126.
- [48]. P. Bala Srinivasan, J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3928–3935.
- [49]. A. Ghasemi, V.S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3513-3518.
- [50]. Y. Ma, H. Hu, D. Northwood, X. Nie, Optimization of the electrolytic plasma oxidation processes for corrosion protection of magnesium alloy AM50 using the Taguchi method, *J. Mater. Process. Technol.* 182 (2007) 58-64.
- [51]. D.Y. Hwang, J.Y. Cho, D.H. Lee, B.Y. Yoo, D.H. Shin, Plasma electrolytic oxidation of AZ91 Mg alloy in the sodium stannate electrolyte, *Mater. Trans.* 49 (2008) 1600-1605.
- [52]. A. Fattah-alhosseini, M. Sabaghi Joni, Role of chloride in the electrochemical behaviour of AZ31B Mg alloy, *Int. J. Mater. Res.* 106 (2015) 282–287.
- [53]. H. Duan, C. Yan, F. Wang, Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3785–3793.
- [54]. Y. Li, T. Zhang, F. Wang, Effect of microcrystallization on corrosion resistance of AZ91D alloy, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2845-2850.
- [55]. J.C.S. Fernandes, R. Picciochi, M. Da Cunha Belo, T. Moura e Silva, M.G.S. Ferreira, I.T.E. Fonseca, Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4701-4707.
- [36]. Y.G. Ko, S. Namgung, D.H. Shin, Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 2525-2531.
- [37]. A.J. Zozulin, D.E. Bartak, Anodized coatings for magnesium alloys, *Metal Finishing* 92 (1994) 39-44.
- [38]. A.K. Sharma, R.U. Rani, A. Malek, K.S.N. Acharya, M. Muddu, S. Kumar, Black anodizing of a magnesium-lithium alloy, *Metal Finishing* 94 (1996) 16-27.
- [39]. H. Duan, K. Du, C. Yan, F. Wang, Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2898-2908.
- [40]. Y. Ma, X. Nie, D.O. Northwood, H. Hu, Corrosion and erosion properties of silicate and phosphate coatings on magnesium, *Thin Solid Films*, 469–470 (2004) 472-477.
- [41]. X.G. Han, X.P. Zhu, M.K. Lei, Electrochemical properties of microarc oxidation films on a magnesium alloy modified by high-intensity pulsed ion beam, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011) 874-878.
- [42]. W. Mu, Y. Han, Characterization and properties of the  $MgF_2/ZrO_2$  composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 4278-4284.
- [43]. W. Shang, B. Chen, X. Shi, Y. Chen, X. Xiao, Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol-gel technique, *J. Alloys Compd.*, 474 (2009) 541-545.
- [44]. R.D. Armstrong, R.A. Burnham, The effect of roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 72 (1976) 257-266.
- [45]. F. Mansfeld, M. Kendig, Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 828-833.
- [46]. S.C. Chung, J.R. Cheng, S.D. Chiou, H.C. Shih, EIS behavior of anodized zinc in chloride environments, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1249-1268.
- [47]. Y. Gu, C.-f. Chen, S. Bandopadhyay, C. Ning, Y. Zhang, Y. Guo, Corrosion mechanism and



# **Effect of KOH Concentration on the Microstructure and Electrochemical Behavior of Ceramic Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation Method on AZ31B Mg Alloy**

Mahshid Sabaghi Joni<sup>1</sup>, Arash Fattah-Alhosseini<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Ph.D, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

\* a.fattah@basu.ac.ir

**Abstract:** In this study, ceramic coatings were prepared on AZ31B Mg alloy by plasma electrolytic oxidation technique in electrolytes containing sodium fluoride (KF), sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and different potassium hydroxide (KOH) concentrations. The electrochemical behavior of AZ31B alloy and plasma electrolytic oxidation coatings was studied by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky analysis. Also, the surface morphologies and chemical composition of the coatings have been characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Generally, the plasma electrolytic oxidation coatings improved passive behavior of AZ31B magnesium alloy. In plasma electrolytic oxidation processes, increase in the concentration of KOH as a result of increase in the electrolyte electrical conductivity led to a reduction in sparking voltage. This improved the quality and the passive behavior of ceramic coatings up to the concentration of 1.5 M. The results indicated that the plasma electrolytic oxidation coatings showed its best protective behavior when KOH concentration was equal 1.5 M, and concentrations higher or lower than this value decreased the protective properties of MAO coating.

**Keywords:** AZ31B Mg alloy, plasma electrolytic oxidation coatings, passive film, Mott-Schottky analysis.

## بررسی ریزساختار، خواص نوری و فوتوکاتالیستی اکسید روی سنتز شده به روش احتراق محلولی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

شیدا پورعلی<sup>۱</sup>، سید مرتضی مسعودپناه<sup>۱</sup>، سمیه اعلم‌الهدی<sup>۱\*</sup>، رضوانه امرالهی بیوکی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* alamalhoda@iust.ac.ir

### چکیده:

در این پژوهش اکسید روی به روش سنتز احتراق محلولی با استفاده از پیش ماده‌های نیترات روی و سیتریک اسید به عنوان اکسیدکننده و سوخت تهیه شد و اثر نسبت سوخت به اکسیدکننده ( $\phi = ۰/۵, ۱, ۲, ۳$ ) بر تکامل فاز، ریزساختار، خواص نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی پودرهای سنتز شده با استفاده از آنالیزهای پراش سنجی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج بازتابی بررسی شد. پودرهای ZnO تک‌فاز با ساختار ورتزایت به طور مستقیم بدون توجه به مقدار سوخت تشکیل شدند، که از ذرات تراکم یافته با مورفولوژی کروی تشکیل شده‌اند. انرژی شکاف باند پایین اکسید روی محترق شده در  $\phi = ۱$  به بلورینگی ضعیف آن نسبت داده شد. پودر اکسید روی به دست آمده در  $\phi = ۱$  دارای بالاترین بازده جذب (۱۶٪) و تخریب نوری (۹۸٪) رنگ‌های متیلن بلو در طول ۱۸۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش بود که به سطح ویژه بالاتر آن نسبت داده شد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ آذر ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۶ اردیبهشت ۱۴۰۱

صفحه ۳۱ تا صفحه ۴۳

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

### کلیدواژه:

اکسید روی، سنتز احتراق محلولی، ساختار ورتزایت، عملکرد فوتوکاتالیستی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.26.9

:DOR

در سال‌های اخیر، کیفیت منابع آب به دلیل افزایش شهرنشینی و گسترش فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی و همچنین تغییرات آب و هوایی به طور جدی مورد تهدید قرار گرفته است. این مشکل به ویژه در مناطق خشک و

### ۱- مقدمه

رشد روزافزون فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی کنترل نشده در سراسر جهان و تولید پسماندهای مختلف حاوی انواع آلاینده‌های شیمیایی باعث آلودگی منابع طبیعی شده است.



نیمه خشک اکثر نقاط جهان از جمله ایران که آب زیرزمینی تنها منبع موجود است و همچنین با کمبود آب مواجه است، جدی است. موسسه بین‌المللی مدیریت آب<sup>۱</sup> (IWMI) و سازمان غذا و کشاورزی سازمان ملل متحد (FAO) گزارش کرده‌اند که آلودگی آب در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه افزایش یافته است که منجر به تضعیف رشد اقتصادی و تهدید سلامت فیزیکی و زیست‌محیطی تعداد زیادی از مردم شده است. به عنوان مثال، سالانه ۱/۵ میلیون کودک در کشورهای در حال توسعه به دلیل عدم دسترسی به فاضلاب آشامیدنی سالم و مقرون به صرفه جان خود را از دست می‌دهند. مطالعات اخیر نشان داده است که مصرف آب آلوده در کشورهای در حال توسعه علت تقریباً ۸۰٪ از بیماری‌ها و بیش از ۳۳٪ از مرگ و میرها است. بنابراین، شناسایی و تعیین غلظت عناصر در آب آشامیدنی و ارزیابی خطر آن‌ها برای سلامتی انسان بسیار مهم است [۱-۶]. چندین روش فیزیکی و شیمیایی مانند جذب سطحی، تبادل یونی، جداسازی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۲</sup> (AOPs) برای تصفیه آب به کار گرفته شده‌اند. در میان آن‌ها، AOPs به دلیل حذف کامل رنگ، موثر بودن در غلظت پایین و هزینه پایین، مورد توجه هستند. اکسید روی (ZnO) به عنوان یک فوتوکاتالیست فرابنفش به دلیل انرژی شکاف باند وسیع خود (۳/۳۷ eV) انرژی همبستگی تحریک بزرگ (۶۰ meV)، پایداری شیمیایی عالی و هزینه پایین، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۷-۹]. بسته به شرایط سنتز، ZnO می‌تواند به شکل کروی، میله‌ای، صفحه‌ای، دمبلی، سوزنی و غیره به دست آید [۱۰]. اکسید روی دارای سه نوع ساختار کریستالی

شامل ورتزایت هگزاگونال، ساختار مخلوط روی مکعبی و سنگ نمک از نوع NaCl است [۱۱]. روش‌های شیمیایی مختلفی مانند هیدروترمال [۱۲]، سولوترمال [۱۳]، سل ژل [۱۴]، هم‌سویی [۱۵]، تجزیه حرارتی [۱۶]، حالت جامد [۱۷]، سنتز احتراق محلولی (SCS) [۱۸] برای سنتز پودرهای ZnO نانوساختار مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

SCS به عنوان یک روش ساده، ارزان و کارآمد در زمان و انرژی برای تولید سریع مواد نانوساختار در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹، ۲۰]. SCS براساس واکنش‌های گرمای بین پیش‌سازهای فلزی (مانند نیترات‌ها، کربنات‌ها و سولفات‌ها) به عنوان اکسیدکننده و مواد آلی (مانند اوره، گلیسین و سیتریک اسید و ...) به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیبات به دلیل دمای تجزیه پایین، حالیت بالا، در دسترس بودن و هزینه پایین، سوخت‌های رایج در SCS هستند. در واقع، SCS شامل سه مرحله اصلی است: انحلال پیش‌ماده‌ها در آب به عنوان حلال، ژلاسیون پیش‌ماده به وسیله تبخیر حلال و اشتعال ژل خشک به وسیله گرم کردن بر روی یک صفحه داغ یا کوره [۲۱-۲۳]. محصولات روش احتراق محلولی ویژگی‌های مطلوبی مانند مساحت سطح ویژه بالا، ریز ساختار متخلخل، ساختار بلوری معیوب برای کاربرد به عنوان کاتالیزور را نشان می‌دهند [۲۰، ۲۲].

کلانتری و همکارانش [۲۴]، نانوذرات اکسید روی را با سوخت سیتریک اسید به روش احتراق محلولی سنتز کردند و اثر pH را بر خواص فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار دادند. نوری و همکارانش [۲۵]، سنتز نانوپودر اکسید روی را با سوخت

<sup>2</sup> Advanced oxidation processes

<sup>1</sup> International Water Management Institute



مقدار سوخت مورد مطالعه قرار گرفت.

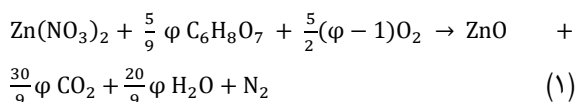
## ۲- روش انجام پژوهش

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک آلمان بوده و بدون خلص سازی بیش تر مورد استفاده قرار گرفتند. از هگزا هیدرات نیترات روی  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  (۹۶٪)، سیتريک اسید  $(C_6H_8O_7)$  (۹۹٫۵٪) جهت سنتز اکسید روی و از سدیم هیدروکسید (NaOH)، متیلن بلو  $(C_{16}H_{18}ClN_2S)$ ، و آب مقطر برای آماده سازی محلول ها استفاده شد.

### ۲-۲- آماده سازی نمونه

برای سنتز اکسید روی از نیترات روی به عنوان اکسیدکننده و از سوخت سیتريک اسید طبق رابطه (۱) با نسبت های مولی متفاوت  $(\phi = ۰/۵, ۱, ۲, ۳)$  استفاده شد.



نسبت سوخت به اکسنده  $(\phi)$ ، توسط رابطه ی (۲) محاسبه می شود. در اینجا،  $\phi = ۱$  به معنای حالت استوکیومتری است به این معنی که برای اکسیداسیون کامل سوخت نیازی به اکسیژن محیط بیرونی نیست و اجزای واکنش اکسیژن مورد نیاز را تامین می کنند.  $\phi < ۱$  و  $\phi > ۱$  به ترتیب بیانگر شرایط کمبود سوخت و غنی از سوخت است. در شرایط  $\phi = ۱$  احتراق کامل و شدید انجام می شود و گرمای زیادی آزاد می کند. در شرایط  $\phi < ۱$  و  $\phi > ۱$  به معنای زیاد بودن مقدار یک واکنش دهنده در سیستم احتراق است.

$$\phi = \frac{\text{تمام ظرفیت والانس سوخت}}{\text{تمام ظرفیت والانس اکسنده}} \quad (2)$$

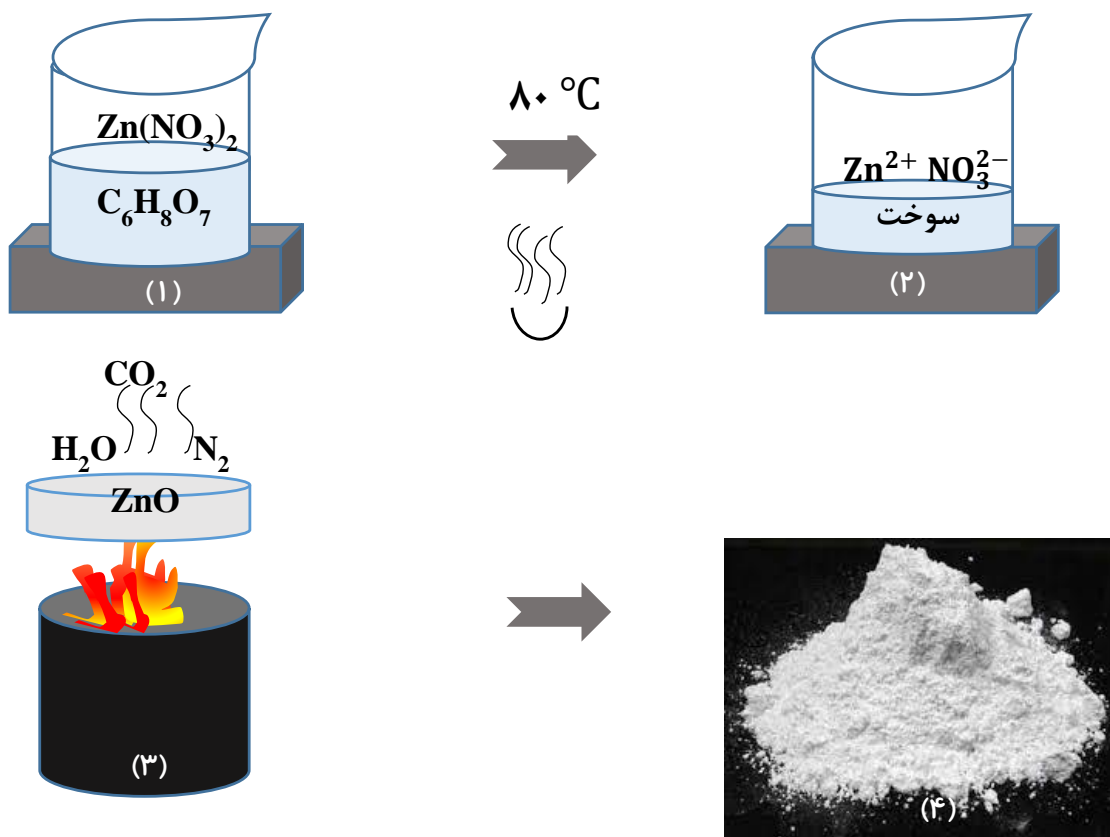
سیتريک اسید به روش احتراق ژل گزارش نموده اند. پودر سنتز شده در این پژوهش آمورف بود و پس از کلسینه کردن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد ذرات پودری متبلور شدند. کومار و همکارانش [۲۶]، نانو ذرات اکسید روی را به روش احتراق محلولی با سوخت سیتريک اسید تهیه کردند و خواص دی الکتریک آن را بررسی کردند. از میان روش های مختلفی که برای سنتز اکسید روی به کار رفته است، روش احتراق محلولی به دلیل ساده، سریع و ارزان بودن و قابلیت تولید محصولات با خلوص، بلورینگی، تخلخل و مساحت سطح بالا دارای مزایایی جهت استفاده در سنتز نانوذرات اکسید روی به عنوان فوتوکاتالیست است. محققان مختلفی به روش احتراق محلولی نانوذرات اکسید روی را جهت حذف رنگدانه های آلی سنتز کرده اند و از مخلوط سوخت های مختلف چون گلايسين با اسید سیتريک و همچنین مخلوط سورفکتانت های کاتیونی و آنیونی با اسید سیتريک با نسبت های مختلف سوخت به اکسیدکننده استفاده شده است [۲۷، ۶] ولی در این میان بررسی اثر استفاده از سیتريک اسید به تنهایی به عنوان سوخت و بدون سوخت کمکی با نسبت های مختلف سوخت به اکسیدکننده جهت سنتز نانوذرات اکسید روی و بررسی رفتار فوتوکاتالیستی آن ها مورد نیاز است. در این پژوهش پودرهای اکسید روی به روش احتراق محلولی با استفاده از سیتريک اسید (CA) با نسبت های مختلف سوخت به اکسید کننده تهیه شد. سیتريک اسید به عنوان سوخت تعداد مول های بیش تری از گازها را در مقایسه با گلايسين در طول احتراق تولید می کند، که باعث بهبود سطح می شود [۲۸]. در این کار دگرگونی های فازی، ساختار، خواص نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی پودرهای اکسید روی به دست آمده با تغییر



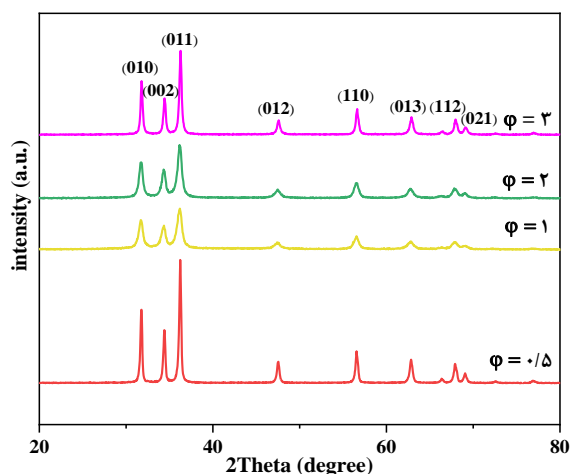
### ۲-۳- آزمایش فوتوکاتالیستی

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی کامپوزیت‌ها، ۱/۰ گرم از نمونه‌های نانوکامپوزیت ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> سنتز شده با ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگدانه‌ی متیلن بلو و غلظت ۵ ppm در pH= ۱۰ مورد ارزیابی قرار گرفته است. با استفاده از NaOH، pH محلول تنظیم گردید. از دو لامپ ۲۵۰ وات به عنوان منبع UV استفاده شد. ابتدا سوسپانسیون به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی برای برقراری تعادل جذب واجذب روی استیرر هم‌زده شد، سپس سوسپانسیون تحت تابش نور مرئی قرار گرفت.

نیتрат روی و سوخت مورد نظر در نسبت مولی از پیش تعیین شده در مقدار مناسبی آب مقطر ریخته‌شده و هم‌زده شد تا حل شود. محلول / مخلوط روی همزن مغناطیسی در دمای تقریبی ۸۰ درجه سانتی‌گراد، حرارت داده شد تا به ژل تبدیل شود. ژل به دست آمده داخل ظرفی که از پیش حرارت داده شده، ریخته شد و احتراق از نقطه‌ای در ژل شروع شده و به علت خود به خودی بودن به بخش‌های دیگر ژل منتشر می‌گردد. پودر سنتز شده، درون هاون کوبیده شد، تا پودری یکنواخت و همگن حاصل شود. در شکل ۱ طرحواره سنتز اکسید روی نمایش داده شده است.



شکل ۱- طرحواره سنتز اکسید روی



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس ZnO سنتز شده با CA

همانطور که در شکل ۲ نشان می‌دهد پهن بودن پیک‌ها به علت کوچک بودن اندازه کریستالیت یا بلورک‌ها می‌باشد. در جدول ۱ مقادیر اندازه بلورک و پارامتر شبکه ارائه شده است. با افزایش مقدار سوخت، اندازه بلورک در نمونه‌ها ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا کرده است، که می‌تواند به علت افزایش مقدار محصولات گازی باشد که با خروج انرژی گرمایی، سبب سریع سرد شدن نمونه و جلوگیری از رشد ذرات شده اند [۳۰]. در واقع کاهش اندازه ذرات با افزایش نسبت مولی (تا  $\phi = 1$ ) به تعداد مول‌های محصولات گازی آزاد شده بستگی دارد. با افزایش نسبت مولی سوخت به اکسید کننده، حجم بالای گاز خروجی باعث می‌شود آگلومرها متلاشی شوند و حذف انرژی گرمایی توسط این گازها از سیستم مانع رشد ذرات می‌شود، که به نوبه خود نانوذرات با اندازه کوچک‌تر با سطح ویژه بالا تولید می‌کند [۳۱]. اندازه کریستالیت برای  $\phi > 1$  با وجود کاهش دمای آدیاباتیک، افزایش می‌یابد، که ممکن است به نرخ احتراق آهسته یا دمای زیاد شعله برای مقدار سوخت بالاتر نسبت داده شود، که زمان کافی برای رشد کریستال را فراهم می‌کند [۳۱، ۳۲].

هر ۶۰ دقیقه، ۷-۵ ml از سوسپانسیون نمونه برداری شد. برای جداسازی فاز جامد از مایع، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در گریزان یا سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. غلظت هر محلول مرئی - فرابنفش (UV-Vis) اندازه‌گیری شد.

## ۲-۴- شناسه‌ها

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده توسط دستگاه Philips X'Pert با استفاده از تابش تک‌رنگ  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $0.15418 \text{ nm}$  با زاویه گانویومتر ۲۰ تا ۸۰ ثابت شد. جذب نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis در یک اسپکتروفوتومتر VARIO 2600 اندازه‌گیری شد. آنالیز طیف سنجی بازتاب نفوذی (DRS) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-Vis-52550) در ناحیه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر انجام شد. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکتروبی نشر میدانی (MIRA3TESCAN- XMU) آنالیز شد.

## ۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس اکسید روی سنتز شده با سوخت سیتریک اسید (CA) در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسید کننده ( $\phi$ ) نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در  $31.737^\circ$ ،  $34.420^\circ$ ،  $36.225^\circ$ ،  $47.515^\circ$ ،  $56.536^\circ$ ،  $62.836^\circ$ ،  $67.893^\circ$ ،  $69.015^\circ$  مربوط به صفحات  $(010)$ ،  $(002)$ ،  $(011)$ ،  $(012)$ ،  $(110)$ ،  $(013)$ ،  $(112)$ ،  $(021)$  با شماره کارت مقایسه و تک‌فاز ورتزایت هگزاگونال شناسایی گردید، که پایدارترین و رایج‌ترین شکل ZnO در شرایط محیطی است [۲۹].



جدول ۱- مقادیر اندازه بلورک، پارامتر شبکه و شکاف باند برای اکسید روی سنتز شده با CA

$E_g$ (eV)	C(Å)	a=b(Å)	$D_{XRD}$ (nm)	$\phi$
۳/۱۴	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۴۲	۰/۵
۳/۰۲	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۱۹	۱
۳/۰۴	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۲۱	۲
۳/۰۷	۵/۲۰۷۰	۳/۲۵۳۰	۳۵	۳

نتیجه ایجاد نانوذراتی با توزیع اندازه باریک شود. در واقع، هنگامی که حجم بالایی از گازها تولید می‌شوند، خوشه‌ها از هم می‌پاشند.

گازها خوشه‌های بزرگ را می‌شکنند و منافذی بین ذرات ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، حذف انرژی گرمایی توسط گازهای خروجی از سیستم مانع رشد ذرات می‌شود [۳۵]. همچنین همانطور که اشاره شد خواص فیزیکی شیمیایی محلول چون ویسکوزیته نیز بر مورفولوژی و اندازه ذرات تاثیرگذار است. با افزایش میزان سیتریک اسید ویسکوزیته محلول افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه سرعت نفوذ یون‌ها در محلول کاهش پیدا کرده و اندازه ذرات کاهش پیدا می‌کند [۳۶، ۳۷].

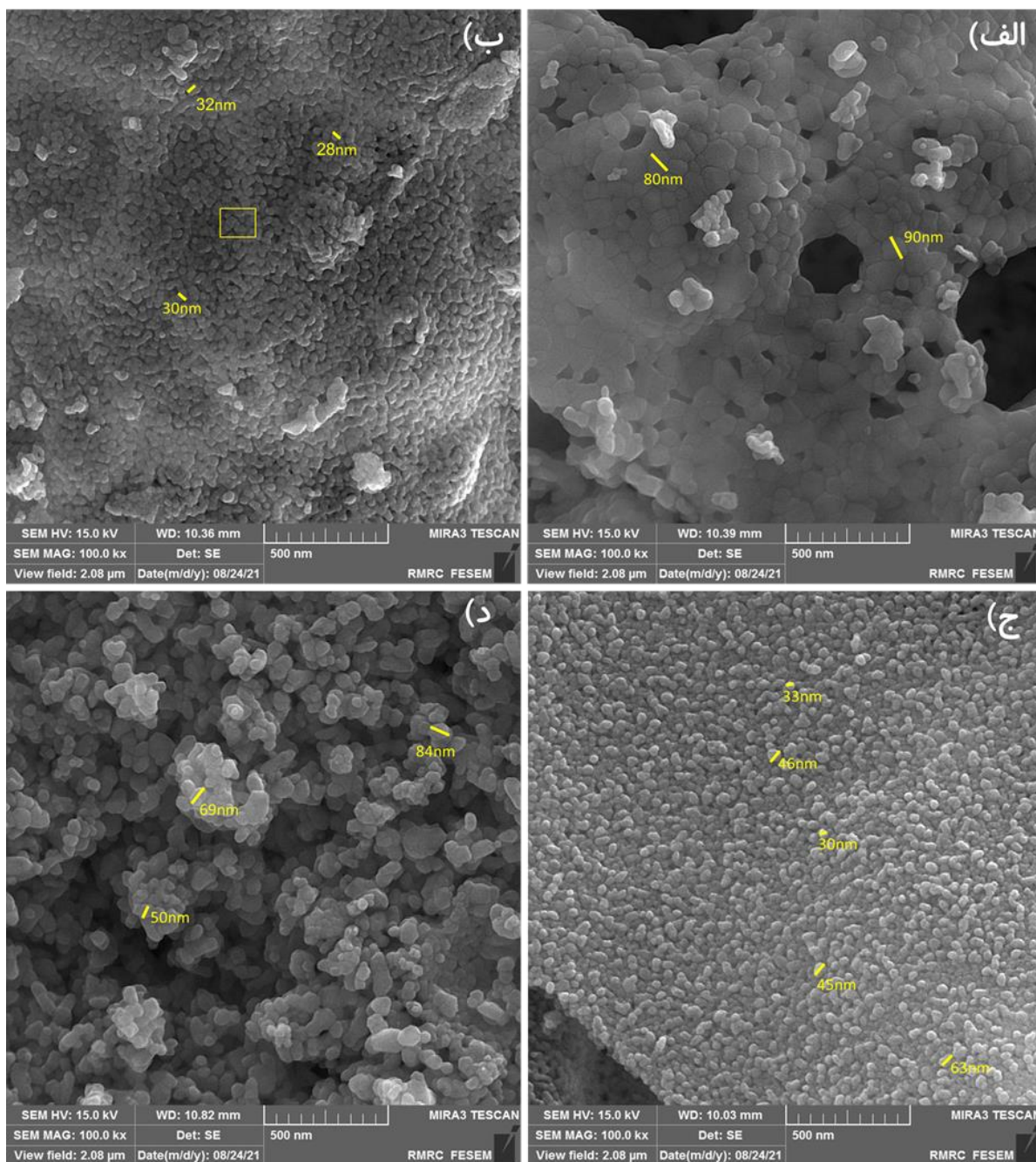
با افزایش میزان سوخت در نمونه  $\phi = 3$  شدت احتراق نیز کاهش پیدا می‌کند که می‌تواند منجر به کاهش سرعت سرد شدن ذرات پودری طی فرایند احتراق و در نتیجه افزایش اندازه ذرات محصول احتراق شود.

آنالیز EDX که در شکل ۳ نشان داده شده است و مربوط به آنالیز از ناحیه نمایش داده شده با مربع در نمونه با  $\phi = 1$  (شکل ۲-ب) است، حضور عناصر Zn و O را به ترتیب به میزان  $73/51 \text{ wt\%}$  و  $26/49 \text{ wt\%}$  نشان می‌دهد. همچنین عدم حضور ناخالصی در نمونه‌ی سنتز شده را تایید می‌کند [۳۸].

به منظور بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح نمونه‌های سنتز شده، آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. شکل ۲ تصاویر SEM نمونه‌های ZnO، با مقدار سوخت به اکسندۀ متفاوت با استفاده از روش احتراق محلولی را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که تخلخل با افزایش نسبت مولی افزایش می‌یابد.

پودرهای سنتز شده در  $\phi = 0/5$  عمدتاً از ذرات کروی آگلومره شده نامنظم ( $\sim 80 \text{ nm}$ ) تشکیل شده‌است، که با افزایش مقدار سوخت تا  $\phi = 1$  اندازه ذرات به  $40 \text{ nm}$  کاهش می‌یابد، که در مقایسه با نمونه‌های دیگر کم‌تر آگلومره شده‌اند. با این وجود پودرهای ZnO محترق شده در  $\phi > 1$  ذرات کروی بزرگ‌تر ( $\sim 65 \text{ nm}$ ) هستند [۳۱، ۳۳].

در سنتز احتراقی محلولی مورفولوژی شدیداً به مقدار گرما و حجم گازهای خروجی از سیستم حین فرایند احتراق به شدت وابسته است. مقدار گرما و حجم گازهای خروجی حین احتراق به وسیله نرخ احتراق و خواص فیزیکی شیمیایی محلول پیش سازه‌ها کنترل می‌شود. در  $\phi = 0/5$  به دلیل بالا بودن دمای آدیاباتیک رشد و تفجوشی ذرات مشاهده می‌شود [۲۰]. حجم بالایی گازهای خروجی عامل مهمی در ایجاد ساختارهای متخلخل است [۳۴]. با افزایش  $\phi$  در نمونه‌های ۱ و ۲ زمان کوتاه احتراق و آزادسازی حجم زیادی از گاز در زمان محدود می‌تواند منجر به سریع سرد شدن ذرات و در



شکل ۳- تصاویر FESEM پودرهای اکسید روی محترق شده با نسبت‌های مولی متفاوت (الف)  $\phi = 0.5$  (ب)  $\phi = 1$  (ج)  $\phi = 2$

(د)  $\phi = 3$

اکسند (φ) متفاوت، افزایش میزان جذب در  $400\text{ nm} < \lambda$  به دلیل لبه‌ی جذب ذاتی اکسید روی است [۳۹].

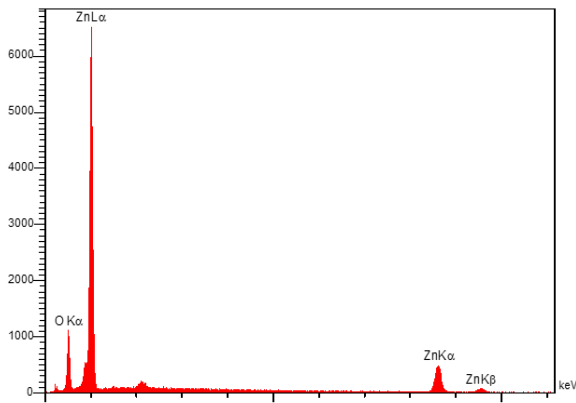
در تمامی طیف‌های بازتاب نفوذی فرابنفش- مرئی (DRS) نمونه‌های اکسید روی سنتز شده با نسبت‌های سوخت به





$$(4) \quad (\%) = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100$$

که  $C_i$  غلظت اولیه رنگدانه،  $C$  غلظت رنگدانه در زمان‌های مختلف تابش است.



شکل ۴- آنالیز EDX از ناحیه تعیین شده در شکل ۲-ب.

مدل لانگمویر- هینشلوود برای فوتوکاتالیست‌های ناهمگن به کار می‌رود و زمانی که غلظت مدل آلودگی پایین باشد، می‌تواند به صورت سینتیک مرتبه اول بیان شود [۴۳].

$$(5) \quad \ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = -kt$$

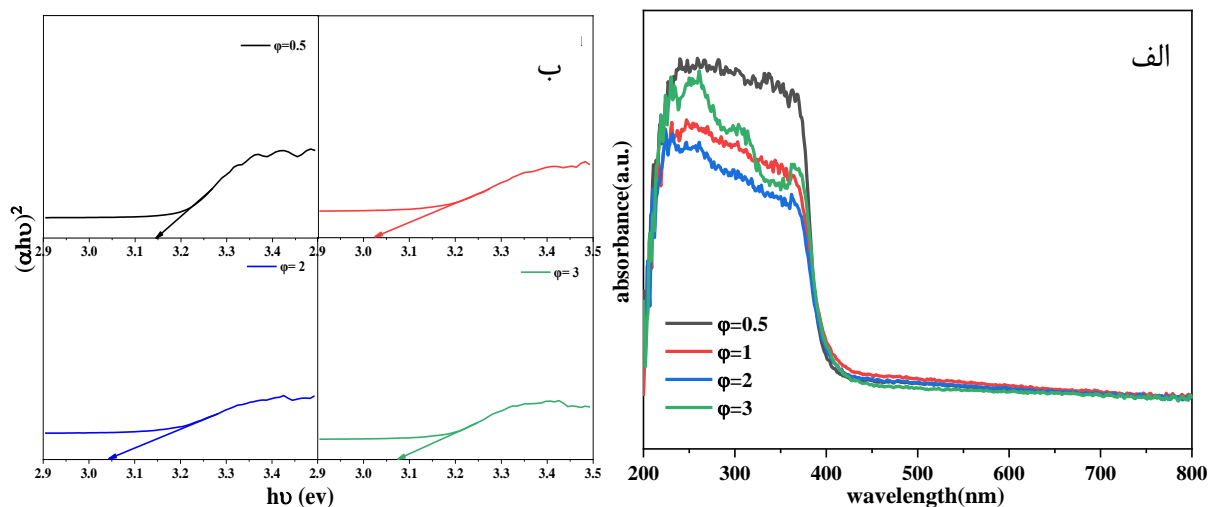
ثابت نرخ واکنش ( $k(\text{min}^{-1})$ ) از رابطه‌ی ۵ قابل محاسبه است. به طور کلی، فرآیند فوتوکاتالیستی براساس اکسایش و یا کاهش رنگدانه‌های آلی استوار است و تبدیل آن‌ها به  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CO}_2$  به وجود گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسید ( $\text{OH}^\cdot$ ) و آنیون سوپراکسید ( $\text{O}_2^-$ ) وابسته است. گونه‌های فعال به وسیله‌ی واکنش الکترون ( $e^-$ )ها و حفره ( $h^+$ )های تولید شده به وسیله‌ی تابش نور، با  $\text{OH}^-$  و  $\text{O}_2$  روی سطح کاتالیست تشکیل می‌شوند [۴۳، ۷]. شکل ۶ غلظت نسبی و سرعت واکنش رنگ MB در مقابل زمان تابش در حضور فوتوکاتالیست‌های ZnO در  $\text{pH} = 9$  را نشان می‌دهد.

محاسبه‌ی شکاف انرژی نوری ( $E_g$ ) مستقیم نمونه‌های اکسید روی سنتز شده، از معادله‌ی تاوک (رابطه‌ی ۳) و نمودار تاوک استفاده شده است [۴۰].

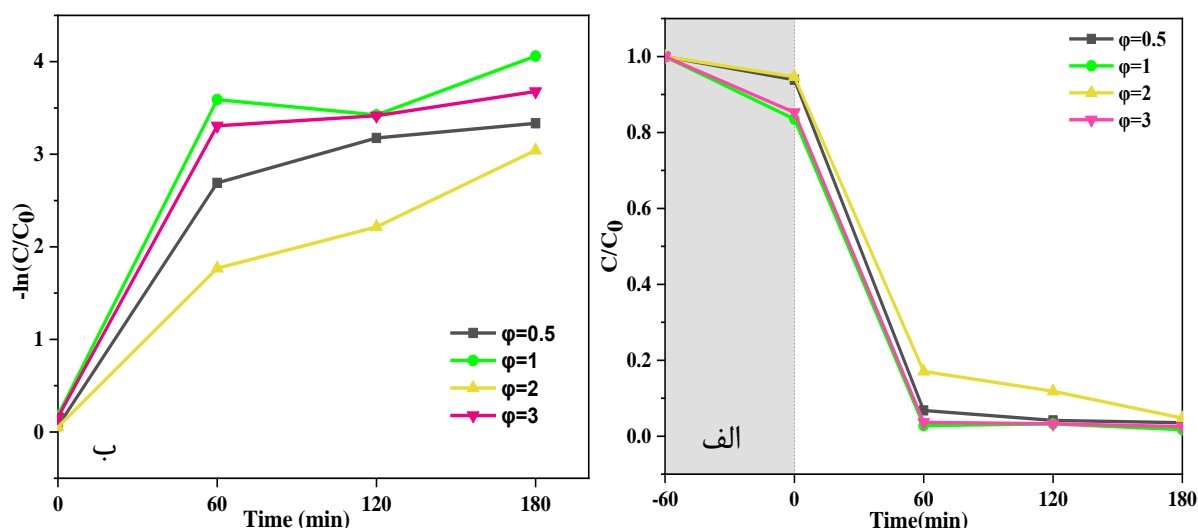
$$(3) \quad (ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

که در آن  $\alpha$  ضریب جذب،  $A$  ثابت ماده و  $h\nu$  انرژی با واحد الکترون ولت (eV) است. با برون‌یابی ناحیه‌ی شروع جذب روی محور طولی در نمودار تاوک، شکاف انرژی نوری محاسبه شده است. در شکل ۴ طیف بازتاب نفوذی نمونه‌های سنتز شده با CA نشان داده شده است. در جدول ۱ مقادیر شکاف انرژی محاسبه شده برای CA با نسبت سوخت به اکسنده متفاوت نشان داده شده است. با افزایش مقدار سوخت تا  $\phi = 1$  لبه‌ی جذب به سمت طول موج بالاتر شیفت پیدا کرده است و مقدار شکاف انرژی کاهش می‌یابد. شکاف انرژی تحت‌تاثیر اندازه ذره، بلورینگی، خلوص، تخلخل، شکل و غیره است. در نمونه‌های متخلخل قابلیت جذب نور به دلیل دام افتادن نور درون حفره‌ها بیشتر است. این امر باعث افزایش طول مسیر حرکت نور درون ماده و تولید جفت الکترون حفره می‌شود، که در نتیجه سبب افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود. علاوه بر این، شکاف انرژی نمونه‌های با سوخت کمتر به دلیل بلورینگی کمتر پایین‌تر است. عیوب با ایجاد زیرلایه‌هایی بین لایه‌های ظرفیت و هدایت، باعث کاهش شکاف انرژی می‌شوند [۴۱، ۴۲].

عملکرد فوتوکاتالیستی اکسید روی سنتز شده با سوخت سیتریک اسید و نسبت‌های مختلف سوخت به اکسنده، از طریق تخریب رنگدانه‌ی MB تحت نور فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۵). بازدهی تخریب با استفاده از رابطه‌ی ۴ محاسبه شده است.



شکل ۵- الف) طیف جذب (ب) نمودار  $(\alpha hu)^2$  بر حسب انرژی فوتون اکسید روی سنتز شده با نسبت‌های متفاوت



شکل ۶- الف) نمودار تخریب فتوکاتالیستی (ب) نمودار سرعت واکنش رنگدانه‌ی MB تحت نور فرابنفش اکسید روی سنتز شده در نسبت‌های سوخت به اکسنده متفاوت.

آن است. پودرهای سنتز شده با سطح ویژه بالاتر مولکول‌های آلی بیش تری را در خود جذب می‌کنند و مکان‌های فعال بیش تری برای تجزیه را دارا هستند.

بنابراین، فعالیت فتوکاتالیستی به خواص نوری مانند ضریب جذب نور، تعداد الکترون حفره تولید شده، ساختار باند، انرژی شکاف باند و غیره بستگی دارد. علاوه بر این، کارایی

پودرهای ZnO محترق شده ۰/۵، ۱، ۲، ۳ پس از هم‌زدن در تاریکی به مدت ۶۰ دقیقه رنگدانه MB را به ترتیب ۶٪، ۱۶٪، ۵٪ و ۱۴٪ جذب می‌کنند. کم‌ترین تجزیه نوری (۹۵٪) مربوط به ZnO آماده شده در  $\phi = 2$  است و برای  $\phi = 0.5$ ،  $\phi = 1$ ،  $\phi = 3$  به ۹۶٪، ۹۸٪ و ۹۷٪ افزایش می‌یابد [۳۳، ۴۴]. میزان بالای تجزیه برای  $\phi = 1$  به علت سطح ویژه بالاتر



- water quality in Ghana: Water costs and scope for advanced treatment. *Science of the Total Environment*, 2010. 408(11): p. 2378-2386.
- [3]. Organization, W.H., Principles for the Assessment of Risks to Human Health from Exposure to Chemicals-Environmental Health Criteria 210. 1999.
- [4]. Mateo-Sagasta, J., et al., Water pollution from agriculture: a global review. Executive summary. 2017.
- [5]. Hu, Y., et al., Spatial distribution and potential health risk of fluoride in drinking groundwater sources of Huaibei, Anhui Province. *Scientific Reports*, 2021. 11(1): p. 1-11.
- [6]. Duggal, V., et al., Risk assessment of metals from groundwater in northeast Rajasthan. *Journal of the Geological Society of India*, 2017. 90(1): p. 77-84.
- [7]. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. 81: p. 536-551.
- [8]. Lee, K.M., et al., Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 2016. 88: p. 428-448.
- [9]. Klingshirn, C.F., *Semiconductor optics*. 2012: Springer Science & Business Media.
- [10]. Flores, N.M., et al., Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures. *RSC advances*, 2014. 4(77): p. 41099-41110.
- [11]. Khaliullin, S.M., et al., Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel (glycine + citric acid). *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2019. 28(4): p. 226-232.
- [12]. Kitsomboonloha, R., et al., Selective growth of zinc oxide nanorods on inkjet printed seed patterns. *Journal of Crystal Growth*, 2009. 311(8): p. 2352-2358.
- [13]. Rai, P., W.-K. Kwak, and Y.-T. Yu, Solvothermal Synthesis of ZnO Nanostructures and Their Morphology-Dependent Gas-Sensing Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. 5(8): p. 3026-3032.
- [14]. Hasnidawani, J.N., et al., Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Procedia Chemistry*, 2016. 19: p. 211-216.
- [15]. Rosli, N.I.M., et al., Surfactant-free

فوتوکاتالیستی به ظرفیت جذب رنگ‌های مولکولی بر روی سطح کاتالیست، خواص فیزیکوشیمیایی سطح ذره، لیگاند‌های سطحی، مناطق سطحی خاص و غیره مربوط می‌شود [۳۳، ۴۵]. جدول ۲ بازده تجزیه و ثابت نرخ واکنش را نمایش داده است.

جدول ۲- مقادیر ثابت نرخ واکنش و درصد تخریب اکسید روی پس از ۱۸۰ دقیقه زمان تابش

تخریب (%)	K (min <sup>-1</sup> )	φ
۹۶	۰,۰۰۷±۰,۰۱۷	۰/۵
۹۸	۰,۰۰۹±۰,۰۱۹	۱
۹۵	۰,۰۰۳±۰,۰۱۶	۲
۹۷	۰,۰۰۸±۰,۰۱۷	۳

#### ۴- نتیجه‌گیری

در سنتز احتراق محلولی مورفولوژی شدیداً به مقدار گرما و گاز آزاد شده در حین واکنش وابسته است، به طوری که تخلخل با افزایش نسبت مولی افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار سوخت ( $\phi = 1$ ) اندازه کریستالیت اکسید روی با افزایش خروج گازها و تولید نانوذرات کوچک‌تر کاهش می‌یابد و سپس در ( $\phi > 1$ ) به دلیل نرخ احتراق آهسته و یا دمای زیاد شعله افزایش می‌یابد. میزان بالای تجزیه فوتوکاتالیستی ZnO (۹۸٪) برای  $\phi = 1$  تحت تابش نور فرابنفش در ۱۸۰ دقیقه زمان تابش به علت سطح ویژه بالاتر آن است. پودرهای سنتز شده با سطح ویژه بالاتر مولکول‌های آلی بیش‌تری را جذب می‌کنند و مکان‌های فعال بیش‌تری برای تجزیه را دارا هستند.

#### مراجع

- [1]. WHO, G., Human exposure assessment. 2000.
- [2]. Rossiter, H.M., et al., Chemical drinking



- combustion route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011. 72(4): p. 290-293.
- [27]. Vahdat Vasei, H., Masoudpanah, S.M., Kamrani Pouya, V., Photocatalytic activity of solution combustion synthesized ZnO powders by using a mixture of DTAB and citric acid fuels, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 151, 109895.
- [28]. Bai, D.S., V.R. Kumar, and R.P. Suvarna, Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by solution combustion method: DC Conductivity studies. *Indian J. Adv. Chem. Sci*, 2017. 5(3): p. 137-141.
- [29]. Yu, W., D. Xu, and T. Peng, Enhanced photocatalytic activity of  $gC_3N_4$  for selective  $CO_2$  reduction to  $CH_3OH$  via facile coupling of ZnO: a direct Z-scheme mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. 3(39): p. 19936-19947.
- [30]. Pourgolmohammad, B., S. Masoudpanah, and M. Aboutalebi, Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted  $CoFe_2O_4$  nanoparticles. *Ceramics International*, 2017. 43(11): p. 8262-8268.
- [31]. Naveen, C., M. Dinesha, and H. Jayanna, Effect of fuel to oxidant molar ratio on structural and DC electrical conductivity of ZnO nanoparticles prepared by simple solution combustion method. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013. 29(10): p. 898-902.
- [32]. Naderi, P., S. Masoudpanah, and S. Alamolhoda, Magnetic properties of  $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  nanoparticles synthesized by solution combustion method. *Applied Physics A*, 2017. 123(11): p. 1-8.
- [33]. Bolaghi, Z.K., M. Hasheminasari, and S. Masoudpanah, Solution combustion synthesis of ZnO powders using mixture of fuels in closed system. *Ceramics International*, 2018. 44(11): p. 12684-12690.
- [34]. Manukyan, K.V., et al., Ultrasmall  $\alpha-Fe_2O_3$  superparamagnetic nanoparticles with high magnetization prepared by template-assisted combustion process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(29): p. 16264-16271.
- [35]. Javadi, S., S. Masoudpanah, and A. Zakeri, Conventional versus microwave combustion synthesis of  $CoFe_2O_4$  nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016. 79(1): p. 176-183.
- [36]. modelling of the thermophysical properties of precipitation synthesis, growth mechanism and photocatalytic studies of ZnO nanostructures. *Materials Letters*, 2015. 160: p. 259-262.
- [16]. Baskoutas, S., et al., Preparation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of zinc alginate. *Thin Solid Films*, 2007. 515(24): p. 8461-8464.
- [17]. Shi, Y., et al., Solid-State Synthesis of ZnO Nanostructures for Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiencies up to 6.46%. *Advanced Materials*, 2013. 25(32): p. 4413-4419.
- [18]. Vasei, H.V., et al., Photocatalytic properties of solution combustion synthesized ZnO powders using mixture of CTAB and glycine and citric acid fuels. *Advanced Powder Technology*, 2019. 30(2): p. 284-291.
- [19]. Wen, W. and J.-M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability. *RSC Advances*, 2014. 4(101): p. 58090-58100.
- [20]. Varma, A., et al., Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical reviews*, 2016. 116(23): p. 14493-14586.
- [21]. Rajeshwar, K. and N.R. De Tacconi, Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. *Chemical Society Reviews*, 2009. 38(7): p. 1984-1998.
- [22]. Li, F.-t., et al., Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. *Nanoscale*, 2015. 7(42): p. 17590-17610.
- [23]. Deganello, F. and A.K. Tyagi, Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2018. 64(2): p. 23-61.
- [24]. Bolaghi, Z.K., S. Masoudpanah, and M. Hasheminasari, Photocatalytic properties of ZnO powders synthesized by conventional and microwave-assisted solution combustion method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018. 86(3): p. 711-718.
- [25]. Riahi-Noori, N., et al., Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2008. 9(3): p. 246-249.
- [26]. Kumar, V., et al., Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline zinc oxide prepared by a citric acid-based



- citric acid aqueous solutions density and viscosity, A. I. Simion, C. G. Grigoraş, L. G. Gavrilă, *Annals. Food Science and Technology* 2014, 15(1): p. 193-202.
- [37]. P. Ahmadi, S. Alamolhoda, S. M. Mirkazemi, Phase Formation, Microstructure and Magnetic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method Using Different Solvents, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017. 13 (3), p. 195-201
- [38]. Prabhu, S., et al., Facile construction of djembe-like ZnO and its composite with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a visible-light-driven heterojunction photocatalyst for the degradation of organic dyes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020. 106: p. 104754.
- [39]. Zheng, W., et al., PEG induced tunable morphology and band gap of ZnO. *Materials Letters*, 2017. 201: p. 85-88.
- [40]. Tripathy, N., et al., Mesoporous ZnO nanoclusters as an ultra-active photocatalyst. *Ceramics International*, 2016. 42(8): p. 9519-9526.
- [41]. Suwanboon, S., et al., Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by precipitation and hydrothermal methods. *Ceramics International*, 2014. 40(1): p. 975-983.
- [42]. Verma, D., A. Kole, and P. Kumbhakar, Red shift of the band-edge photoluminescence emission and effects of annealing and capping agent on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 625: p. 122-130.
- [43]. Nagaraju, G., et al., Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles: synthesis via solution combustion method. *Materials Today: Proceedings*, 2017. 4(11): p. 11700-11705.
- [44]. Vasei, H.V., S. Masoudpanah, and M. Habibollahzadeh, Different morphologies of ZnO via solution combustion synthesis: The role of fuel. *Materials Research Bulletin*, 2020. 125: p. 110784.
- [45]. Srivastava, V.C., Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(50): p. 17790-17799.

## **Photocatalytic Performance of Zinc Oxide Particles Prepared by Solution Combustion Route**

Sh. Poorali<sup>1</sup>, S. M. Masoudpanah<sup>1</sup>, S. Alamolhoda<sup>1\*</sup>, R. Amrollahi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Physics, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran 16846-13114, Iran

\* alamolhoda@iust.ac.ir

**Abstract:** In this research zinc oxide particles prepared by solution combustion synthesis using zinc nitrate as oxidant and citric acid as fuel. The effect of citric acid to oxidant ratio (0.5, 1, 2 and 3) on phase formation, microstructure, optical properties and photocatalytic performance of the powders were studied using XRD, SEM and DRS techniques. Single phase ZnO particles by wurtzite structure was formed in all samples with nearly spherical morphology. Low band gap energy of the samples prepared by fuel to oxidant ratio of 1 might be due to its low crystallinity. The highest absorption efficiency (16%) and photodegradation of methylene blue in this sample (98%) during 180 min under UV-irradiation could be due to its high specific surface area.

**Keywords:** Zinc oxide, Solution Combustion Synthesis, Wurtzite Structure, Photocatalytic Performance.

## ساخت بدنه‌های متخلخل ژئولیتی به روش ریخته‌گری ژلی و تحلیل ویژگی‌های آن با روش سطح پاسخ به منظور حذف متیلن بلو از محلول آبی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نیلوفر کریمی دهنوی<sup>۱</sup>، حسین سرپولکی<sup>۲\*</sup>، سید امیر غفاری<sup>۳</sup>، احمد کیوانی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت

<sup>۲</sup> استاد دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۳</sup> استادیار دانشگاه علم و صنعت

<sup>۴</sup> دانشیار دانشگاه شهرکرد

\* hsarpoolaky@iust.ac.ir

### چکیده:

بدنه‌های متخلخل ژئولیتی با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) با کمک نرم‌افزار Design Expert 7.0 و به روش ریخته‌گری ژلی با عامل ژلی شدن آگار تولید شدند. جهت پایداریسازی دوغاب، از تری‌پلی‌فسفات به عنوان پراکنده‌ساز و دودسیل سولفات سدیم به عنوان سورفکتانت استفاده شد. نمونه‌ها ۱ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شد. درصد وزنی آگار و ژئولیت به عنوان متغیرهای مستقل و استحکام فشاری، درصد تخلخل و چگالی به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شدند و رابطه‌های ریاضی حاکم بر این متغیرها توسط نرم‌افزار استخراج شد. نتیجه‌ها نشان داد که استحکام با افزایش میزان ژئولیت و نیز کاهش سهم آگار در بدنه‌ها، افزایش و درصد تخلخل و چگالی کاهش می‌یابند. در ادامه بهینه‌سازی فرایند انجام شد و ۱ درصد وزنی آگار و ۴۰ درصد وزنی ژئولیت برای داشتن بهینه مقدار استحکام فشاری و درصد تخلخل توسط نرم‌افزار معرفی شد. بدنه‌های متخلخل ژئولیتی با ترکیب بهینه دارای ۵۴/۴ درصد تخلخل، چگالی  $0.9 \text{ g/cm}^3$  و استحکام فشاری  $6/67 \text{ MPa}$  ساخته و مشاهده شد که بین مقدارهای پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار و مقدارهای اندازه‌گیری شده تفاوت اندکی وجود دارد. با افزایش زمان هم‌زدن دوغاب از ۱/۵ دقیقه به ۳ دقیقه، بدنه متخلخل ژئولیتی دارای ۶۷ درصد تخلخل، چگالی  $0.69 \text{ g/cm}^3$  و استحکام فشاری  $5/3 \text{ MPa}$  ساخته شد. به منظور بررسی تغییرات فازی و ریزساختاری از آنالیزهای XRD و SEM استفاده شده و از محاسبه میانگین اندازه تخلخل‌ها نیز که به وسیله نرم‌افزار ImageJ انجام گرفت، مشاهده شد میانگین اندازه تخلخل‌ها با افزایش زمان هم‌زدن دوغاب افزایش می‌یابد. بیش‌ترین درصد جذب آلاینده متیلن بلو در غلظت  $4 \text{ ppm}$  و پس از گذشت ۷۲ ساعت، ۹۸/۹۴ درصد به دست آمد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۹ دی ۱۴۰۰

پذیرش: ۲۲ خرداد ۱۴۰۱

صفحه ۴۴ تا صفحه ۵۷

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

آگار، ژئولیت، روش سطح پاسخ، ریخته‌گری ژلی، متیلن بلو.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.30.3

کد DOR:

و قلیایی خاکی به ویژه سدیم، کلسیم، منیزیم، استرانسیم و

باریم هستند که شبکه‌های سه‌بعدی متشکل از چهاروجهی

۱- مقدمه  
ژئولیت‌ها، آلومینا سیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزات قلیایی



یک مونومر اصلی و ان-ان متیلن بیس آکریل آمید<sup>۲</sup> به عنوان یک اتصال دهنده عرضی<sup>۳</sup> مورد استفاده قرار گرفت. بسپارش درجا<sup>۴</sup> این پلیمر منجر به تشکیل ژلی سه بعدی می شود که ذرات سرامیکی را به دام می اندازد [۵]. استفاده از آکریل آمید با توجه به سمیت آن به تدریج رو به کاهش است و تحقیقات جهت یافتن ماده ای غیرسمی یا کم سمی برای انواع مواد سرامیکی جهت کاهش خطرات عملیاتی و آلودگی محیط زیست گزارش شده است. بنابراین بسیاری از مونومرهای سنتزی، همچنین بسیاری از بیوپلیمرها و پلیمرهای طبیعی شامل پروتئین های حلقوی<sup>۵</sup> مانند آلبومین<sup>۶</sup>، آلبومین (به عنوان مثال سفیده تخم مرغ)، آگار<sup>۷</sup> و آگارز<sup>۸</sup>، ژلاتین<sup>۹</sup>، کاراگینان<sup>۱۰</sup>، کیتوزان<sup>۱۱</sup> و آلژینات سدیم<sup>۱۲</sup> پیشنهاد شده و مورد آزمایش قرار گرفته اند [۶]. آگار از ترکیب دو پلی ساکارید با نام های آگارز و آگاروپکتین<sup>۱۳</sup> تشکیل شده که تقریباً ۷۰ درصد آن را آگارز تشکیل می دهد و آگارز یک پلیمر خطی است که از واحدهای تکرار شونده آگاروبیوز<sup>۱۴</sup> تشکیل شده است. از آگارز برای ساخت بدنه های آلومینایی و زیرکونیایی استفاده می شود. البته از محدودیت های آگارز کنترل سخت رفتار جریانمایی در دماهای بالا و قیمت بالا می باشد [۷]. از آگار و آگارز برای ریخته گری ژلی، کوردیریت متخلخل،  $\text{Si}_3\text{N}_4$  و  $\text{BaTiO}_3$  نیز استفاده شده است این دو پلی ساکارید دارای زنجیره یکسان (واحدهای تکرار شونده دی

های  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  و  $(\text{AlO}_4)^{4-}$  دارند و اتم اتصال دهنده آن ها اکسیژن می باشد و هر چهار ضلعی  $(\text{AlO}_4)^{4-}$  در شبکه بلوری ژئولیت یک بار منفی القاء می کند که با کاتیون هایی که در خارج از شبکه بلور ژئولیت می باشند خنثی می شود. ژئولیت ها در صنعت به عنوان تبادل کننده یون، جاذب و کاتالیزر به کار می رود [۱]. با توجه به ویژگی و کاربردهای ژئولیت، استفاده به صورت پودری با اندازه ذرات به طور متوسط کم تر از چند میکرومتر به علت پایین بودن چگالی پودر و در نتیجه ایجاد غبار، مشکلات حمل و نقل و رفتارهای متفاوت در سیالات به هنگام استفاده از پودر مشکلاتی را در استفاده عملی با هدف جذب و جداسازی و یا فرایندهای کاتالیزوری ایجاد می کند. بنابراین به منظور استفاده از ژئولیت در فرایندهای صنعتی، باید آن را به شکل هایی درآورد که علاوه بر خواص فیزیکی مناسب استحکام کافی داشته باشد [۲]. انتخاب یک روش شکل دهی مناسب با کم ترین انحراف از هدف اصلی امری ضروری است. ریخته گری ژلی که بر اساس معلق نگه داشتن ذرات سرامیکی توسط پلیمری شدن درجا مونومرها می باشد، نه تنها امکان آماده سازی اجزای سرامیکی پیچیده و متراکم با یکنواختی زیاد را می دهد، بلکه می توان به وسیله آن، سرامیک های متخلخل با حفرات یکنواخت و حتی سلسله مراتبی را پس از خروج مواد آلی از سیستم ساخت [۳، ۴]. اولین سیستم ریخته گری ژلی بر اساس آکریل آمید<sup>۱</sup> به عنوان

<sup>۸</sup> Agarose<sup>۹</sup> Gelatin<sup>۱۰</sup> Carrageenan<sup>۱۱</sup> Chitosan<sup>۱۲</sup> Sodium alginate<sup>۱۳</sup> Agaropectin<sup>۱۴</sup> Agarobiose<sup>۱</sup> Acrylamide (AM)<sup>۲</sup> N,N-Methylenebis (acrylamide) (MBAM)<sup>۳</sup> Cross-linker<sup>۴</sup> In situ polymerization<sup>۵</sup> Globular protein<sup>۶</sup> Albumin<sup>۷</sup> Agar





اهداف ذکر شده را برآورده می‌سازد، طراحی آزمایش<sup>۱</sup> نام دارد که عبارتست از ایجاد تغییرات هدفمند در ورودی‌ها یا مشخصه‌های یک فرآیند به منظور مشاهده و آزمودن تغییرات حاصل در خروجی‌ها یا نتایج. در واقع یک فرآیند از ترکیب ماشین‌ها، مواد، روش‌ها، انسان، محیط و اندازه‌گیری‌های مربوطه تشکیل شده که در نهایت منجر به تولید یک محصول یا خدمت می‌گردد [۸]. در این پژوهش از ترکیب آگار و زئولیت برای ساخت بدنه‌های متخلخل زئولیتی استفاده شده است. طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ<sup>۲</sup> و با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7.0 انجام پذیرفت و رابطه‌های ریاضی حاکم بین متغیرهای مستقل ارایه شد. چگونگی تأثیر دو پارامتر مستقل بر روی متغیرهای وابسته به صورت گرافیکی بررسی شد و درصد بهینه این دو متغیر معرفی شد. همچنین ویژگی‌های فازی و ساختاری بدنه بهینه ساخته شده کاملاً بررسی شد. درصد وزنی آگار و زئولیت به عنوان متغیرهای مستقل و درصد تخلخل، استحکام فشاری و چگالی بدنه‌ها به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شده‌اند.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق جهت آماده‌سازی دوغاب از آب مقطر و پودر زئولیت طبیعی (کلینوپتلولیت استخراج شده از معادن سمنان) با اندازه‌ی بین  $10-6 \mu\text{m}$  پراکنده‌ساز مصرفی تری‌پلی‌فسفات با فرمول شیمیایی  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ، عامل ژل‌کننده مصرفی جهت ریخته‌گری ژلی آگار استفاده شد. همچنین از محلول ۳ درصد دودسیل سولفات سدیم (SDS) با فرمول شیمیایی  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  نیز

ساکارید به نام آگاروبیوز) می‌باشند. در دماهای بالاتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد، آگارز به صورت کوپل‌های (مارپیچ) تصادفی شکل می‌گردد که در هنگام سرد شدن از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی منجر به تشکیل ژل مستحکم می‌گردد. محلول آگار دارای هسیترزیس قابل توجهی به دلیل تغییرات برگشت پذیر با حرارت برای تشکیل ژل در هنگام سرد شدن به زیر ۴۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد بوده و برای ذوب شدن نیاز به حرارت دهی تا حدود  $95-85^\circ\text{C}$  دارد. ترکیب دوغاب سرامیکی (بار جامد و غلظت عامل ژل کننده) بر اساس دو عامل مهم استحکام قطعه خام و گرانشی دوغاب تعیین می‌گردد. هنگامی که بار جامد و غلظت آگارز بالا باشد، گرانشی به حدی می‌رسد که خروج از قالب و ریخته‌گری دشوار می‌شود. با کاهش بار جامد و غلظت آگار، استحکام خام بدنه به حدی می‌رسد که به دلیل عدم توانایی تحمل تنش‌های ناشی از وزن خود، دچار تغییر شکل می‌شود. بنابراین، انتخاب ترکیب مناسب در محدوده این دو عامل برای ساخت بدنه‌هایی با استحکام مناسب و حداقل عیب ضروری است [۶، ۷]. انجام آزمایش همواره متضمن هزینه و زمان است. از این رو انجام آزمایش‌های مؤثر که با صرف حداقل هزینه و زمان، بیش‌ترین اطلاعات را به دست بدهد هدف هر مهندس یا محقق است و این هزینه و زمان هنگامی که تعداد عوامل افزایش پیدا کند به صورت صعودی افزایش پیدا می‌کند. بنابراین به روشی نیاز است که در آن بتوان با صرف حداقل هزینه و زمان، به بیش‌ترین اطلاعات در مورد فرآیند دست پیدا کرد، نتیجه‌گیری‌های منطقی ارائه کرد و مدارک مستند در خصوص فرآیند بدست آورد. روشی که به بهترین شکل

<sup>۲</sup> Response Surface Methodology (RSM)

<sup>۱</sup> Design of Experiments (DOE)



به عنوان سورفکتانت استفاده شد.

## ۲-۲- طراحی آزمایش

به منظور ساخت نمونه‌ها طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ و با کمک نرم‌افزار Design Expert 7.0 انجام پذیرفت. بدین منظور از جعبه طراحی ترکیب مرکزی و انتخاب سه سطح از متغیرهای مستقل، استفاده شد. متغیرهای مستقل انتخاب شده نسبت وزنی آگار (A) و درصد زئولیت (B) بودند. با توجه به آزمایش‌های اولیه مقادیر این دو متغیر مستقل مطابق جدول ۱ در نظر گرفته شد. مقادیر آنها در نرم‌افزار وارد شدند.

جدول ۱- متغیرها و مقادیر آنها

سطح تغییر	درصد وزنی زئولیت	درصد وزنی آگار
-۱	۳۵	۰/۱۳
۰	۴۲/۵	۰/۵۶۵
+۱	۵۰	۱

همچنین استحکام فشاری، درصد تخلخل، چگالی به عنوان متغیرهای وابسته در نظر گرفته شدند. جدول ۲ که شامل مقادیرهای گوناگون متغیرهای مستقل است توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد و نمونه‌ها بر این اساس ساخته شدند. و پس از اندازه‌گیری متغیرهای وابسته در نرم‌افزار وارد شدند.

## ۲-۳- آماده‌سازی دوغاب و ساخت بدنه

برای آماده‌سازی بدنه زئولیتی، توزین مواد اولیه مصرفی توسط یک ترازوی دو رقمی (CP4202 S, Sartorius) انجام شد. در ابتدا با اندازه‌گیری رفتار ته‌نشینی دوغاب زئولیتی بعد از ۲۴ ساعت با درصد وزنی مختلف تری‌پلی‌فسفات (نسبت به زئولیت مصرفی)، ۱ درصد وزنی تری‌پلی‌فسفات در آب حل شد. سپس پودر زئولیت با درصد وزنی کلی مختلف به آن اضافه شد و تا رسیدن به یک دوغاب همگن به وسیله هم‌زن

جدول ۲- آزمایش طراحی شده به وسیله نرم‌افزار

ردیف	درصد وزنی آگار	درصد وزنی زئولیت	درصد تخلخل	استحکام	دانسیته
۱	۰/۵۶۵	۴۲/۵	۵۵	۹	۱/۱
۲	۰/۵۶۵	۳۵	۵۲	۵	۰/۷۸
۳	۱	۵۰	۳۵	۱۸	۱/۲
۴	۰/۵۶۵	۴۲/۵	۵۲	۹	۱/۰۵
۵	۰/۱۳	۴۲/۵	۳۴	۱۰	۱/۱
۶	۰/۱۳	۳۵	۳۷	۵/۵	۰/۹۵
۷	۰/۵۶۵	۴۲/۵	۵۳/۸	۸	۱/۰۷
۸	۰/۵۶۵	۴۲/۵	۵۲/۹	۹	۱/۰۷
۹	۱	۳۵	۶۰	۴	۰/۷
۱۰	۰/۱۳	۵۰	۲۳	۲۰	۱/۴
۱۱	۱	۴۲/۵	۵۴	۷	۰/۹۷
۱۲	۰/۵۶۵	۴۲/۵	۵۲/۵	۹	۱/۱۲
۱۳	۰/۵۶۵	۵۰	۳۲	۱۷	۱/۳



پس از ساخت نمونه‌های اولیه (۱۳ عدد) با توجه به مقدارهای پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار برای درصد وزنی آگار و نیز درصد وزنی زئولیت، مقدارهای چگالی، استحکام فشاری و درصد تخلخل نمونه‌ها اندازه‌گیری و وارد نرم‌افزار شدند. نمونه‌ها ساخته شدند. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است و اثر درصد وزنی آگار و نیز درصد وزنی زئولیت بر روی استحکام فشاری، درصد تخلخل و چگالی بررسی شد. پس از وارد نمودن داده‌های مربوط به نمونه‌ها، نرم‌افزار رابطه‌های ریاضی را برای وابستگی استحکام فشاری، درصد تخلخل و دانسیته به درصد وزنی آگار (A) و درصد زئولیت (B) ارائه نمود (جدول ۳). برای ساخت بدنه‌های بهینه برای برخی از ویژگی‌ها محدودیت‌هایی در نظر گرفته شد به این صورت که درصد تخلخل و استحکام در نرم‌افزار بیشینه و مقدار دانسیته کمینه مقدار انتخاب شد؛ تا بدنه‌ها تولید شده بیش‌ترین کارایی را داشته باشند. سپس بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار صورت پذیرفت و شرایط تولید بدنه بهینه را اعلام نمود (جدول ۴). با توجه به مقدارهای معرفی شده توسط نرم‌افزار برای درصد وزنی آگار (۱) و نیز درصد وزنی زئولیت (۴۰) بدنه‌های بهینه ساخته شدند و آزمایش‌های تکمیلی از جمله آزمون فشار، چگالی و تخلخل، SEM، XRD بر روی آن‌ها انجام پذیرفت. همچنین به منظور بررسی اثر زمان هم‌زدن دوغاب بر روی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها، دوغاب با هم‌زن مکانیکی (Ss3, Italy) به مدت ۱/۵ دقیقه و ۳ دقیقه هم‌گن شد و مقادیر تخلخل و چگالی و استحکام آن‌ها بررسی شد.

### ۳- بحث و نتایج

به منظور بررسی قابل پذیرش بودن تأثیر پارامترهای انتخاب شده بر روی ویژگی نمونه‌ها مقادیر P-value بررسی شد.

مغناطیسی (MR hei-Standard) با دور هم‌زن ۳۰۰ rpm هم‌زدن ادامه پیدا کرد. دوغاب هم‌گن به دمای ۶۰ درجه رسانده شد. پس از آن مقادیر مختلف (برحسب درصد وزنی زئولیت مصرفی) از محلول ۵ درصد وزنی آگار (آگار به مدت یک ساعت و در دما ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آب حل شده است) به دوغاب مورد نظر اضافه شده و به وسیله هم‌زن مغناطیسی (MR hei-Standard) با دور هم‌زن ۳۰۰ rpm هم‌گن می‌شود. پس از اختلاط کامل در دوغاب، ۱ درصد وزنی سدیم دودسیل سولفات به عنوان سورفکتانت و به منظور حبس کردن حباب‌های هوا و ایجاد تخلخل اضافه در نمونه‌ها، به دوغاب گرم اضافه شد و با هم‌زن مکانیکی (Ss3, Italy) به مدت ۱/۵ دقیقه هم‌گن شد. سپس دوغاب درون قالب‌های پلی‌اتیلنی با قطر ۱/۵ و ارتفاع ۳ cm ریخته شد. بعد از ۱۰ دقیقه، نمونه‌ها کاملاً حالت ژلی به خود گرفته و به راحتی امکان جداسازی از قالب فراهم شد.

پس از خارج کردن نمونه‌ها از قالب به مدت ۴۸ ساعت در هوای آزاد خشک شدند. بعد از خشک شدن، بدنه‌های خام زئولیتی در کوره محفظه‌ای (AZAR Furnaces Co, F10L 1720, Iran) در دمای ۸۰۰°C پخت شدند و چرخه پخت بدین صورت تنظیم شد:

- افزایش دما از دمای محیط تا دمای ۶۰۰°C با سرعت ۵°C/min و نگهداری در دمای ۶۰۰°C به مدت ۶۰ دقیقه به منظور حذف چسب‌های آلی
- افزایش دما از ۶۰۰°C تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰°C/min و باقی ماندن به مدت ۱ ساعت در دما ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و سرمایش با سرعت طبیعی کوره تا دمای محیط



جدول ۳- رابطه‌های ریاضی به دست آمده بین متغیرهای مستقل و وابسته انتخاب شده

P-value	رابطه ریاضی استخراج شده	کمیت	ردیف
<0.0001	$-202.79257+94.80672A+11.78031B-0.842912AB-33.54882A^2-0.148414B^2$	درصد تخلخل	۱
<0.0001	$-2.45388+14.15064A-0.268046B-0.459770AB-2.35079A^2+0.018759B^2$	استحکام	۲
<0.0001	$-0.200470-0.222222A+0.032627B$	چگالی	۳

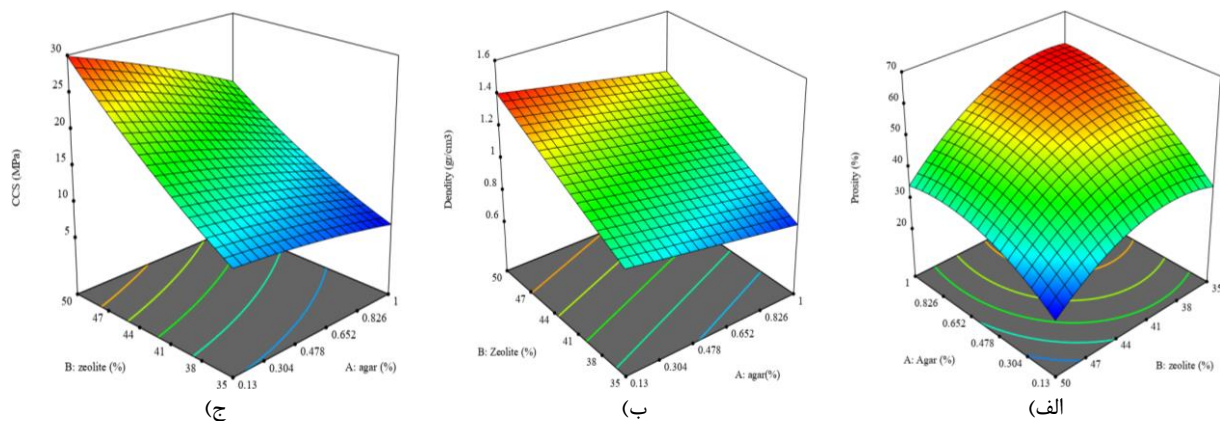
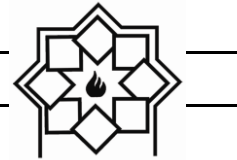
جدول ۴- مقدارهای بهینه متغیرهای مستقل معرفی شده توسط نرم‌افزار و مقادیر پیش‌بینی شده برای متغیرهای وابسته

ردیف	درصد آگار	درصد زئولیت	درصد تخلخل	استحکام	دانسیته
۱	۱	۴۰	۵۸	۶	۰/۸۹

(نتیجه‌ها تنها برای خود مدل در جدول ۳ ارایه شده است). هر چه مقدارهای  $R^2$  Pred- $R^2$  و  $Adj-R^2$  به یک نزدیک‌تر باشد نشان‌دهنده مناسب بودن مدل انتخاب شده است [۹]، مقدارهای  $R^2$ ،  $Adj-R^2$  و  $Pred-R^2$  برای استحکام نمونه‌ها به ترتیب عبارتند از: ۰/۹۸۷۳، ۰/۹۹۲۶، ۰/۹۸۳۴ و برای تخلخل نمونه‌ها به ترتیب عبارتند از: ۰/۹۶۵۹، ۰/۹۸۰۱، ۰/۸۷۸۲ که نشان‌دهنده مناسب بودن مدل درجه دوم برای پیش‌بینی چگونگی وابستگی استحکام فشاری و درصد تخلخل با درصد وزنی آگار و درصد وزنی زئولیت است. با توجه به داده‌های بالا می‌توان نتیجه گرفت مدل مرتبه دوم معرفی شده توسط روش سطح پاسخ به خوبی می‌تواند رفتار استحکام فشاری و درصد تخلخل نمونه‌ها را در گستره وسیعی از متغیرهای مستقل انتخاب شده پیش‌بینی نماید. مقدارهای  $R^2$ ،  $Adj-R^2$  و  $Pred-R^2$  برای چگالی نمونه‌ها نیز به ترتیب ۰/۹۶۶۹، ۰/۹۷۲۴ و ۰/۹۵۳۶ محاسبه شده است و مدل مرتبه اول معرفی شده است.

در شکل ۱ نمایش داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در همه مقدارهای زئولیت، با افزایش درصد وزنی آگار استحکام فشاری کاهش یافته است. بیش‌ترین میزان استحکام فشاری مربوط به حضور حدود ۰/۱۳ درصد وزنی آگار در بدنه متشکل از ۵۰ درصد وزنی زئولیت است. افزودن آگار باعث افزایش تخلخل بدنه‌ها شده است به طوری که درصد تخلخل از حدود ۳۴ درصد در بدنه با ۰/۱۳ درصد آگار به حدود ۵۴ درصد در بدنه با ۱ درصد آگار و حاوی ۴۲/۵ درصد زئولیت افزایش یافته است. با افزایش مقدار آگار گرانروی دوغاب نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر این، سرعت و زمان ژل شدن که یک عامل مهم در سیستم‌های کلوئیدی است را تحت تاثیر می‌گذارد. به گونه‌ای که سرعت بالای ژل شدن باعث مشکلات ریخته‌گری می‌شود و کم بودن مقدار ژل باعث رسوب پودر سرامیک در دوغاب می‌شود [۱۰]. در همه نمونه‌ها با افزایش مقدار آگار زمان مورد نیاز برای ژل شدن بدنه کاهش یافته و مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار آگار از ۰/۱۳ تا ۱ درصد وزنی مقادیر تخلخل افزایش یافته است؛ زیرا، با افزایش مقدار آگار تخلخل‌های ناشی از سوختن

تأثیر درصد وزنی آگار (A) و درصد وزنی زئولیت (B) بر روی استحکام فشاری، چگالی و درصد تخلخل نمونه‌ها ساخته شده



شکل ۱- تاثیر درصد وزنی آگار و زئولیت بر الف) درصد تخلخل ب) چگالی ج) استحکام فشاری

مایع در دوغاب است، حباب ایجاد شده و در نهایت درصد تخلخل در قطعه نهایی کاهش خواهد یافت و این امر سبب افزایش چگالی و کاهش تخلخل خواهد شد.

### ۳-۱- بررسی بدنه بهینه ساخته شده

نمونه بهینه با توجه به پیشنهاد نرم‌افزار (۱درصد وزنی آگار و ۴۰ درصد وزنی زئولیت) تولید شد. همچنین به منظور بررسی اثر زمان هم‌زدن دوغاب بر روی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها، دوغاب با هم‌زن مکانیکی (Ss3, Italy) به مدت ۱/۵ دقیقه و ۳ دقیقه هم‌گن شد و مقادیر تخلخل و چگالی و استحکام آن‌ها بررسی شد. و نمونه‌ها بر اساس دما، مقدار آگار، مقدار زئولیت و زمان هم‌زدن دوغاب مطابق جدول زیر نام‌گذاری شدند. مقادیر پیش‌بینی شده برای استحکام فشاری، درصد تخلخل و چگالی نمونه بهینه به ترتیب عبارتند از ۶ MPa، ۵۸٪ و  $0.89 \text{ gr/cm}^3$  مقادیر اندازه‌گیری شده به ترتیب ۶/۶۷ MPa و ۵۵٪ و  $0.9 \text{ gr/cm}^3$  است همان‌طور که دیده می‌شود بین مقادیرهای پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار و

آگار افزایش یافته و درصد تخلخل باز نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند که این خود دلیل کاهش استحکام نمونه‌ها با افزایش مقدار آگار است. علاوه بر این با افزایش مقدار آگار، از جدایش و یا ته‌نشین شدن ذرات جلوگیری می‌کند و ژل استحکام کافی برای مقاومت در برابر تنش‌های مویینگی حین خشک شدن بدنه‌ها می‌دهد. چگالی نمونه‌ها به دنبال سوختن آگار و ایجاد تخلخل کاهش می‌یابد. با افزایش بار جامد از ۳۵ درصد وزنی زئولیت به ۵۰ درصد وزنی، فشردگی بین ذرات زئولیت افزایش یافته به بیان دیگر برهم‌کنش و احتمال برخورد ذرات با یک دیگر بیش‌تر شده در نتیجه چگالی بدنه‌ها از ۱ افزایش یافته و مقادیر تخلخل نمونه‌ها به علت افزایش فشردگی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش درصد جامد، چگالی افزایش یافته و درصد تخلخل کاهش می‌یابد. کاهش درصد تخلخل را می‌توان به افزایش گرانی دوغاب و کاهش قابلیت حباب‌زایی با افزایش درصد جامد دانست؛ زیرا ایجاد حباب در دوغاب توسط مایع درون دوغاب انجام می‌شود. بنابراین با افزایش درصد جامد که به معنای کاهش فاز



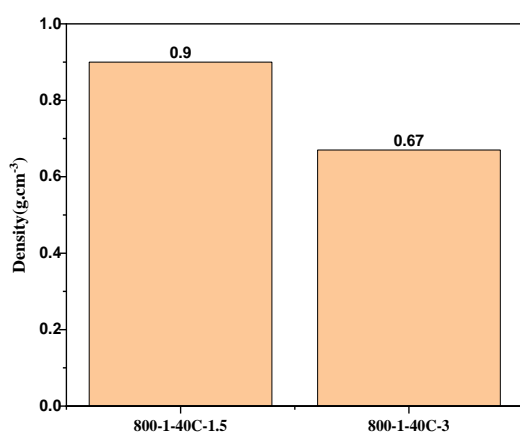
مولکول‌های SDS از داخل دوغاب به سمت سطوح تولید شده جدید حرکت می‌کنند تا از نازک شدن بیش‌تر دیواره‌ها ممانعت کنند. زمانی که اغلب مولکول‌های SDS به فصل مشترک گاز-مایع چسبیدند، دیگر پایدارسازی دیواره‌های جدید امکان‌پذیر نیست و افزایش حجم دوغاب ناچیز خواهد بود [۱۱].

با افزایش زمان هم‌زدن دوغاب، میزان حبس حباب‌های هوا در دوغاب ژئولیتی افزایش و به دنبال آن میزان تخلخل بدنه‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش زمان هم‌زدن به علت حبس بیش‌تر حباب‌های هوا و بزرگ و عمیق شدن آن‌ها مقادیر تخلخل و جذب آب افزایش و به دنبال آن چگالی، استحکام و انقباض نمونه‌ها کاهش یافته است. چگالی نمونه  $1/5-40C-1-800-0.9 \text{ g/cm}^3$  و تخلخل آن

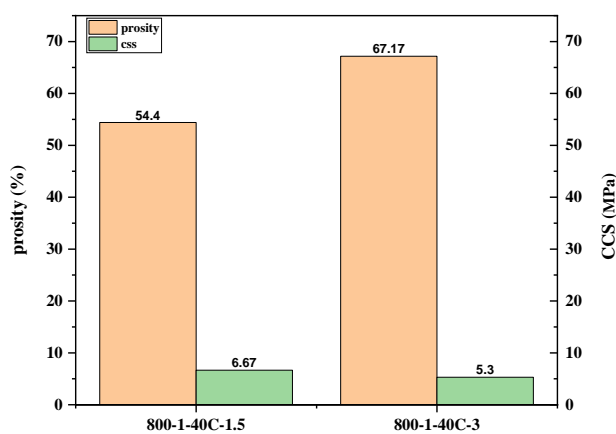
مقدارهای واقعی اندازه‌گیری شده تفاوت اندکی وجود دارد که خود گواه بر مناسب بودن مدل انتخاب شده و شرایط طراحی آزمایش است. نتیجه‌های مربوط به اثر زمان هم‌زدن دوغاب بر استحکام بدنه بهینه ساخته شده در شکل ۲ نمایش داده شده است. همانطور که دیده می‌شود کم‌ترین میزان استحکام مربوط به بدنه با زمان هم‌زدن بیش‌تر است؛ در حالی که مقدار درصد تخلخل در این نمونه بیش‌ترین است. با افزایش زمان هم‌زدن، حجم فوم افزایش یافته باعث ایجاد حباب در دوغاب می‌شود. مولکول‌های SDS تمایل دارند روی مرز مشترک گاز مایع جذب شوند و یک قسمت آگریز را از حلال بیرون بریزند و یک قسمت آب‌دوست را در تماس با مایع قرار دهند. بنابراین تنش سطح مشترک گازی و مایع را کاهش می‌دهند. بنابراین اطراف هر حباب لایه نازکی از مایع تشکیل می‌شود.

جدول ۵- نام‌گذاری نمونه‌ها

ردیف	دمای پخت	درصد آگار	درصد ژئولیت	زمان هم‌زدن دوغاب
800-1-40C-1.5	800	1	40C	1.5
800-1-40C-3	800	1	40C	3



(ب)



(الف)

شکل ۲- اثر زمان هم‌زدن دوغاب بر الف) درصد تخلخل و استحکام ب) چگالی



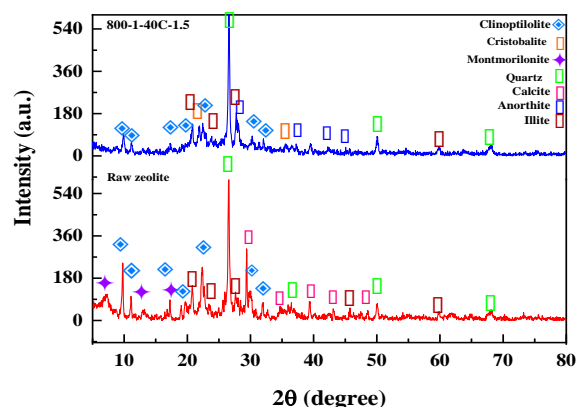
### ۳-۳- بررسی ریزساختاری

تصاویر SEM حاصل از سطح مقطع برش داده شده نمونه‌های ۳-۴۰C-۱-۵، ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ و با بزرگ‌نمایی مختلف در ادامه آورده شده است. در شکل ۴ تصاویر SEM نمونه ۳-۴۰C-۱-۵ در بزرگ‌نمایی مختلف نشان داده شده است. علاوه بر وجود تخلخل‌های ساختاری در زئولیت، حبس شدن حباب‌های هوا درون دوغاب، سوختن آگار و سدیم دودسیل سولفات باعث ایجاد تخلخل‌هایی با اندازه متفاوت در نمونه ۳-۴۰C-۱-۵ شده است. اندازه تخلخل‌ها در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ میکرومتر در تحقیق حاضر، تاثیر استفاده از سورفکتانت و هم‌زدن دوغاب در ایجاد تخلخل‌های بزرگ‌تر را نشان می‌دهد. در پژوهش حاضر مورفولوژی زئولیت در دمای ۸۰۰°C ورقه‌های جدا از هم مشاهده می‌شود. در سایر مطالعات پیرامون زئولیت کلینوپتیلولیت، مورفولوژی زئولیت که دارای فاز کلینوپتیلولیت است به صورت پولک و صفحه‌های جدا از هم مشاهده می‌شود [۱۴، ۱۵]. فردریک و همکارانش [۱۵] در بررسی ریز ساختار زئولیت نشان دادند که کلینوپتیلولیت به صورت ورقه‌های چندین میکرونی و ضخامت ۱-۲ میکرون وجود دارد و بسیاری از آن‌ها تابوت شکل هستند. در نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ تعداد تخلخل‌ها و اندازه‌ی آن‌ها نسبت به نمونه ۳-۴۰C-۱-۵ افزایش یافته است. با مقایسه این دو نمونه می‌توان گفت با افزایش زمان هم‌زدن از ۱/۵ به ۳ دقیقه، هوای بیش‌تری وارد دوغاب شده و حباب‌های هوا به صورت تخلخل‌های کروی بزرگ‌تر و عمیق‌تر با اندازه‌های مختلف در نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ به وجود آمده است که این موضوع درستی افزایش درصد

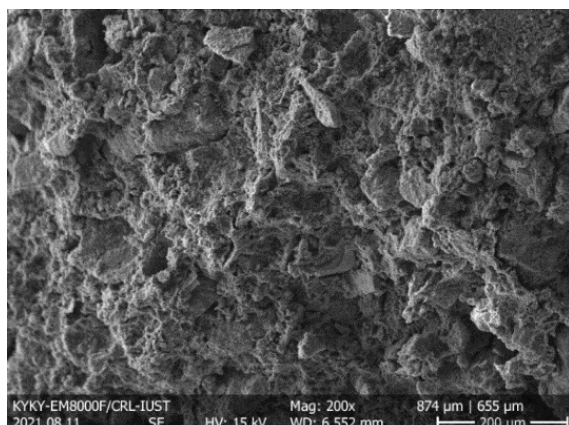
۵۵٪ محاسبه شده است و با افزایش زمان هم‌زدن، چگالی نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ به  $0.69 \text{ g/cm}^3$  کاهش و تخلخل به ۶۷٪ افزایش یافته است.

### ۳-۲- بررسی فازی

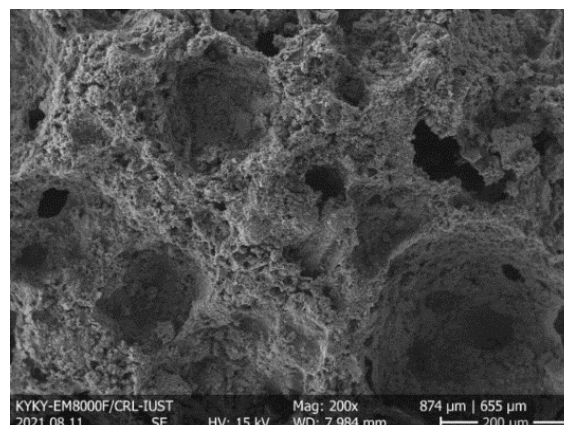
نتایج حاصل از آنالیز XRD برای پودر زئولیت خام و نمونه‌های پخت شده در دمای ۸۰۰°C در شکل ۳ آورده شده است. پودر خام زئولیت مصرفی شامل فاز کلینوپتیلولیت، کوارتز، ایلیت، کلسیت و مونت موریلونیت بوده است. با افزایش دما به ۸۰۰°C علاوه بر کاهش شدت پیک‌های زئولیت، از شدت فاز کربنات کلسیم نیز کاسته شده و فاز آنورتیت پدیدار شده است. در پژوهش دوارسی و همکاران [۱۲] نیز گرمایش تا ۸۰۰°C در مقایسه نمونه خام تغییرات ساختاری قابل تشخیصی مشاهده نکردند دمچک و همکاران [۱۳] از روش پرس نیمه خشک بدنه زئولیتی تهیه و اثر دما بر خواص نمونه‌ها بررسی کردند. زئولیت مصرفی آن‌ها دارای فازهای موردنیت، دولومیت و کوارتز بوده که در دمای ۸۰۰°C فاز موردنیت را به عنوان فاز اصلی زئولیت شناسایی کردند.



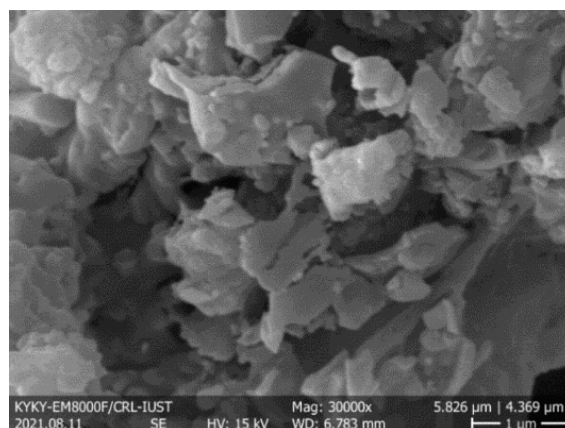
شکل ۳- بررسی فازی پودر خام زئولیت و نمونه پخت شده در دمای ۸۰۰ درجه



(ب)



(ف)



(ج)

شکل ۴- تصاویر SEM حاصل از سطح مقطع برش داده شده نمونه‌های الف (۳-۴۰C-۱-۸۰۰-۱) و ج (۵-۴۰C-۱-۸۰۰-۱)

شود با افزایش مدت زمان هم‌زدن اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد به طوری که اندازه اکثر تخلخل‌ها در اثر افزودن SDS به دوغاب و هم‌زدن آن، در نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰-۱ در محدوده ۱۰۰ تا ۱۳۰ میکرومتر و در نمونه ۵-۴۰C-۱-۸۰۰-۱ در محدوده ۳۰ تا ۴۰ میکرومتر هستند.

در نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰-۱ توزیع تخلخل‌ها با اندازه‌های مختلف بیش‌تر از نمونه ۵-۴۰C-۱-۸۰۰-۱ بوده است و علاوه بر فراوانی تخلخل‌های ۱۰۰ میکرومتری، تخلخل‌های کم‌تر از ۵۰ میکرومتر نیز همچنان در بدنه وجود دارد. در حالی که نمونه ۵-۴۰C-۱-۸۰۰-۱ در مقایسه با نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰-۱

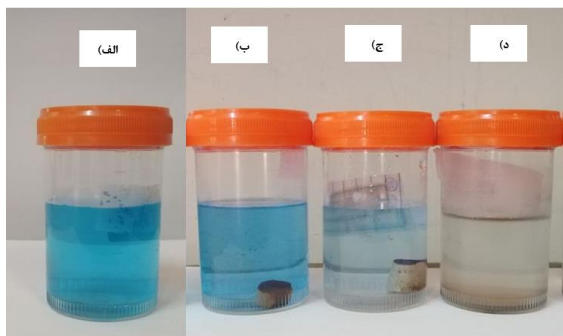
تخلخل، جذب آب و به دنبال آن کاهش چگالی و استحکام در نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰-۱ در مقایسه با نمونه ۵-۴۰C-۱-۸۰۰-۱ را تأکید می‌کند. در پژوهش مشابه در ساخت بدنه زئولیتی به روش ریخته‌گری ژلی به وسیله عامل ژل‌کننده آگار، با افزایش مدت زمان هم‌زدن دوغاب و حبس حباب‌های هوا اندازه تخلخل‌ها بزرگ‌تر شده در حالی که افزایش اندازه تخلخل‌ها تأثیری چندانی بر چگالی و درصد تخلخل‌ها نداشته است [۱۶]. منحنی توزیع اندازه تخلخل به دست آمده از تصاویر SEM با نرم‌افزار تحلیل تصاویر Imagej، در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می





افزایش زمان هم‌زدن از ۱/۵ به ۳ دقیقه توزیع اندازه تخلخلها از ۱ میکرومتر به ۱۰ میکرومتر تغییر کرد که این موضوع را تایید می‌کند.

مقایسه کارایی بدنه‌ها و حالت پودر شده بدنه ۱/۵-۴۰C-۱-۸۰۰ در حذف آلاینده متیلن بلو در ۵۰ ml محلول ۴ ppm متیلن بلو یک گرم از نمونه ۱/۵-۴۰C-۱-۸۰۰ و ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ به مدت ۷۲ ساعت نگه داری شد. همان‌طور که در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده در نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ به علت درصد تخلخل بیشتر و به دنبال آن سطح ویژه‌ای که با افزایش تخلخلها ایجاد شده، میزان جذب متیلن بلو بیشتر از نمونه ۱/۵-۴۰C-۱-۸۰۰ بوده و تفاوت اندکی با حالت پودر شده بدنه‌ها دارد. طیف حاصل از آنالیز UV نیز به جذب آلاینده متیلن بلو در طول موج ۶۶۳ در هر دو بدنه تاکید می‌کند. ایجاد تخلخل‌های سطحی در نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ فضای آزاد کافی برای جذب مولکول‌هایی رنگ از محلول‌های آبی کمک می‌کنند [۱۷].



شکل ۶- مقایسه کارایی بدنه‌ها در محلول آلاینده با

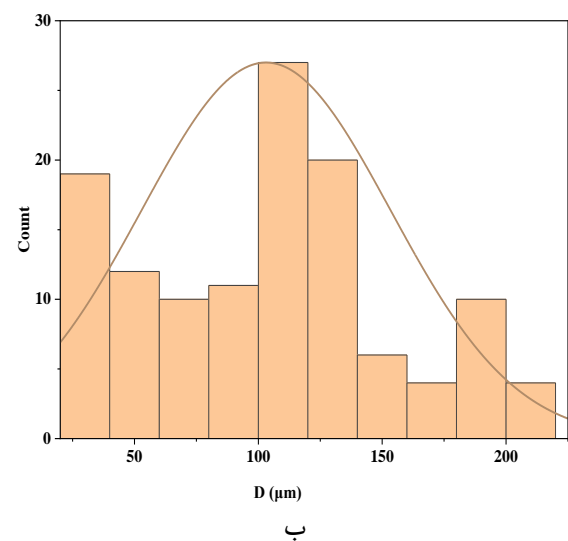
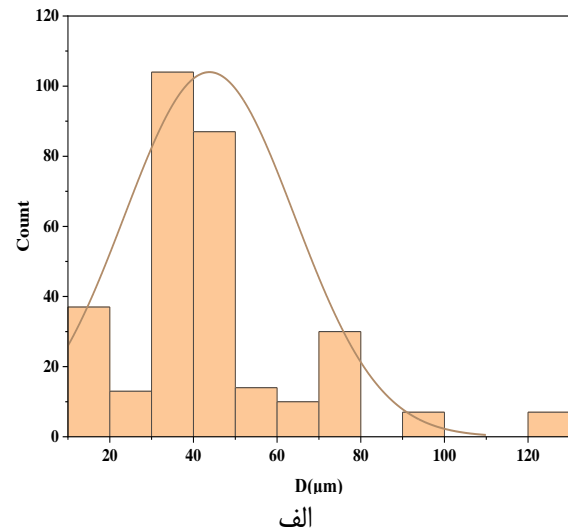
غلظت ۴ ppm (الف) محلول استاندارد

(ب) ۱/۵-۴۰C-۱-۸۰۰ (ج) ۳-۴۰C-۱-۸۰۰

(د) پودر بدنه ۱/۵-۴۰C-۱-۸۰۰

نمونه ۳-۴۰C-۱-۸۰۰ در مقایسه با نمونه ۱/۵-۴۰C-۱-۸۰۰، با

فراوانی تخلخل‌های ۴۰ میکرومتری بیشتر و فراوانی تخلخل ۱۰۰ میکرومتری محدود است.



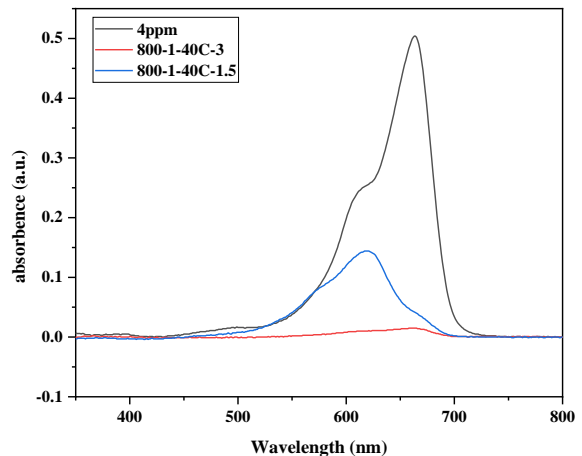
شکل ۵- منحنی توزیع اندازه تخلخل نمونه (الف) ۱/۵-۴۰C-۱-۸۰۰ (ب) ۳-۴۰C-۱-۸۰۰

می‌توان گفت با افزایش زمان هم‌زدن علاوه بر ایجاد تخلخل‌های جدید ناشی از حبس حباب‌های هوا، امکان پیوستن حباب‌های هوا به یک دیگر و به وجود آمده تخلخل با اندازه بزرگ‌تر وجود دارد. در پژوهش ایزابل و همکاران [۱۶] با



نمونه‌ها طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار Design Expert با تعریف درصد وزنی آگار و ژئولیت به عنوان متغیرهای مستقل و استحکام فشاری، درصد تخلخل و چگالی به عنوان متغیرهای وابسته انجام پذیرفت. نمونه‌ها طبق طراحی آزمایش انجام شده ساخته شدند و ویژگی‌های مورد نظر اندازه گیری شد. نتیجه‌ها نشان داد که استحکام فشاری و چگالی با افزایش درصد ژئولیت و نیز کاهش سهم آگار در بدنه‌ها افزایش می‌یابند در حالی که درصد تخلخل رفتار معکوس نشان می‌دهد. زمان هم‌زدن دوغاب به عنوان عامل ایجاد کننده تخلخل اضافه در نمونه‌ها بررسی شد و مقادیر تخلخل و چگالی و استحکام آن‌ها اندازه‌گیری شد. نمودار XRD تهیه شده از پودر خام ژئولیت و بدنه‌های پخته شده در دمای ۸۰۰ درجه نشان داد که با افزایش دما تا ۸۰۰ درجه فاز ژئولیت پایدار بوده است. تصاویر SEM علاوه بر نشان دادن ریزساختار پولکی شکل جدا از هم ژئولیت، نشان دادند که با افزایش زمان هم‌زدن اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش زمان هم‌زدن منجر به کاهش استحکام و چگالی بدنه به ترتیب از ۶/۶۷ به ۵/۳ و از ۰/۹ به ۰/۶۷ افت کرده‌اند. از مقایسه کارایی بدنه ۸۰۰-۱-۴۰C-۳ و ۸۰۰-۱-۴۰C-۱/۵ در حذف آلاینده متیلن بلو با غلظت ۴ ppm می‌توان دریافت که با افزایش مدت زمان هم‌زدن و به دنبال آن افزایش درصد تخلخل در نمونه‌ها مکان‌های مناسب برای جذب سطحی افزایش یافت به طوری که در نمونه ۸۰۰-۱-۴۰C-۳، ۹۸/۷ درصد و در نمونه ۸۰۰-۱-۴۰C-۱/۵، ۶۲ درصد متیلن بلو با غلظت ۴ ppm گزارش شد. سرانجام نتیجه‌های این پژوهش می‌تواند گام نخست در معرفی بدنه متخلخل ژئولیتی به عنوان جاذب در صنعت تصفیه آب باشد هرچند تا صنعتی

میزان جذب ۹۸/۷ درصد کارایی بهتری برای جذب متیلن بلو داشته است.



شکل ۷- مقایسه طیف حاصل از آنالیز UV در کارایی بدنه‌ها ۸۰۰-۱-۴۰C-۳ و ۸۰۰-۱-۴۰C-۱/۵ در محلول آلاینده با غلظت ۴ ppm

این درحالی است که در نمونه ۸۰۰-۱-۴۰C-۱/۵ میزان جذب ۶۲ درصد و در حالت پودر شده بدنه‌ها جذب به ۹۹/۳ درصد افزایش یافته است. قطر مولکولی متیلن بلو ۷/۷ آنگستروم است ولی در اثر انحلال به ابعاد  $۵/۶۴ \times ۵/۴۱ \times ۱۶/۳۲$  آنگستروم تغییر می‌کند. بنابراین نفوذ مولکول‌های متیلن بلو به منافذ داخلی جاذب ژئولیتی سخت و زمان‌بر است. بنابراین فرایند جذب سطحی اغلب در سطوح خارجی جاذب رخ می‌دهد [۱۸]. به همین دلیل است که درصد جذب آلاینده متیلن بلو در نمونه ۸۰۰-۱-۴۰C-۳ که دارای از نمونه ۸۰۰-۱-۴۰C-۱/۵ بیش‌تر بوده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر بدنه متخلخل ژئولیتی تشکیل شده از آگار/ژئولیت به روش ریخته‌گری ژلی ساخته شد. برای ساخت



- [9]. M. K. SA, S. Mashayekhan, and H. Baniasadi, "Fabrication of porous gelatin-chitosan microcarriers and modeling of process parameters via the RSM method," *International journal of biological macromolecules*, vol. 88, pp. 288-295, 2016.
- [10]. L. Montanaro, B. Coppola, P. Palmero, and J.-M. Tulliani, "A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics," *Ceramics International*, vol. 45, no. 7, pp. 9653-9673, 2019.
- [11]. P. Sepulveda, and J. Binner, "Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 12, pp. 2059-2066, 1999.
- [12]. Ö. Ç. Duvarcı, Y. Akdeniz, F. Özmişçi, S. Ülkü, D. Balköse, and M. Çiftçioglu, "Thermal behaviour of a zeolitic tuff," *Ceramics International*, vol. 33, no. 5, pp. 795-801, 2007.
- [13]. V. Demchuk, B. Kalinichenko, and S. Sokolova, "Sintered Ceramic Materials Based on Zeolite Raw Material from the Amur Region," *Glass and Ceramics*, vol. 74, no. 7, pp. 233-235, 2017.
- [14]. S. Wahono, D. Prasetyo, T. Jatmiko, A. Suwanto, D. Pratiwi, and K. Vasilev, "Transformation of mordenite-clinoptilolite natural zeolite at different calcination temperatures." p. 012009.
- [15]. F. A. Mumpton, and W. C. Ormsby, "Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy," *Clays and Clay Minerals*, vol. 24, no. 1, pp. 1-23, 1976.
- [16]. I. Santacruz, M. I. Nieto, R. M. Moreno Botella, M. Faraldos, and E. Sastre, "A novel method to prepare zeolites with hierarchical porosity," 2005.
- [17]. A. Badeenezhad, A. Azhdarpoor, S. Bahrami, and S. Yousefinejad, "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles," *Molecular Simulation*, vol. 45, no. 7, pp. 564-571, 2019.
- [18]. Y. Zhang, Z. Wang, Z. Zhang, L. Wu, Y. Fan, and Z. Sun, "Synthesis, characterization and adsorption behaviors of Faujasite-type zeolites towards methylene blue." p. 012017.

شدن آن نیاز به انجام پژوهش‌ها و آزمایش‌های جامع‌تری است.

## مراجع

- [1]. J. A. Schwarz, C. I. Contescu, and K. Putyera, *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*: CRC press, 2004.
- [2]. A. Sulaymon, and A. Mahdi, "Spherical zeolite-binder agglomerates," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 77, no. 4, pp. 342-350, 1999.
- [3]. I. Santacruz, M. I. Nieto, and R. Moreno, "Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions," *Ceramics International*, vol. 31, no. 3, pp. 439-445, 2005.
- [4]. V. Colonetti, M. Sanches, V. De Souza, C. Fernandes, D. Hotza, and M. Quadri, "Cellular ceramics obtained by a combination of direct foaming of soybean oil emulsified alumina suspensions with gel consolidation using gelatin," *Ceramics International*, vol. 44, no. 2, pp. 2436-2445, 2018.
- [5]. C. Tallon, and G. V. Franks, "Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 119, no. 1387, pp. 147-160, 2011.
- [6]. C. D. Munro, and K. P. Plucknett, "Agar-Based Aqueous Gel Casting of Barium Titanate Ceramics," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 597-609, 2011.
- [7]. K. P. Plucknett, and C. D. Munro, "Biopolymer-Based Gel Casting of Ferroelectric Ceramics," *Advanced Engineering Materials*, vol. 16, no. 6, pp. 684-698, 2014.
- [8]. A. Khataee, M. Kasiri, and L. Alidokht, "Application of response surface methodology in the optimization of photocatalytic removal of environmental pollutants using nanocatalysts," *Environmental technology*, vol. 32, no. 15, pp. 1669-1684, 2011.

# **Production of Porous Bodies by Gel Casting Approach and the Analysis of Its Properties Using the Response Surface Method to Remove Methylene Blue from Aqueous Solution**

**Niloofar Karimi Dehnavi<sup>1</sup>, Hossein Sarpoolaky<sup>2\*</sup>, Seyed Amir Ghaffari<sup>3</sup>, Ahmad Keyvani<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Iran University of Science & Technology (IUST)

<sup>2</sup> Professor of Material (Ceramic) Science, Iran University of Science & Technology (IUST)

<sup>3</sup> Assistant Professor of Material (Ceramic) Science, Iran University of Science & Technology (IUST)

<sup>4</sup> Associate professor of Materials Engineering, Shahrekord University

\* hsarpoolaky@iust.ac.ir\*

**Abstract:** Zeolite were formed through agar gel casting method. Using response surface method (RSM) the weight percentage of the gel factor and zeolite was considered as dependent variables and compressive strength, porosity and density as dependent variables and the mathematical equations governing these variables were extracted by software. The concentration of 40% of zeolite and 1 wt% was selected as optimal conditions. Porous bodies with an optimal combination of 54.4% porosity, density 0.9 g/cm<sup>3</sup>, and compressive strength of 6.67 MPa were made and observed that there is a slight difference between predicted values by the software and the measured values. Longer time to mixing from 1/5 min to 3 min, the porous body has 67.17% porosity, density 0.69 g/cm<sup>3</sup>, and compressive strength of 5/3 MPa. XRD and SEM analysis was used to investigate the phase and structural changes at 800°C. Highest percentage of adsorption of methylene blue at 4 ppm concentration after 72 h was 98.94%.

**Keywords:** agar, zeolite, response surface method, gel casting, methylene blue.

## بررسی اثر ولتاژ بایاس بر مشخصه‌های ساختاری و مکانیکی لایه نازک کربن شبه الماس اعمال شده توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مسعود سروری، سید حجت اله حسینی\*، محمدرضا ابراهیمی فردوئی، سعید مرساق دزفولی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

\* nshosseini@mut.ac.ir

### چکیده:

در این پژوهش اثر ولتاژ بایاس بر تغییرات ساختاری لایه نازک کربن شبه الماس ایجاد شده توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، پارامتر ولتاژ بایاس در مقادیر ۰، ۵۰ V، ۱۰۰ V- و ۱۵۰ V- روی زیرلایه آلایز آلومینیوم AA5083 در نظر گرفته شد. جهت ارزیابی تغییرات ساختاری از طیف‌سنجی رامان استفاده شد. همچنین جهت تاثیر ولتاژ بایاس بر ضخامت و زبری سطح پوشش‌های اعمالی، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نیز استفاده گردید. سختی و مدول الاستیک توسط آزمون نانوسختی‌سنجی اندازه‌گیری شد. نتایج آنالیز رامان نشان‌دهنده بیش‌ترین میزان پیوندهای  $sp^3$  در لایه نازک کربن شبه الماس در ولتاژ بایاس ۵۰ V- بود و با افزایش ولتاژ بایاس، مقدار پیوندهای  $sp^3$  کاهش پیدا کرد. نتایج آنالیز AFM گویای کم‌ترین میزان زبری سطح لایه (۱۰ nm) در ولتاژ بایاس ۵۰ V- بود. با توجه به این که میزان پیوندهای  $sp^3$  در ولتاژ بایاس ۵۰ V- در حداکثر مقدار خود قرار داشت، سختی در این مقدار ولتاژ بایاس نیز نسبت به ولتاژهای دیگر بالاتر و برابر ۱۴/۱ GPa بود.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ بهمن ۱۴۰۰

پذیرش: ۴ تیر ۱۴۰۱

صفحه ۵۸ تا صفحه ۶۹

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

کربن شبه الماس، ولتاژ بایاس، رسوب‌دهی پرتو یونی، آلایز آلومینیوم AA5083

20.1001.1.23222352.1400.10.0.27.0

:DOR

### ۱- مقدمه

الماس دارای خواصی همچون سختی بالا، مقاومت به سایش و خوردگی بالا، ضریب اصطکاک پایین و زیست‌سازگاری می‌باشد. این ویژگی‌ها سبب شده است تا پوشش کربن شبه الماس به عنوان پوشش محافظ ایده‌آل در قطعات خودرو، ایمپلنت‌های پزشکی، عروق مصنوعی، صنایع هوافضا و غیره

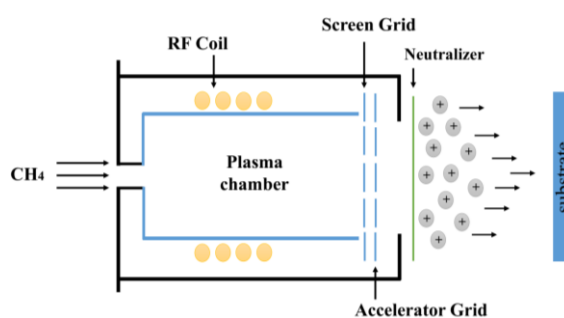
پوشش کربن شبه الماس نام دیگر پوشش‌های کربن آمورف هیدروژنه (a-c:H) و یا کربن آمورف (a-c) است که شامل شبکه‌ای از اتم‌های کربن با اتصالات عرضی از هیبریداسیون  $sp^2$  (گرافیت) و  $sp^3$  (الماس) می‌باشد. پوشش کربن شبه



موثر باشد. مطابق تحقیق شیجا و همکارانش [۳] پوشش در ولتاژهای بالا (۷-۷۰۰۰، ۶-۶۰۰۰، ۵-۵۰۰۰، ۴-۴۰۰۰، ۳-۳۰۰۰) شامل مقادیر کمتری پیوند  $sp^3$  نسبت به مقادیر کم ولتاژ بایاس (۷ و ۰ v) است. مطابق گزارش آن‌ها، پوشش اعمالی با ولتاژ بایاس ۷ v-۸۵، حداکثر میزان پیوندهای  $sp^3$  را در لایه‌های کربن شبه الماس دارد [۳]. همچنین شیجا و همکارانش گزارش دادند که افزایش ولتاژ بایاس سبب افزایش اندازه‌ی خوشه‌های گرافیتی در پوشش کربن شبه الماس شده و در نتیجه سبب افزایش زبری سطح می‌شود. افزایش اندازه‌ی خوشه‌های گرافیتی بیان‌کننده‌ی افزایش میزان پیوند  $sp^2$  در پوشش است. مطابق گزارشات منتشر شده [۳-۵]، پوشش کربن شبه الماس اعمالی در ولتاژ ۷-۱۰۰ دارای حداکثر مقدار پیوندهای  $sp^3$  می‌باشد. در این میان آلیاژ آلومینیوم AA5083 در بین آلیاژهای سری 5000، بالاترین خواص مکانیکی را دارد. این آلیاژ همچنین مقاومت بالایی در مقابله با مواد شیمیایی خورنده داشته و در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما به دلیل سختی پایین و مقاومت به سایش کم در کاربردهای تریبولوژیکی بصورت محدود مورد استفاده قرار می‌گیرد.

با توجه به گزارشات بسیار اندک از تاثیر ولتاژ بایاس بر خواص پوشش کربن شبه الماس توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی و اعمال این پوشش‌ها بر روی آلیاژ AA5083، در این پژوهش تاثیر ولتاژ بایاس بر ساختار و خواص پوشش کربن شبه الماس اعمال شده بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA5083 توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مورد استفاده قرار گیرد [۱، ۲]. روش‌های متفاوتی جهت لایه نشانی پوشش کربن شبه الماس وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان کندوپاش، رسوب‌گذاری لیزر پالسی، رسوب دهی قوس کاتدی فیلتر شده و رسوب‌گذاری پرتو یونی را نام برد. رسوب‌دهی پرتوی یونی روشی است که در این پژوهش جهت لایه‌نشانی پوشش کربن شبه الماس استفاده شده است. مهم‌ترین ویژگی این روش، کنترل بالای خواص پوشش از طریق کنترل دقیق پارامترهایی مانند نرخ جریان گاز، انرژی پرتو یونی و دیگر پارامترهای مرتبط است. شماتیکی از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شماتیک از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی بسامد رادیویی.

یکی از پارامترهای اثر گذار بر خواص و ساختار پوشش کربن شبه الماس در فرایند پرتو یونی، ولتاژ بایاس اعمالی بر زیرلایه است. این پارامتر نقش بسزایی در کنترل ساختار و در نتیجه خواص پوشش کربن شبه الماس ایفا می‌کند. ریزساختار لایه‌ها بصورت عمده وابسته به انرژی ذرات برخوردی است و ولتاژ بایاس نقش بسزایی در انرژی جنبشی گونه‌های برخوردی دارد. ولتاژ بایاس همچنین بر نرخ رشد لایه‌ها موثر است. لذا این پارامتر مهم می‌تواند در نسبت پیوندهای  $sp^2/sp^3$ ، زبری سطح و خواص لایه‌های کربن شبه الماس



## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از آلیاژ آلومینیوم AA5083 در ابعاد  $5 \times 10 \times 30$  mm به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها توسط سمباده‌های ۸۰ تا ۳۰۰۰ صیقل داده شده و سپس در حمام التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه با دمای  $40^\circ\text{C}$  و فرکانس ۴۰kHz در محلول استون شستشو شدند. جهت رسوب‌دهی لایه‌های نازک کربن شبه الماس از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی با منبع رادیو فرکانس استفاده شد. منبع هیدروکربنی پوشش کربن شبه الماس مورد استفاده جهت لایه‌نشانی، گاز متان با خلوص ۹۹/۹۹٪ بود.

برای اعمال ولتاژ بایاس از منبع تغذیه پالسی ۱۲kW ساخت شرکت بوکید استفاده شد. مقادیر ولتاژ بایاس شامل ۷ V، ۵۰ V، ۱۰۰ V و ۱۵۰ V- در نظر گرفته شد. دیگر پارامترهای فرایندی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- پارامترهای ثابت لایه‌نشانی در فرایند رسوب

### دهی پرتو یونی

50 Min	زمان لایه‌نشانی
113 W	توان
9 Sccm	شار گاز ورودی
18 Cm	فاصله زیرلایه از چشمه یون

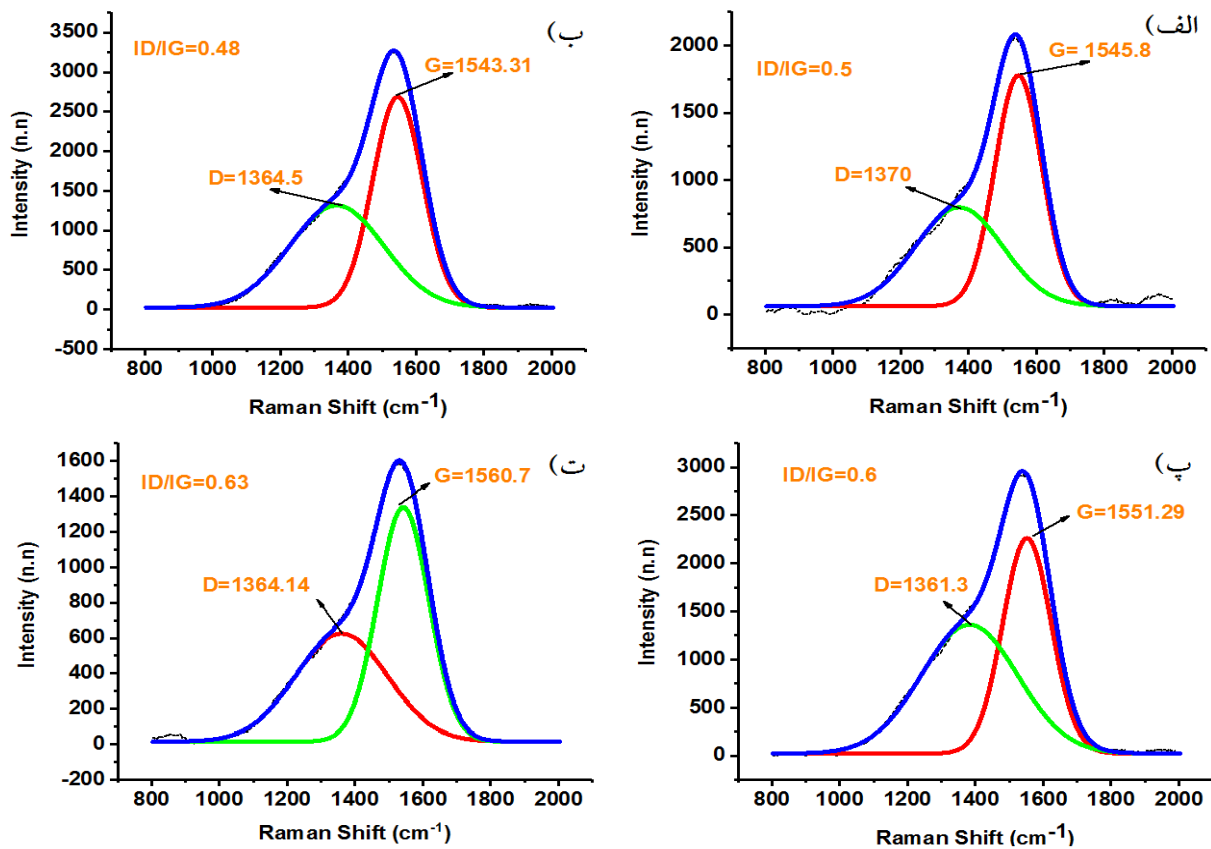
جهت بررسی تغییرات ساختاری پوشش کربن شبه الماس از دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل تاکرام، ساخت شرکت تکسان استفاده شد. همچنین جهت تاثیر ولتاژ بایاس بر ضخامت و زبری سطح پوشش‌های اعمالی، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نیز استفاده گردید. جهت بررسی سختی و مدول الاستیک پوشش‌های اعمالی از دستگاه نانوسختی‌سنجی،

مدل کامپکت پلتفورم سوییس واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

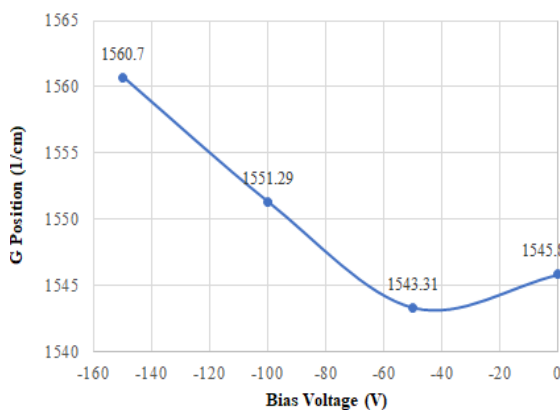
نتایج حاصل از طیف‌سنجی رامان برای پوشش کربن شبه الماس ایجاد شده با ولتاژهای بایاس مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف رامان، تغییرات نظم بلوری در پوشش‌های کربن شبه الماس را بر اساس شکل طیف و میزان تغییرات شدت پیک‌ها و محل پیک‌های D و G بیان می‌کند. موقعیت و شدت هرکدام از این پیک‌ها مشخصات جالب توجهی از ساختار کربنی را ارائه می‌دهند. پیک G مربوط می‌شود به پیوندهای  $sp^2$  هم به شکل حلقه و هم به شکل شاخه، در حالی که پیک D مربوط به عیوب بین صفحه‌ای در ساختار گرافیت و حضور حلقه‌های شش ضلعی در خوشه‌های گرافیتی است [۱]. در طیف رامان به علت حساسیت بیشتر آنالیز به مکان‌های پیوندی  $sp^2$  نسبت به پیوندهای  $sp^3$  در کربن شبه الماس، کاهش پیوندهای  $sp^2$  به عنوان معیاری برای افزایش پیوندهای  $sp^3$  در نظر گرفته می‌شود [۱، ۵، ۶]. موقعیت‌های پیک G نسبت به ولتاژ بایاس، جهت مقایسه‌ی بهتر در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور مشاهده می‌شود، در ولتاژ بایاس

۰V، موقعیت پیک G برابر با  $1545/8 \text{ cm}^{-1}$  است. زمانی که ولتاژ بایاس از ۰V به ۵۰V- تغییر می‌کند، پیک G به مقدار  $1543/31 \text{ cm}^{-1}$  می‌رسد. شیب پیک به سمت اعداد کم‌تر، نشان‌دهنده‌ی کاهش درصد پیوندهای گرافیتی موجود در پوشش است. این کاهش می‌تواند به دلیل افزایش انرژی جنبشی ناشی از اعمال ولتاژ بایاس باشد که باعث فشرده شدن بیش‌تر پوشش شده و مقدار پیوندهای  $sp^3$  را افزایش داده است.



شکل ۲- طیف‌های رامان پوشش کربن شبه‌الماس ایجاد شده با ولتاژ بایاس (الف) ۰ V (ب) ۵۰ V (پ) ۱۰۰ V (ت) ۱۵۰ V.

به حالت  $sp^3$  تبدیل می‌شود [۵].



شکل ۳- تغییرات موقعیت پیک G پوشش کربن شبه‌الماس در ولتاژ بایاس ۰ V، ۵۰ V، ۱۰۰ V و ۱۵۰ V.

بدین ترتیب که یون‌های با انرژی بالا به داخل سطح نفوذ کرده و به یک موقعیت زیر سطحی وارد می‌شوند. این امر باعث افزایش چگالی موضعی می‌شود. سپس پیوند موضعی حول آن یون‌ها، بر طبق چگالی جدید اصلاح می‌شود.

مطابق تحقیق وی دای<sup>۱</sup> [۴] مشخص شده است که در شرایط بمباران یونی با انرژی یونی بالا در زمان رشد لایه، هیبریداسیون‌های اتمی به سادگی برای تغییر در چگالی موضعی تنظیم می‌شوند به طوری که اگر چگالی کم باشد، بیشتر به حالت  $sp^2$  تبدیل شده و اگر چگالی زیاد باشد بیشتر

<sup>۱</sup> Wei dai

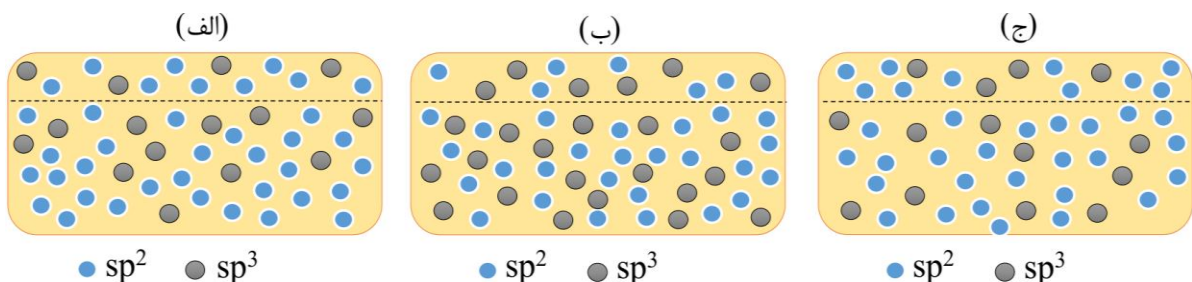




با توجه به تاثیر ولتاژ بایاس بر انرژی ذرات و گونه‌های برخوردی، مدل کاشت زیرسطحی در رشد پوشش کربن شبه الماس در شکل ۴ ارائه شده است [۵، ۱]. با توجه به انرژی یون‌های برخوردی به سطح ( $E_i$ )، سه حالت رشد برای پوشش قابل تصور است. زمانی که انرژی یون برخوردی ( $E_{ion}$ ) از مقدار بحرانی انرژی ( $E_c$ ) کم‌تر باشد، به دلیل غلبه‌ی فعل و انفعالات سطحی، افزایش زبری سطح رخ می‌دهد. علت این پدیده انرژی پایین یون برخوردی است که باعث می‌شود نفوذ در سطح، بیش از نفوذ به بالک پوشش رخ دهد. این مسئله باعث می‌شود روی سطح خوشه‌هایی از جنس  $sp^2$  ایجاد شود و زبری سطح افزایش یابد.

زمانی که انرژی یون برخوردی با انرژی بحرانی ( $E_c$ ) برابر است رادیکال‌های کربن شروع به نفوذ به زیر سطح می‌کنند. در این حالت یون‌های برخوردی به مکان‌های بین‌نشینی رفته و حالت کاشت زیر سطحی به پدیده‌ی نفوذ سطحی غلبه می‌کند. در این حالت مقدار پیوندهای  $sp^3$  نسبت به  $sp^2$  بیش‌تر می‌شود. جهت تاثیر ولتاژ بایاس بر نسبت  $I_D/I_G$  که رابطه‌ی مستقیمی با نسبت پیوندهای  $sp^2/sp^3$  دارد در شکل ۵ نشان داده شده است.

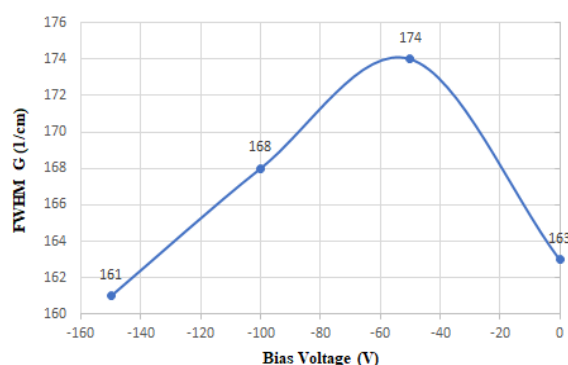
از این تغییر می‌توان نتیجه گرفت که افزایش ولتاژ بایاس بعنوان عامل کنترل‌کننده ساختار، نقش بسزایی دارد و می‌توان با کنترل بهینه‌ی آن خواصی مانند سختی و مقاومت به سایش را تحت تاثیر قرار داد. در ادامه با افزایش بیش‌تر ولتاژ بایاس تا مقدار  $100\text{ V}$  - موقعیت پیک  $G$  به مقدار  $cm^{-1} 1551/291$  می‌رسد. در این ولتاژ بایاس برخلاف دو ولتاژ بایاس  $0\text{ V}$  و  $50\text{ V}$  -، موقعیت پیک  $G$  افزایش پیدا کرده است. علت این امر این است که با افزایش ولتاژ بایاس، انرژی یون، حد لازم برای نفوذ را رد کرده و آسیب ناشی از تصادم شبکه‌ی کربنی که در تمام توده‌ی پوشش رخ می‌دهد، روند افزایش چگالی را مختل می‌کند و در نتیجه باعث گرافیت شدن و افزایش زبری پوشش می‌شود و به نوعی انرژی اضافی موجود می‌تواند با ایجاد پدیده‌ی کندوپاش مجدد باعث کاهش میزان چگالی و مقدار پیوندهای  $sp^3$  شود. در ادامه با افزایش ولتاژ بایاس تا مقدار  $150\text{ V}$  - موقعیت قله‌ی  $G$  مطابق آنچه انتظار می‌رفت افزایش یافته و به  $cm^{-1} 1560/7$  می‌رسد که علت آن افزایش بیش از حد ولتاژ بایاس است که روند افزایش چگالی را مختل کرده و موجب گرافیت شدن بیش‌تر پوشش شده است.



شکل ۴- شماتیکی از اثر انرژی یون بر رشد پوشش کربن شبه‌الماس: الف)  $E_p > E_{ion}$ ، نفوذ سطحی غالب است ب)  $E_p > E_{ion}$ ، گونه‌های کربنی به عمق نفوذ می‌کنند و مقدار  $sp^3$  زیاد می‌شود ج)  $E_p \ll E_{ion}$ ، آسیب ناشی از تصادم شبکه‌ی کربنی رخ می‌دهد و مقدار  $sp^2$  زیاد می‌شود [۸].

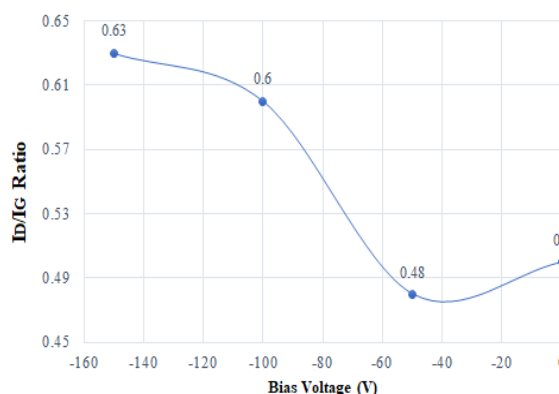


در تمامی مقادیر ولتاژ بایاس، نسبت  $I_D/I_G$  پایین بوده است. پارامتر مهم دیگر در طیف رامان، پهنا در نصف بیشینه‌ی پیک  $G$  است (FWHM)، که به نظم ساختاری ناشی از زاویه و طول پیوند وابسته است. کاهش پهنا در نصف بیشینه‌ی پیک  $G$  نشانه‌ی کاهش درجه‌ی آمورف شدن و افزایش نظم لایه‌ها است. حضور خوشه‌های  $sp^2$  بدون نقص و عاری از تنش موجب کاهش پهنا در نصف بیشینه‌ی طیف رامان لایه‌های کربن شبه الماس می‌شود. داده‌های پهنا در نصف بیشینه در چهار ولتاژ بایاس مورد بررسی قرار گرفته و در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.



شکل ۶- تغییرات مقدار FWHM (G) طیف رامان لایه کربن شبه الماس در چهار ولتاژ بایاس ۰ V، -۵۰ V، -۱۰۰ V و -۱۵۰ V.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ای که تحت ولتاژ بایاس ۰ V لایه‌نشانی شده دارای پهنا در نصف بیشینه‌ی معادل  $163 \text{ cm}^{-1}$  است و با افزایش ولتاژ بایاس تا ۰ V -۵۰ V این پارامتر به عدد  $174 \text{ cm}^{-1}$  نزدیک می‌شود، این موضوع نشان می‌دهد که از ولتاژ ۰ V تا ۰ V -۵۰ V مقدار  $sp^2$  موجود در پوشش کاهش یافته و پوشش چگال‌تر شده است. زمانی که ولتاژ بایاس از ۰ V -۵۰ V به ۰ V -۱۰۰ V می‌رسد، روند آن دچار تغییر شده و به دلیل افزایش ولتاژ بایاس و بالا بودن انرژی جنبشی ذرات



شکل ۵- تغییرات نسبت  $I_D/I_G$  مربوط به پوشش کربن شبه الماس در ولتاژ بایاس ۰ V، -۵۰ V، -۱۰۰ V و -۱۵۰ V.

در ولتاژ بایاس ۰ V مطابق با نمودار، این نسبت برابر با ۰/۵ است و با افزایش ولتاژ بایاس تا مقدار ۰ V -۵۰ V این نسبت کاهش یافته و به ۰/۴۸ می‌رسد. این کاهش در مقدار نسبت  $I_D/I_G$  نشان‌دهنده‌ی کاهش پیوندهای  $sp^2$  است، چرا که اعمال ولتاژ بایاس باعث ایجاد پوشش چگال‌تری شده است. با افزایش ولتاژ بایاس بدلیل افزایش انرژی جنبشی ذرات، فشردگی پوشش افزایش، و در نتیجه مقدار پیوندهای  $sp^3$  نیز افزایش یافته است. اما با افزایش ولتاژ بایاس تا مقدار ۰ V -۱۰۰ V این نسبت به ۰/۶ رسیده است.

در حالی که انتظار می‌رفت کاهش پیدا کند. دلیل این اتفاق این است که افزایش ولتاژ بایاس باعث افزایش انرژی ذرات برخوردی و ایجاد پدیده‌ی کندوپاش مجدد شده و در نتیجه روند افزایش چگالی را مختل کرده است و همچنین قابل ذکر است که افزایش بیش از حد انرژی ذرات، بدلیل اتلاف انرژی مازاد بصورت گرما، واهلش یون‌های نفوذکننده به پایه‌های  $sp^2$  رخ داده و ساختار به سمت گرافیت شدن می‌رود. درست به همین دلیل افزایش بیش‌تر ولتاژ بایاس تا مقدار ۰ V -۱۵۰ V باعث افزایش نسبت  $I_D/I_G$  شده است. البته قابل ذکر است که

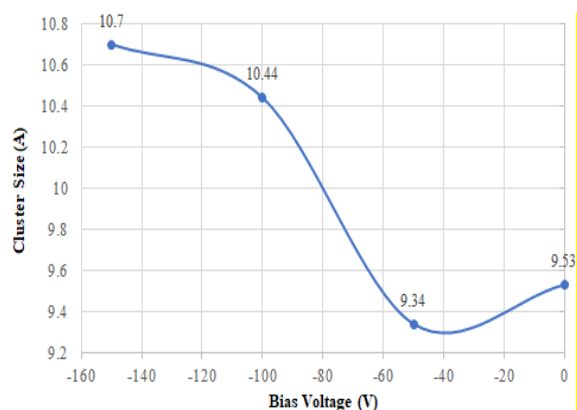


ساختار شده که علت آن افزایش بیش از حد انرژی ذرات ناشی از افزایش ولتاژ بایاس است، که این امر سبب واهلش یون‌های نفوذی به پایه‌های  $sp^2$  شده است. به عبارت دیگر در ولتاژ بایاس  $50\text{ V}$  - در هنگام بمباران یونی و رشد لایه، چگالی افزایش یافته و یون‌های بیش‌تری در زیر سطح باقی می‌مانند و در نتیجه مقدار یون‌های کم‌تری به سطح بازگشته و این امر سبب کاهش رشد خوشه‌های گرافیتی و در نتیجه کاهش تعداد حلقه‌های شش ضلعی در خوشه‌ها که متناسب با شدت پیک  $D$  بوده، و در نهایت کاهش نسبت  $I_D/I_G$  مشاهده می‌شود. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح پوشش کربن شبه الماس در ولتاژهای بایاس مختلف جهت بررسی تأثیر ولتاژ بایاس بر زبری سطح پوشش در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق نتایج، زبری سطح پوشش با افزایش ولتاژ بایاس ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. به طوری که در ولتاژ بایاس  $0\text{ V}$  زبری سطح پوشش حدودا  $17\text{ nm}$  و در ولتاژ بایاس  $50\text{ V}$  - به حدود  $10\text{ nm}$  می‌رسد و سپس با افزایش بیش‌تر ولتاژ بایاس تا مقادیر  $100\text{ V}$  - و  $150\text{ V}$  - زبری در حدود  $14\text{ nm}$  ثابت می‌شود. افزایش ولتاژ بایاس تا مقدار معینی حرکت اتم‌ها در سطح لایه‌های در حال رشد را افزایش داده و منجر به کاهش حفره‌های درون صفحه‌ای می‌شود و چگالی را افزایش می‌دهد و سبب کاهش زبری سطح لایه می‌شود [۷]. همچنین زمانیکه ولتاژ بایاس بیش از حد معمول افزایش یابد، سطح لایه آسیب دیده و منجر به افزایش زبری سطح می‌شود. بر اساس مدل کاشت زیرسطحی در شکل ۴ [۵]، برای رشد پوشش کربن شبه‌الماس سه حالت رشد قابل تصور است. زمانی که انرژی یون برخوردی ( $E_{ion}$ ) از مقدار بحرانی انرژی ( $E_c$ ) کم‌تر باشد، بنابر غلبه‌ی فعل و انفعالات سطحی، افزایش زبری سطح رخ می‌دهد.

و همچنین ایجاد پدیده‌ی کندوپاش مجدد، چگالی پوشش کاهش و باعث افزایش مقدار پیوندهای  $sp^2$  موجود در پوشش می‌شود و در نتیجه کاهش مقدار پهنا در نصف بیشینه را رقم زده است. دقیقا با همین استدلال زمانی که ولتاژ بایاس از  $100\text{ V}$  - به  $150\text{ V}$  - تغییر می‌کند، مقدار  $sp^2$  افزایش می‌یابد و پهنا در نصف بیشینه نیز کاهش می‌یابد. با داشتن نسبت  $I_D/I_G$  می‌توان جهت محاسبه‌ی اندازه‌ی خوشه‌های  $sp^2$  در لایه‌های کربن شبه الماس از رابطه زیر استفاده کرد [۶]:

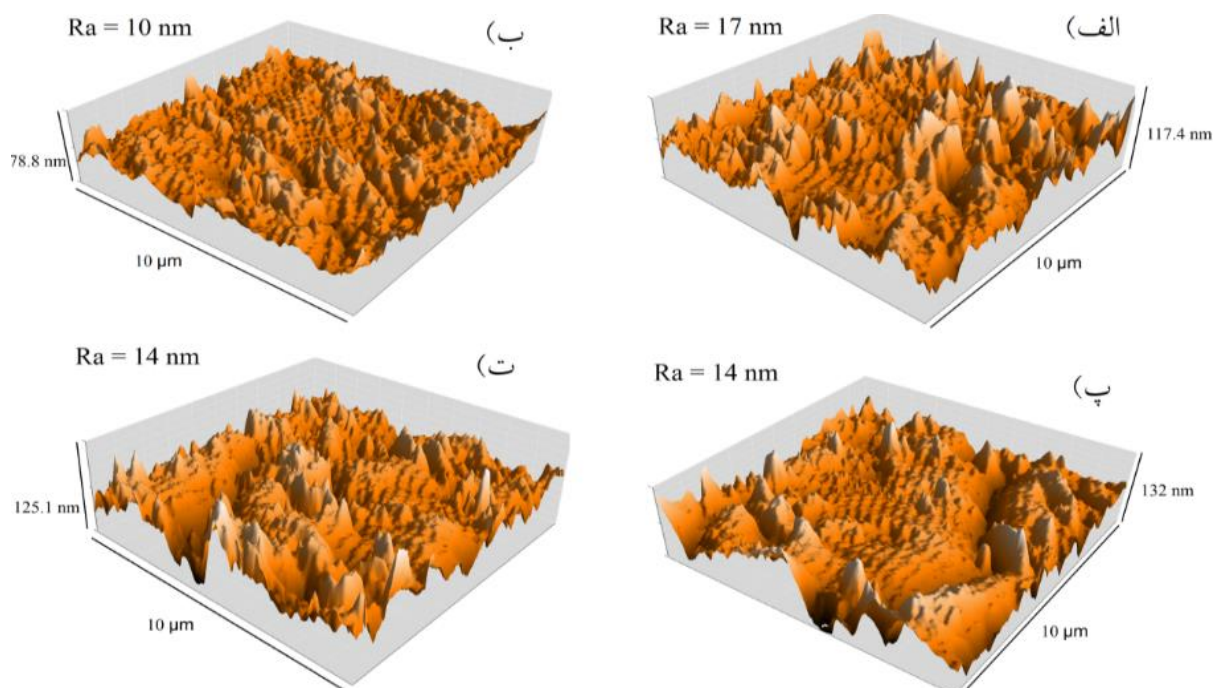
$$I_D/I_G = C(\lambda)L^2$$

در این رابطه  $L$  اندازه‌ی خوشه‌های  $sp^2$  و  $C(\lambda)$  یک عدد ثابت بوده که به طول موج لیزر وابسته است و مقدار آن برابر با  $0.055\text{ A}^{-0.2}$  می‌باشد [۶]. اندازه‌ی خوشه‌های  $sp^2$  طبق رابطه ذکر شده محاسبه و برحسب ولتاژ بایاس در شکل ۷ ارائه شده است. مطابق نمودار در ولتاژ بایاس  $50\text{ V}$  - و  $0\text{ V}$  اندازه‌ی خوشه‌های گرافیتی به ترتیب برابر است با  $9.34\text{ A}^0$  و  $9.04\text{ A}^0$ ، اما در ولتاژ بایاس  $100\text{ V}$  - اندازه خوشه‌ها به عدد  $10.44\text{ A}^0$  می‌رسد.



شکل ۷- اندازه خوشه‌های نانوغرافیتی پوشش کربن شبه‌الماس در ولتاژ بایاس  $0\text{ V}$ ،  $50\text{ V}$  -،  $100\text{ V}$  - و  $150\text{ V}$  -.

تغییر ولتاژ بایاس از  $50\text{ V}$  - به  $100\text{ V}$  - منجر به گرافیتی شدن



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی در ولتاژ بایاس (الف) ۰ V (ب) ۵۰ V (پ) ۱۰۰ V (ت) ۱۵۰ V-.

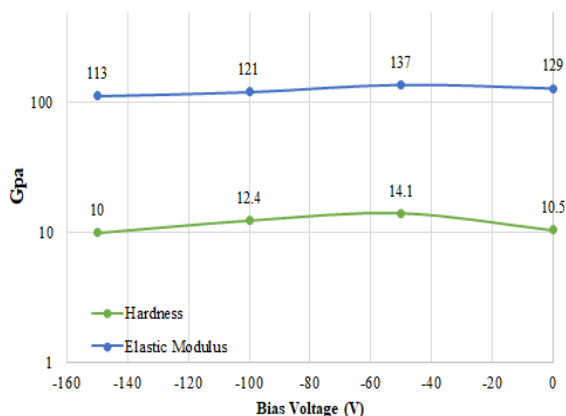
دهنده تاثیر ولتاژ بایاس بر نرخ رسوب و وابستگی نرخ رسوب به ولتاژ بایاس در لایه‌های کربن شبه الماس است. با تغییر ولتاژ بایاس از ۵۰ V به ۱۰۰ V- نرخ رسوب لایه کربنی افزایش یافته است [۵]. در واقع با افزایش ولتاژ بایاس، گونه های کربنی بیش تری به سمت زیرلایه حرکت می کند. این عامل به نوعی در افزایش نرخ رسوب نقش ایفا می کند و در نتیجه ضخامت پوشش نیز افزایش می یابد [۸].

همچنین فرض دیگر این است که با افزایش ولتاژ بایاس گونه های کربنی با انرژی جنبشی بیش تری به سطح لایه در حال رشد برخورد کرده و بر نرخ جوانه زنی و رشد نیز اثر گذار می باشد.

شکل ۱۰ نمودار سختی و مدول الاستیک بر حسب ولتاژ بایاس برای چهار نمونه‌ی لایه‌نشانی شده در ولتاژهای

به دلیل انرژی پایین یون‌های برخوردی، گونه‌های تبخیری صرفاً جذب سطح می‌شوند و به بالک پوشش نفوذ نمی‌کنند. این مسئله باعث می‌شود بر روی سطح، خوشه‌هایی از جنس  $sp^2$  ایجاد شود و زبری سطح را افزایش دهد. به همین دلیل است که پوشش اعمال شده در ولتاژ بایاس ۰V دارای زبری سطح بالایی نسبت به پوشش اعمال شده در بایاس ۵۰V- است. تصاویر FESEM از مقطع پوشش‌های کربن شبه الماس در دو ولتاژ بایاس ۵۰V- و ۱۰۰V- در شکل ۹ آورده شده است.

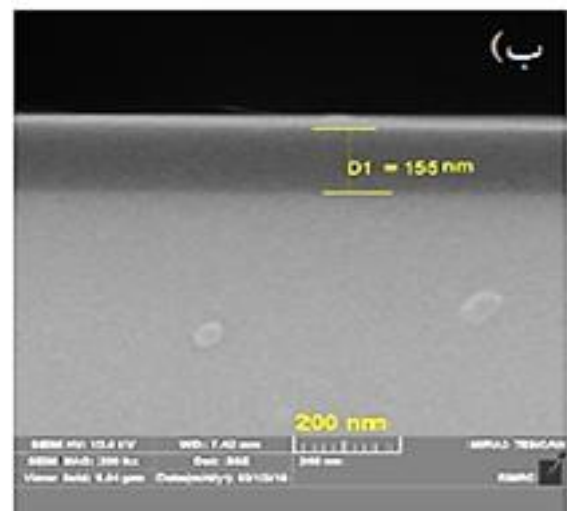
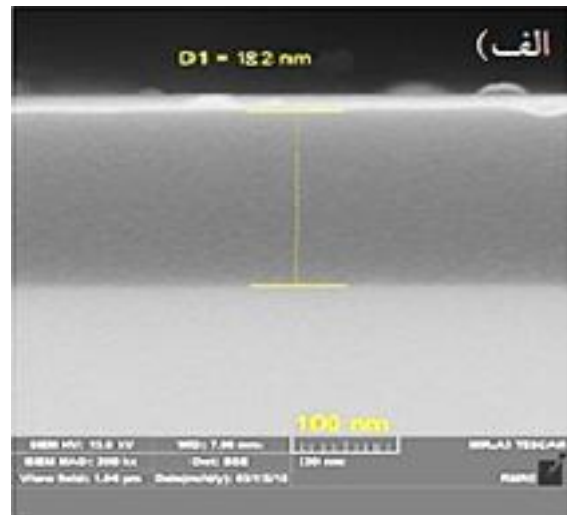
تصاویر ریزساختاری، چسبندگی و تراکم خوبی از لایه‌ها را نشان می‌دهد که این امر گویای انتخاب مناسب پارامترهای فرایندی در این پژوهش و تعامل خوب پوشش با زیرلایه است. با توجه به تصاویر، با افزایش ولتاژ بایاس ضخامت پوشش کربن شبه الماس افزایش یافته است. این پدیده نشان



شکل ۱۰- نمودار از مدول الاستیک و سختی پوشش DLC بر حسب ولتاژ بایاس برای چهار نمونه‌ی لایه‌نشانی شده در ولتاژهای بایاس ۰ V، -۵۰ V، -۱۰۰ V و -۱۵۰ V.

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، در ولتاژ بایاس ۵۰ V- انرژی جنبشی یون‌ها ناشی از اعمال ولتاژ بایاس افزایش و بدلیل غلبه نفوذ حجمی، یون‌ها در یک موقعیت زیر سطحی وارد می‌شوند. این امر باعث افزایش چگالی موضعی پوشش می‌شود و لذا تشکیل پیوندهای  $sp^3$  ناشی از افزایش چگالی موضعی، تسهیل می‌شود و در نتیجه چگالی افزایش و همچنین سختی پوشش کربنی شبه الماس نیز افزایش می‌یابد. واضح است که هر چه مقدار پیوندهای  $sp^3$  در ساختار پوشش کربن شبه الماس بیشتر باشد، سختی و مدول الاستیک نیز افزایش می‌یابد [۹ و ۱۰]. با افزایش ولتاژ بایاس تا ۱۰۰ V- سختی پوشش با کاهش مواجه شده و به عدد  $12/4 \text{ GPa}$  می‌رسد. این کاهش به دلیل افزایش ولتاژ بایاس و تاثیر منفی بر انرژی ذرات است. با افزایش بیش از حد ولتاژ بایاس، انرژی گونه‌ها از مقداری که برای نفوذ لازم است فراتر رفته و کندوپاش پوشش نیز رخ خواهد داد و روند افزایش چگالی بدلیل فرایند واهلش، مختل و در نتیجه باعث کاهش فاز  $sp^3$  موجود در پوشش می‌شود، در نتیجه سختی و مدول الاستیک

بایاس ۰ V، -۵۰ V، -۱۰۰ V و -۱۵۰ V را نشان می‌دهد.



شکل ۹- تصاویر مقطعی FESEM از پوشش کربن شبه الماس ایجاد شده در ولتاژ بایاس الف) ۱۰۰ V- و ب) ۵۰ V-.

در ولتاژ بایاس ۰ V میزان سختی پوشش برابر  $10/5 \text{ GPa}$  بود. با افزایش ولتاژ بایاس تا ۵۰ V-، مشاهده شد که سختی تا عدد  $14/1 \text{ GPa}$  افزایش یافت. دلیل این افزایش، به درصد فاز  $sp^3$  موجود در پوشش برمی‌گردد.



فرایندی در این پژوهش می‌باشد.

پوشش کاهش می‌یابد. در ولتاژ بایاس ۷-۱۵۰- نیز همین اتفاق رخ داده و سختی با کاهش بیشتری روبرو است، در این ولتاژ بایاس سختی پوشش برابر ۱۰ GPa است.

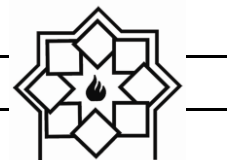
## مراجع

- [1] Donnet, Christophe, and Ali Erdemir, eds. Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] Moriguchi, Hideki, Hisanori Ohara, and Masanori Tsujioka. "History and applications of diamond-like carbon manufacturing processes." *Sei Tech Rev* 82 (2016): 52-58.
- [3] Sheeja, D., B. K. Tay, S. P. Lau, and Xu Shi. "Tribological properties and adhesive strength of DLC coatings prepared under different substrate bias voltages." *Wear* 249, no. 5-6 (2001): 433-439.
- [4] Dai, Wei, He Zheng, Guosong Wu, and Aiying Wang. "Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique." *Vacuum* 85, no. 2 (2010): 231-235.
- [5] R. M. Dey, S. B. Singh, A. Biswas, R. B. Tokas, N. Chand, S. Venkateshwaran, D. Bhattacharya et al. "Substrate bias effects during diamond like carbon film deposition by microwave ECR plasma CVD." *Current Applied Physics* 8, no. 1 (2008): 6-12.
- [6] Robertson, John. "Diamond-like amorphous carbon." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37, no. 4-6 (2002): 129-281.
- [7] Ward, Liam, Fabian Junge, Andreas Lampka, Mark Dobbertin, Christoph Mewes, and Marion Wienecke. "The effect of bias voltage and gas pressure on the structure, adhesion and wear behavior of Diamond like Carbon (DLC) coatings with Si interlayers." *Coatings* 4, no. 2 (2014): 214-230.
- [8] Ritwik Kumar Roy, Sk. Faruque Ahmed, Jin Woo Yi, Myoung-Woon Moon, Kwang-Ryeol Lee, Youngha Jun, "Improvement of adhesion of DLC coating on nitinol substrate by hybrid ion beam deposition technique", *Vacuum* 83 (2009) 1179-1183.
- [9] Kim, H., D. H. Jung, B. Park, K. C. Yoo, J. J. Lee, and J. H. Joo. "The effect of the substrate bias voltage and the deposition pressure on the properties of diamond-like carbon produced by inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition." *Surface and Coatings Technology* 193, no. 1-3 (2005):

## ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی تاثیر ولتاژ بایاس بر تحولات ساختاری و خواص مکانیکی پوشش کربن شبه الماس ایجاد شده توسط فرایند پرتو یونی پرداخته شد. نتایج بدست آمده از این مطالعه به شرح زیر است:

- (۱) با تغییر ولتاژ بایاس از ۰ V تا ۷-۵۰- میزان فاز  $sp^3$  افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیش‌تر ولتاژ بایاس تا مقادیر ۷-۱۰۰- و ۷-۱۵۰-، میزان پیوندهای  $sp^3$  کاهش یافته است که آن را می‌توان به پدیده‌ی کندوپاش مجدد و کاهش روند افزایش چگالی بدلیل افزایش انرژی ذرات و پدیده واهلش مربوط دانست.
- (۲) زبری سطح پوشش در ولتاژهای بایاس ۰ V، ۷-۵۰-، ۷-۱۰۰- و ۷-۱۵۰- به ترتیب برابر ۱۷ nm، ۱۰ nm، ۱۴ nm و ۱۴ nm بود. کم‌ترین میزان زبری سطح پوشش در ولتاژ بایاس ۷-۵۰- بدست آمد.
- (۳) نتایج آزمون نانو سختی‌سنجی نشان داد که در ولتاژ بایاس ۷-۵۰- سختی برابر ۱۴/۱ GPa بود و در سایر ولتاژهای بایاس یعنی ۰ V، ۷-۱۰۰- و ۷-۱۵۰- سختی مقادیر کم‌تری داشته و به ترتیب برابر ۱۰/۵ GPa، ۱۲/۴ GPa و ۱۰ GPa است.
- (۴) تصاویر FESEM از مقطع پوشش‌های کربن شبه الماس در دو ولتاژ بایاس ۷-۵۰- و ۷-۱۰۰- ریزساختاری متراکم و چسبندگی مطلوب لایه‌ها را به زیرلایه نشان می‌دهد که این امر گویای انتخاب مناسب پارامترهای



255-258.

- [10] H. Kitsunai, K. Hokirigawa, Transitions of microscopic wear mode of silicon carbide coatings by CVD during repeated sliding observed in an SEM tribosystem, Proc. 6th Int. Congr. Tribol., Vol. 3, Budapest, Hungary, Aug. 30–Sept. 2, 1993, pp. 207–212.

## **Effect of Bias Voltage on Structural and Mechanical Characteristics of Diamond-Like Carbon Thin Film Applied by Ion Beam Deposition**

Masoud Sarvari, Seyed Hojatollah Hosseini\*, MohammadReza Ebrahimi Fordoei, Saeid Mersagh Dezfuli  
Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

\* nnshosseini@mut.ac.ir

**Abstract:** This study, investigates the effect of bias voltage on structural changes of diamond-like carbon thin film created by ion beam deposition is investigated. For this purpose, the bias voltage in the values of 0 V, -50 V, -100 V and -150 V on the AA5083 aluminum alloy was considered. Raman spectroscopy was used to evaluate structural. Influence of the bias voltage on the thickness and roughness of coatings by atomic force microscope (AFM) and field emission scanning electron microscope (FESEM) were investigates. Hardness and elastic modulus were measured by nanoindentation test. The results of Raman analysis showed the highest amount of  $sp^3$  bonds in the diamond-like carbon thin film at bias voltage of -50 Vs. results of AFM showed the lowest of surface roughness (10 nm) at bias voltage of -50 Vs. The hardness of diamond-like carbon thin film was 14.1 GPa at the bias voltage of -50 Vs.

**Keywords:** Diamond like Carbon, Biase Voltage, ion beam deposition, AA5083 aluminum alloy.



## همبستگی بین ساختار کریستالی و ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های نازک اکسید روی آلایش یافته با مس

نوع مقاله: علمی پژوهشی

لعیا دژم\*، امیر هوشنگ رضانی

گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

\* Layadejam@gmail.com

### چکیده:

لایه‌های نازک اکسید روی خالص<sup>۱</sup> و آلایش یافته با مس<sup>۲</sup> توسط کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی<sup>۳</sup> تهیه شد. ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی این لایه‌های نازک به کمک تکنیک‌های مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup>، میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۵</sup>، طیف‌سنج نوری<sup>۶</sup> فوتولومینسانس<sup>۷</sup> مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌های نازک اکسید روی نقص‌های کریستالی و میکرو تنش‌های را در شبکه کریستالی نشان دادند. بازپخت لایه اکسید روی آلایش یافته با مس اندازه کریستالی را در جهت بلوری (۰۰۲) افزایش داد. پارامتر شبکه C در ساختار هگزاگنال به دلیل تطبیق اتم‌های مس در موقعیت‌های تعادلی کاهش یافت. بازپخت لایه اکسید روی آلایش یافته با مس شدت پیک فوتولومینسانس را افزایش داد و آلایش مس در ساختار کریستالی لایه‌های نازک اکسید روی باعث ایجاد نشر نور سبز در ۵۳۰ نانومتر گردید.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱ اسفند ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۰ مرداد ۱۴۰۱

صفحه ۷۰ تا صفحه ۸۱

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

### کلیدواژه:

لایه نازک اکسید روی، لایه نازک اکسید روی آلایش یافته با مس، کندوپاش، بازپخت.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.31.4

کد DOR:

<sup>۱</sup> ZnO

<sup>۲</sup> Cu:ZnO(CZO)

<sup>۳</sup> Radio Frequency

<sup>۴</sup> XRD(X-ray diffraction)

<sup>۵</sup> AFM (Atomic Force Microscopy)

<sup>۶</sup> Spectrophotometer

<sup>۷</sup> Photoluminescence



## ۱- مقدمه

نمود. لایه نازک و نانوساختارهای اکسیدروی پایه مواد اکسیدهای شفاف رسانا هستند که در یک بازه وسیعی از تجهیزات اپتوالکتریکی، سطوح موج آکوستیکی، سنسورها، فتوالکترودها، نمایشگرهای قابل انعطاف، موجبرهای اپتیکی و الکترودهای شفاف برای سلول های خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته اند [۳]. آلایش اکسید روی با اتم های مس خصوصیات الکتریکی و اپتیکی را تغییر می دهد اما تاثیر مس در اکسید روی قابل بحث می باشد. اکسید روی آلایش یافته با مس از این جهت که اتم های مس تمایلی به خوشه شدن ندارند بسیار جالب توجه هستند. وجود نانوخوشه ها در لایه های نازک می توانند ایجاد فاز مغناطیسی کنند که در تکرارپذیری آن ها یک نقص محسوب می شود اما اکسید روی دوپ شده با مس به دلیل جایگزین شدن اتم مس در مکان های روی و نه خوشه بندی رفتارهای نانومغناطیسی می توانند داشته باشند. بسیاری از مشاهدات آزمایشی منجر به تعدادی فرضیات شده است. گزارش های متفاوتی نشان داده اند که اتم های مس در اکسید روی به حالت یون مس دو بار مثبت و یا یون مس یک بار مثبت و یا حالت ترکیبی<sup>۴</sup> [۴] حضور دارند. ممکن است در کنار جایگاه های یون مس دو بار مثبت تعدادی از اتم های مس در مکان هایی بینابینی در حالت های دیگر والانس مانند یون مس یک بار مثبت نیز باشند، که منجر به پایداری شبکه می شوند [۵]. از طرفی دیگر، مس به عنوان یک پذیرنده عمیق<sup>۵</sup> در اکسید روی است. اتم های مس می توانند برای کاهش غلظت حامل ها در اکسید روی نوع n استفاده می شوند. ناخالصی مس به عنوان یک مرکز بهبود

لایه نازک و نانوساختارهای اکسید روی، پایه مواد اکسیدهای شفاف رسانا<sup>۱</sup> هستند. اکسید روی یک ماده چند منظوره پر کاربرد در زمینه نیمه رساناها به دلیل باند گپ مستقیم ۳,۳۷ الکترون ولت و انرژی پیوندی اکسیتونی<sup>۲</sup> ۶۰ میلی الکترون ولت در دمای اتاق هستند [۱]. برای بهبود خصوصیت های فیزیکی اکسید روی مانند کنترل یا مهندسی باند گپ با آلایش، آلیاژ کردن یا ساخت نانوکامپوزیت های آن با عناصری مانند آلومینیوم، مس، کبالت، منیزیم و غیره استفاده می شوند. به همین منظور در این تحقیق، لایه های نازک آلایش یافته اکسید روی با عناصر مس به عنوان ساختاری پر کاربرد مورد بررسی قرار گرفته اند. هدف به دست آوردن یک لایه رسانای شفاف ۱۰ پایه اکسید روی مناسب است [۲]. که برای ساخت آن از ناخالصی مس استفاده خواهد شد. بدین ترتیب انتظار رسانایی بهتر و شفافیت بالای لایه ها است. در حالی که با تغییرات این ناخالصی ها در جستجو نیمه رسانای نوع p نیز خواهیم بود. در آن صورت ترکیب اکسید روی با ناخالصی مس برای ساخت اتصالات یکسان<sup>۳</sup> معرفی خواهد شد. به طور کلی، اکسیدهای رسانا شفاف، اکسیدهایی دوتایی یا سه تایی از فلزات با چگالی حامل های آزاد زیاد هستند که رسانش الکتریکی خوب و طیف عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی و ماورابنفش دارند. از نظر استوکیومتری اکسیدهای شفاف رسانا به طور ذاتی رسانش و عبور بالایی را ندارند اما بعضی مشخصات و خصوصیت ها را می توان با اضافه کردن ناخالصی در فرایند اکسیداسیون با یک ترکیب غیراستوکیومتری ایجاد

<sup>۴</sup>  $Cu^{2+} / Cu^{1+}$

<sup>۵</sup> Deep Acceptor

<sup>۱</sup> Transparent Conductive Oxides

<sup>۲</sup> Energy Exciton Binding

<sup>۳</sup> Homojunction



ساختار الکترونیکی عمل می‌کند زیرا شکل‌گیری یک حفره در پوسته<sup>۱</sup> پیچیده است. اتم‌های مس در ساختار اکسید روی معمولاً به عنوان یک چشمه نشر سبز مورد توجه قرار می‌گیرد. بیش‌تر نمونه‌های اکسید روی با ناخالصی مس نشر سبز را نشان داده‌اند.

در این تحقیق، ساختار لایه نازک اکسید فلزی شفاف اکسید روی را با ساختار اکسید روی آلایش یافته با مس در دمای اتاق و بازپخت شده آن در ۵۰۰ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفت و تاثیرات ویژگی‌های فیزیکی پایه ماده از قبیل: خصوصیات الکتریکی، اپتیکی و ساختاری آن‌ها را که بسیار مهم و کاربردی می‌باشد، مورد کنکاش قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

برای رشد لایه‌های اکسید روی و اکسید روی آلایش یافته با مس از دستگاه مغناطیسی کندوپاش فرکانس رادیویی مدل<sup>۲</sup> و شرایط یکسان آزمایش مطابق جدول ۱ تهیه شد. ابتدا محفظه کندوپاش را تا فشار  $10^{-5} \times 2$  تور خلا نموده و سپس گاز کاری

که آرگون و ترکیب آرگون/ اکسیژن بود وارد محفظه شد و با اعمال توان کندوپاش مناسب، پلاسما تشکیل شد و ذرات هدف کنده شده و بر روی زیرلایه اتم به اتم انباشت یافتند. برای رشد لایه‌های اکسید روی آلایش یافته با مس یک هدف<sup>۳</sup> برای دستگاه کندوپاش با قطر ۳ اینچ ساخته شد (شکل ۱).

با توجه به مطالعات و آزمایش‌های مختلف، بهترین و مناسب ترین هدف برای سیستم کندوپاش که لایه‌های نازک با یکنواختی و کیفیت خوب حاصل شود، ساخت هدف به روش ریخته‌گری است. بنابراین برای این منظور ابتدا گرانول‌های فلزات مس و روی با خلوص ۹۹٫۹۹٪ را تهیه و سپس نسبت ۹۰ به ۱۰ درصد وزنی از گرانول‌های فلزی روی و مس را در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس ذوب کرده و داخل قالب ریخته و در نهایت با ضخامت و سطح مناسب ماشین کاری شد. همچنین، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۴</sup> برای اطمینان از درصد مناسب دو فلز مس و روی در ساختار هدف آماده شده و خالص بودنش انجام شد، که در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- شرایط بهینه آزمایش کندوپاش فعال برای انباشت لایه اکسید روی و اکسید روی آلایش یافته با مس

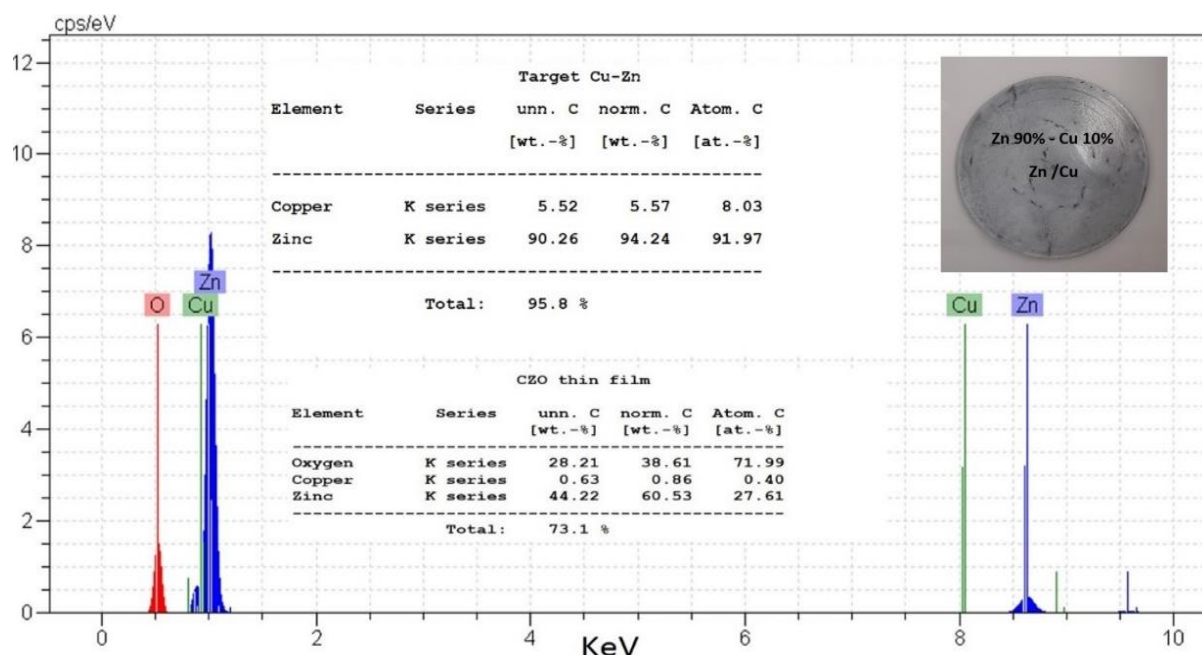
نمونه	زیر لایه	ضخامت لایه $\pm 5\text{nm}$	توان کندوپاش W	گاز کندوپاش	فشار کاری torr	فشار پایه torr	زمان کندوپاش min	دمای بازپخت °C
ZnO	شیشه کوارتز	۲۳۰	۱۲۵	آرگون	$6 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-5}$	۷۵	-
CZO	شیشه کوارتز	۲۳۰	۱۷۰	۷۰٪ آرگون ۳۰٪ اکسیژن	$6 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-5}$	۷۰	-
CZO-۵۰۰	شیشه کوارتز	۲۳۰	۱۷۰	۷۰٪ آرگون ۳۰٪ اکسیژن	$6 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-5}$	۷۰	۵۰۰

<sup>۲</sup> Target

<sup>۴</sup> EDS

<sup>۱</sup> Cu 3d

<sup>۲</sup> MSS160



شکل ۱- طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس لایه اکسید روی آلیاژ یافته با مس به همراه جدول درصد عناصر

گرفت. مقاومت الکتریکی سطحی لایه‌ها با پروب چهار نقطه ای مدل میلر<sup>۵</sup> اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

با استفاده از داده‌های آنالیز طیف پراش و به کمک نرم‌افزار<sup>۶</sup> ساختار بلوری لایه‌ها بررسی و شناسایی فاز گردید. در شکل ۲ طرح پراش اشعه X و نتایج حاصل از طیف‌ها و محاسبات آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. برای تمامی نمونه‌ها میانگین اندازه بلورک‌ها از فرمول شرر<sup>۷</sup> محاسبه شد، که در این رابطه  $t$  اندازه خرده بلور،  $\theta$  زاویه پراش،  $k = 0.89$  و  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  پهنای طرح پراش در نیمی از بیشینه شدت<sup>۸</sup> بر حسب رادیان می‌باشد.

بعد از رشد برای بهبود کیفیت لایه‌ها، بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در محیط گاز آرگون به مدت ۱ ساعت انجام شد. به منظور شناسایی ساختار کریستالی لایه‌های نازک و تجزیه و تحلیل خواص ریزساختاری آن‌ها، اندازه‌گیری‌های پراش اشعه ایکس با استفاده از پراش سنج مدل<sup>۱</sup> با تابش<sup>۲</sup> انجام شد. عناصر موجود در لایه‌های نازک تهیه شده توسط طیف‌سنج اشعه ایکس پراکنده انرژی متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> تعیین شد. همچنین برای تعیین نسبت مس به روی در هدف استفاده شد. یک میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۴</sup> برای مطالعه سطح نمونه‌ها استفاده شد. خواص فوتولومینسانس با استفاده از تابش تولید شده با یک لامپ زنون (طول موج تحریکی ۳۲۰ نانومتر) مورد بررسی قرار

<sup>۵</sup> FPP- 5000 Miller Inc.

<sup>۶</sup> Xpert

<sup>۷</sup>  $t = k\lambda/\beta\cos\theta$

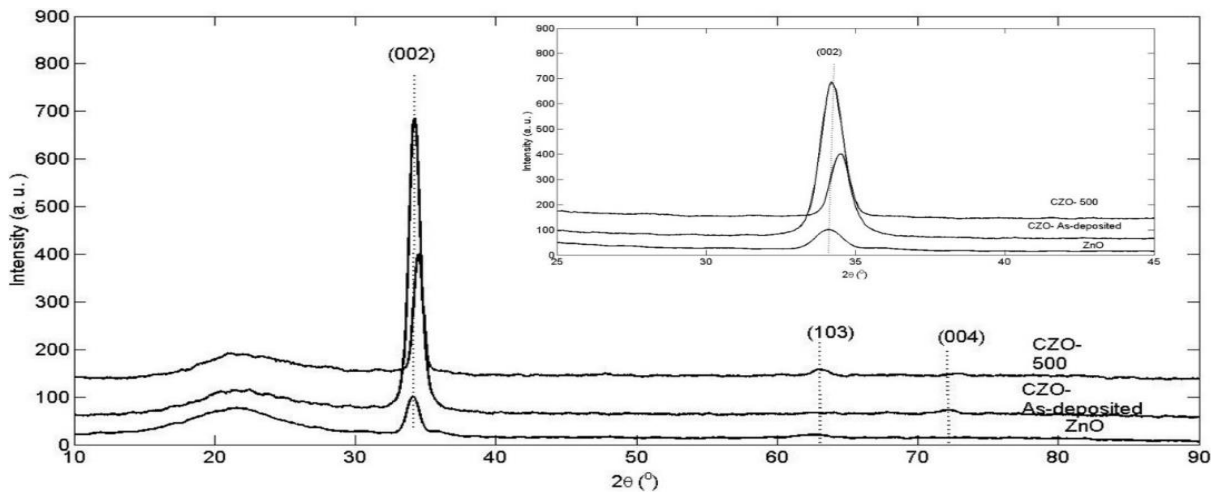
<sup>۸</sup> FWHM

<sup>۱</sup> STOE-XRD

<sup>۲</sup> CuKa ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )

<sup>۳</sup> SEM, VEGA-TESCAN LMU

<sup>۴</sup> AFM, Veeco, Santa Barbara, CA



شکل ۲- طیف پراش اشعه X اکسید روی و اکسید روی آرایش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه.

طرح پراش لایه‌های اکسید روی با ساختار کریستالی هگزاگونال با جهت ترجیحی (۰۰۲) را نشان می‌دهند. طیف پراش لایه‌های نازک اکسید روی آرایش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده یک پیک اصلی (۰۰۲) اکسید روی را با شدت قابل توجهی مطابق با PDF کارت به شماره [۱۱۳۶-۰۰۱-۰۰] نمایش می‌دهند. در طیف هر دو نمونه اکسید روی آرایش یافته با مس هیچ پیک دیگری از ترکیب های اکسید مس و مس<sup>۱</sup> مشاهده نشد.

برای جهت بلوری (۰۰۲) ثابت شبکه  $c$  مطابق رابطه  $c = \lambda / \sin \theta$  محاسبه شد [۶]. تنش و کرنش در لایه‌های نازک

اکسید روی مطابق رابطه‌های زیر محاسبه می‌شوند [۷]:

$$\varepsilon = \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \quad (1)$$

$$\sigma = -233 \times 10^9 \left( \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \right) Pa \quad (2)$$

که در روابط ۱ و ۲  $c_{bulk}$  ثابت شبکه بدون کرنش و  $c_{film}$  ثابت شبکه لایه،  $\varepsilon$  کرنش و  $\sigma$  تنش است. میزان تنش و کرنش در لایه‌ها محاسبه و در جدول ۲ نمایش داده شده است.

جدول ۲- اطلاعات محاسبه شده توسط پراش اشعه X لایه‌های نازک

تنش ( $\times 10^9 Pa$ )	کرنش	زبری RMS (nm)	اندازه بلورک (nm)	FWHM (درجه)	پارامتر شبکه (Å)	2θ(°)	نمونه
-۴,۰۵۶	۰,۰۱۴۷	۶,۱۵	۱۴,۵	۰,۵۷۶	۵,۲۶	۳۴,۰۷۲	ZnO
-۲,۸۶۶	۰,۰۱۲۳	۳,۸۱	۱۰,۶	۰,۷۸۷۲	۵,۲۴	۳۴,۲۰	CZO
۱,۰۷۸-	۰,۰۰۴۶	۳,۲۳	۲۴,۷	۰,۳۳۶۰	۵,۲۰	۳۴,۳۷	CZO-۵۰۰

<sup>۱</sup> CuO, Cu<sub>2</sub>O و Cu



پراش لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس با اکسید روی جابه‌جایی پیک (۰۰۲) از مکان ۳۴,۱۴ به ۳۴,۲۴ یعنی به سمت ۲θ بزرگتر مشاهده می‌شود. ممکن است به دلیل جایگزین شدن یون مس<sup>۱</sup> به جای یون روی<sup>۲</sup> در ساختار شبکه باشد و از آنجایی که شعاع یونی مس (۰,۷۳ نانومتر) اندکی کوچکتر از شعاع یونی روی (۰,۷۴ نانومتر) است. ثابت شبکه c با قرارگیری اتم مس به جای روی در شبکه کریستالی کوچکتر می‌شود و در طیف پراش پیک به سمت ۲θ بیش‌تر جابه‌جا شده است [۸].

از طرفی دیگر، با بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس نیز پیک (۰۰۲) به سمت ۲θ بیش‌تر جابه‌جا شده است، گرمایی باعث بهم چسبیدن دانه‌ها شده و اندازه آن‌ها افزایش یافته است.

تصویرهای به دست آمده از آنالیز میکروسکپ نیروی اتمی در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. به ترتیب شکل سمت چپ مربوط به اکسید روی، شکل وسط مربوط به اکسید روی آرایش یافته با مس و شکل سمت راست اکسیدروی آرایش یافته با مس و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه می‌باشد. زبری<sup>۴</sup> سطوح نمونه‌ها در جدول ۲ نیز نشان داده شده است. تغییرات زبری سطح لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس با لایه اکسیدروی مقایسه شده است. تصاویر نشان می‌دهد، که بازپخت باعث افزایش اندازه دانه‌ها شده است. بدین ترتیب که با بازپخت لایه، هم اندازه دانه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس افزایش یافته (آنالیز پراش اشعه X) و هم اندازه ذرات، که در حقیقت ذرات از بهم چسبیدن بلورک‌ها به دست می‌آیند.

<sup>۴</sup> RMS (Roughness)

که نشان از وجود یون‌های مس در مکان‌هایی داخل ساختار شبکه اکسید روی دارد و ساختار کریستالی هگزاگونال در لایه های اکسید روی آرایش یافته با مس تغییر نکرده است.

طیف پراش اشعه X لایه اکسید روی آرایش یافته با مس بدون بازپخت ساختار هگزاگونال با پیک‌های ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴) مربوط به محور c را نشان می‌دهد که با بازپخت پیک ضعیف (۰۰۴) از بین‌رفته و پیک (۱۰۳) مربوط به ساختار هگزاگونال اکسید روی ایجاد شده است. طیف پراش لایه اکسید روی آرایش یافته با مس نشان دهنده این واقعیت است که اتم‌های مس جایگزین اتم‌های روی در شبکه کریستالی هگزاگونال اکسید روی شده است. با مقایسه طیف که دلیل آن تغییر یا کاهش تنش و کرنش موجود در لایه دانست که با بازپخت کاهش یافته و پیک به سمت راست جابه‌جا شده است [۹]. در جدول ۲ مقادیر تنش و کرنش محاسبه شده که با بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس کاهش یافته است.

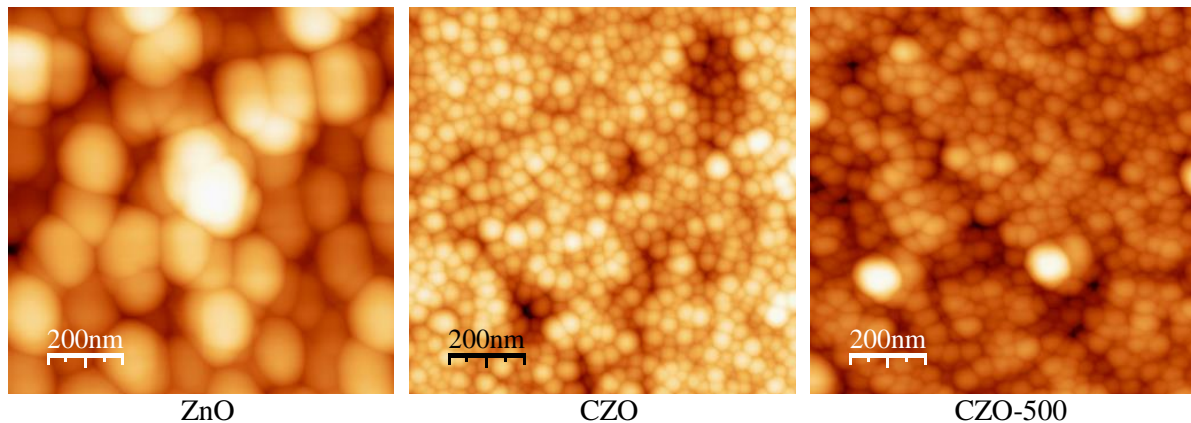
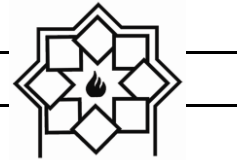
همچنین با بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس ثابت شبکه c نیز کاهش یافته است (جدول ۲) با توجه به مطالعات تئوری، گرما باعث کاهش کرنش در لایه شده و سستی<sup>۳</sup> در لایه اتفاق افتاده و ثابت شبکه با بازپخت کاهش یافته است.

از طرفی دیگر، پهنای طرح پراش در نیمی از بیشینه شدت پیک (۰۰۲) بعد از بازپخت لایه اکسید روی آرایش یافته با مس کاهش یافته که نشان‌دهنده بهبود کیفیت لایه است و با بازپخت لایه، دانه‌ها (بلورک‌ها) بزرگتر شده‌اند. یعنی انرژی

<sup>۱</sup> Cu<sup>2+</sup>

<sup>۲</sup> Zn<sup>2+</sup>

<sup>۳</sup> relaxation



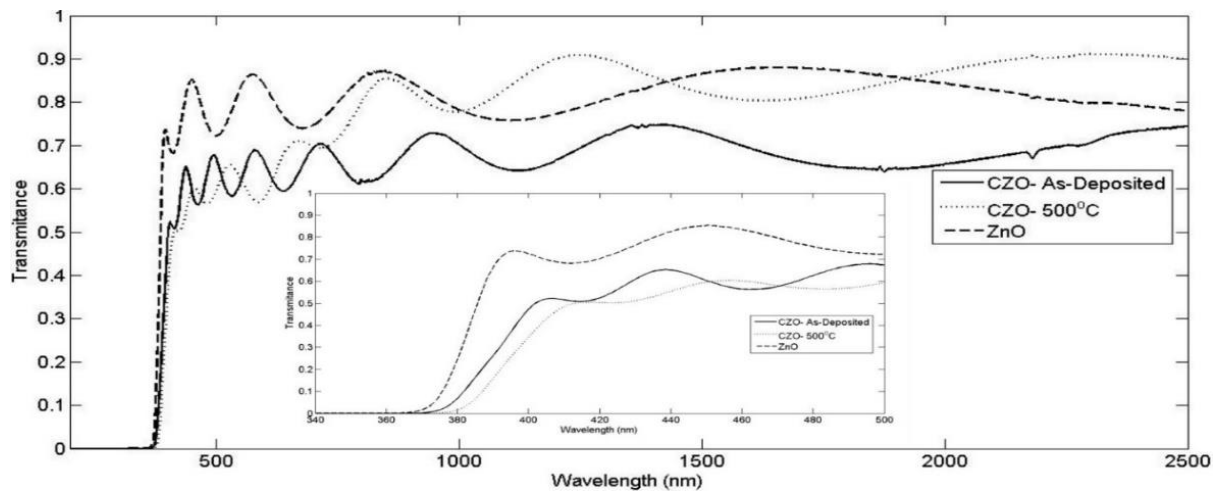
شکل ۳- تصاویر AFM اکسید روی و اکسید روی آرایش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه سلیسیوس

وجود آن‌ها یک نیروی عقب‌رانی یا پس‌کشی در مرزخانه‌ها ایجاد می‌کند. اگر این نیرو بیشتر از نیروی پیش‌ران رشد دانه‌ها باشد ذرات نمی‌توانند رشد کنند و بزرگتر شوند. بنابراین حضور یون‌های مس در اکسید روی از رشد دانه‌های کریستالی جلوگیری می‌کند.

شکل ۴ تغییرات عبور در طول موج‌های ۲۵۰۰-۲۰۰ نانومتر برای لایه‌های اکسید روی و آرایش یافته آن با مس را نشان می‌دهد. به کمک رابطه  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$  که  $d$  ضخامت لایه‌ها،  $T$  میزان عبور و  $\alpha$  ضریب جذب لایه‌ها محاسبه و در شکل ۵ رسم شد و تاثیر بازپخت لایه بر پارامترهای اپتیکی نمایش داده شد. طیف عبور لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس نشان دهنده طبیعت شفاف در ناحیه مرئی است که با بازپخت میزان این شفافیت در ناحیه مرئی تغییر زیادی نداشته است. همچنین میزان عبور لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس در مقایسه با اکسید روی در ناحیه مرئی کاهش یافته است.

انرژی گرمایی باعث پخش سطحی در لایه می‌شود. بنابراین ذرات انرژی لازم برای حرکت و ایجاد ذرات بزرگتر را پیدا می‌کنند. زبری سطوح با بازپخت خیلی تغییر نکرده است. همانطور که در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است، اندازه بلورک‌ها و دانه‌های لایه اکسید روی آرایش یافته با مس نسبت به اکسید روی کوچکتر هستند. دلیل کوچکتر بودن اندازه ذرات و دانه‌های اکسید روی را در مقایسه با اکسید روی آرایش یافته با مس، که شرایط رشد یکسان دارند می‌توان این گونه بیان نمود: عامل مقاوم و مانع رشد ذرات در حقیقت، عدم حرکت مرزخانه‌ها است [۱۰]. مقاومت حرکت مرزخانه‌ها به وسیله تاثیر زنی-پینینگ<sup>۱</sup> [۱۱] بیان می‌شود. ناخالصی‌ها (اتم‌های مس) در سطح اکسید روی از حرکت مرزخانه‌ها جلوگیری می‌کنند. در لایه‌های اکسید روی زمانی که مرزها حرکت می‌کنند به اتم روی بینایی می‌چسبند و ذراتی بزرگتر ایجاد می‌شود. ولی در لایه‌های اکسید روی آرایش یافته با مس چون یون‌های مس را جایگزین داریم در مرز دانه‌ها

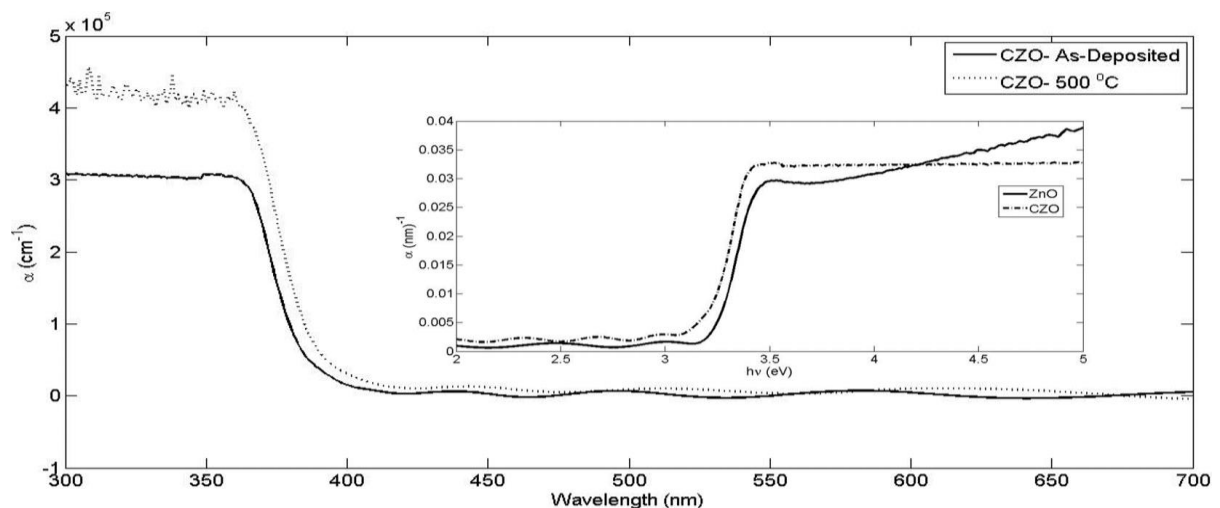
<sup>۱</sup> Zener-Pinning



شکل ۴- طیف عبور لایه‌های نازک اکسید روی و اکسید روی آلاینش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه

مطابق شکل ۵ لبه جذب اکسید روی آلاینش یافته با مس مانند لایه اکسید روی تیز هستند و با بازپخت لبه جذب تیزتر نیز شده است. همچنین در مقایسه با لایه اکسید روی یک جابه جایی به سمت طول موج‌های بزرگتر (جابه‌جایی قرمز) را داریم که با بازپخت، این جابه‌جایی قرمز همچنان مشاهده می‌شود. یعنی با بازپخت لبه جذب تیزتر شده و به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا شده است.

با ورود اتم مس در ساختار اکسید روی کاهش عبور در ناحیه مرئی ممکن است مربوط به نقص‌های جایگزینی مس / روی در شبکه یا جاهای خالی اکسیژن در شبکه و یا پراکندگی در مرزخانه‌ها باشد. همچنین شروع عبور در ناحیه ماورابنفش یا لبه جذب در لایه‌های اکسید روی آلاینش یافته با مس نسبت به اکسید روی به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا شده است که با بازپخت این جابه‌جایی افزایش یافته است.



شکل ۵- ضریب جذب لایه‌های نازک اکسید روی و اکسید روی آلاینش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه.



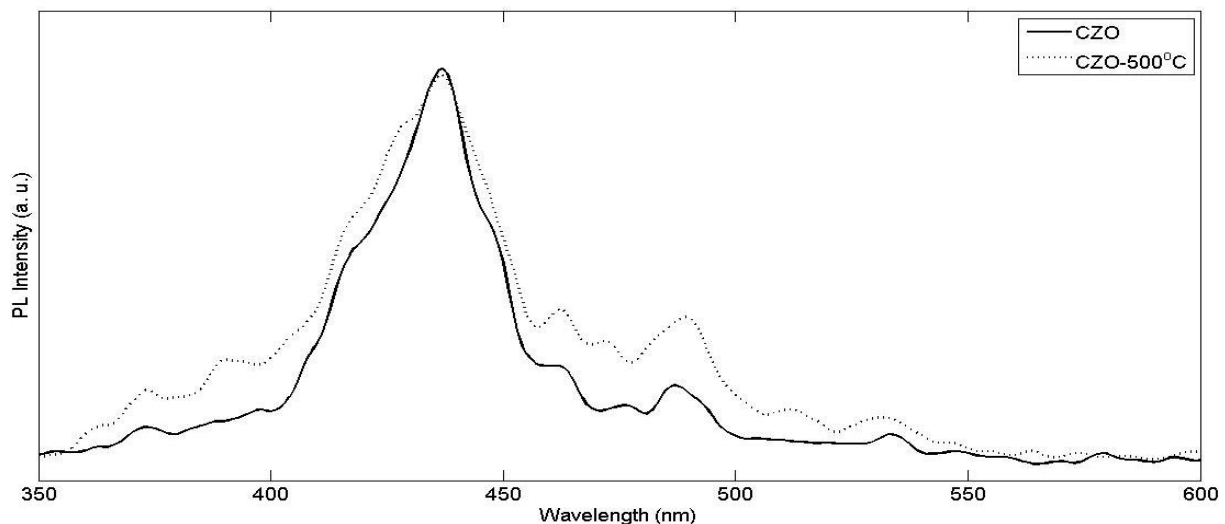


از طیف جذب لایه‌ها می‌توان گذار مستقیم را برای آن‌ها، دقیقاً شبیه به لایه‌های اکسید روی، حدس زد. همچنین مانند مطالعات گذشته دیگران [۱۳] با ورود ناخالصی مس در لایه اکسید روی لبه جذب به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا شده است. که دلیل آن کیفیت کریستالی ساختار لایه می‌باشد، با بازپخت کیفیت کریستالی بهتر می‌شود چون نقص‌ها و ترازهای جایگزین شده در لایه‌ها کم‌تر شده است، بنابراین لبه جذب به سمت طول موج‌های بیش‌تر جابه‌جا شده است. برای بررسی خصوصیات نشر تابشی لایه‌های نازک طیف فوتولومینسانس آن‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. برای تعیین دقیق هر پیک در طیف نشری فیت‌های گوسی برای همه نمونه‌ها در شکل ۷ رسم شده است.

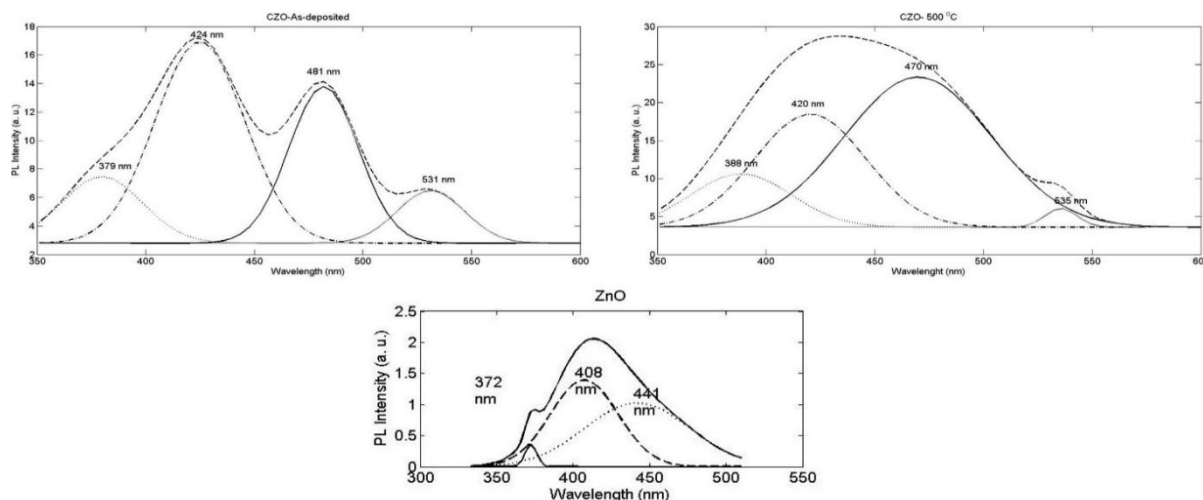
همانطور که در شکل ۷ مشخص شد چهار پیک نشری در لایه‌های نازک اکسید روی آلایش یافته با مس وجود دارد که مربوط به نشرهای ماورابنفش و مرئی هستند. مقدار مقاومت ویژه الکتریکی لایه‌های اکسید روی آلایش یافته با

مس بدون بازپخت  $0.43 \Omega\text{cm}$  و بازپخت شده با بازپخت شدت طیف نشری افزایش یافته است که می‌تواند حاصل افزایش چگالی حامل‌ها باشد. تفاوت پیک‌های نشری لایه‌های اکسید روی آلایش یافته با مس با اکسید روی نشر نور سبز است که در طول موج  $530 \text{ nm}$  نانومتر می‌باشد. این پیک مربوط به گذار از ترازهای دهنده عمیق به نوار والانس است که در اثر نقص جاهای خالی اکسیژن ایجاد می‌شود [۱۴]. همچنین نشر سبز ناشی از جایگزین شدن یون‌های مس یک و دو بار مثبت به جای اتم روی در ساختار اکسید روی است [۱۵]. بنابراین طیف فوتولومینسانس لایه‌ها وجود مس در لایه و ترازهای پذیرنده را نشان می‌دهد.

$0.25 \Omega\text{cm}$  اندازه‌گیری شد و نوع حامل‌ها  $p$  بود. تغییرات مقاومت الکتریکی با بازپخت می‌تواند در اثر تغییرات سطحی لایه و کاهش مرزدانه‌ها باشد. زیرا با بازپخت اندازه دانه‌ها افزایش یافته و مرزدانه‌ها که باعث پراکندگی حامل‌های بار می‌شوند، کم‌تر شده است.



شکل ۶- طیف PL لایه‌های نازک CZO بدون بازپخت و بازپخت شده



شکل ۷- طیف PL و فیت‌های گوسی لایه‌های نازک اکسید روی و اکسید روی آلایش یافته با مس بدون بازپخت و بازپخت شده

رسانایی را از ۲,۳۲ به ۴ S/cm و همچنین شدت پیک نشری فوتولومینسانس را افزایش داد.

### سپاسگزاری‌ها

این مقاله علمی با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب انجام شده است.

### منابع

- [1]. M. Ilkhani, L. Dejam, "Structural and optical properties of ZnO and Ni: ZnO thin films: the trace of post-annealing", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, (2021), 32, 3460.
- [2]. H. Honarvar Nazari, L. Dejam, "Investigation of post-annealing effect on Al: ZnO thin films crystallinity and photoluminescence properties", Physica B: Condensed Matter, (2021), 413461.
- [3]. Sh. Solaymani, Ş. Tãlu, N. Beryani Nezafat, L. Dejam, A. Shafiekhani, A. Ghaderi, A. Zelati, "Optical properties and surface dynamics analyses of homojunction and hetrojunction Q/ITO/ZnO/NZO and Q/ITO/ZnO/NiO thin films", Results in Physics, (2021) 29, 104679.
- [4]. Chakraborti, D., Narayan, J., Prater, J. T., "Room temperature ferromagnetism in

با بازپخت شدت پیک فوتولومینسانس افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش چگالی حامل‌ها است. بنابراین مقادیر مقاومت کاهش و رسانایی بیش‌تر شده است. همچنین، مقاومت الکتریکی لایه اکسید روی آلایش‌یافته با مس در مقایسه با اکسید روی (۰/۵۱ Ωcm) کاهش یافته است. وجود ناخالصی اتم‌های مس در داخل شبکه اکسید روی باعث کاهش مقاومت الکتریکی لایه‌ها می‌شود [۱۵].

### ۴- نتیجه‌گیری

آلایش اکسید روی با مس و بازپخت آن به طور قابل توجهی ساختار، میکرومورفولوژی و خواص نورتایی لایه‌های نازک اکسید روی رشد یافته توسط کندوپاش را تغییر دادند. آلایش ساختار اکسید روی با مس منجر به افزایش رشد ترجیحی محور c (۰۰۲) نسبت به لایه‌های اکسید روی شد و یک نشر سبز اضافی در ۵۳۰ نانومتر در طیف‌های فوتولومینسانس ظاهر شد.

از سوی دیگر، آلایش با عنصر مس و بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه بلورک‌ها را از ۱۰,۶ به ۲۴,۷ نانومتر،



- 1246.
- [15]. Alivov, Ya. I., Chukichev, M. V., Nikitenko, V. A., "Green luminescence band of zinc oxide films copper-doped by thermal diffusion", *Semiconductors* (2004) 38, 31-38.
- Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O thin films" *Applied Physics Letter*, (2007) 90, 062504.
- [5]. Sung, N. E., Kang, S. W., Shin, H. J., Lee, H. K., Lee, I. J., "Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering", *Thin Solid Films* (2012).
- [6]. Cullity, B. D., Rstock, S., (2001) "Elements of X-ray Diffraction", Prentice Hall, New Jersey.
- [7]. O. Lupan, T. Pauporte', L. Chow, B. Viana, F. Pelle', L. K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium", *Applied Surface Science*, (2010) 256, 1895.
- [8]. Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Ono, L. K., Roldan Cuenya, B., Tiginyanu, I. M., Ursaki, V. V., Sontea, V., Schulte, A., "Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response" *Sensors and Actuators A* (2013) 189, 399.
- [9]. Lupan, O., Pauporte', T., Chow, L., Viana, B., Pelle', F., Ono, L. K., Roldan Cuenya, B. H., Heinrich, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium" *Applied Surface Science*, (2010) 256, 1895.
- [10]. Singhal, S., Kaur, J., Namgyal, T., Sharma, R., "Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties" *Physica B*, (2012) 407, 1223.
- [11]. Kelsall, R. W., Hamley, I. W., Geoghegan, M., *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons (2006).
- [12]. L. Dejam, Sh. Solaymani, A. Achour, S. Stach, Ş. Tălu, N. Beryani Nezafat, V. Dalouji, A. Shokri, A. Ghaderi, "Correlation between surface topography, optical band gaps and crystalline properties of engineered AZO and CAZO thin films", *Chemical Physics Letters*, (2019), 719, 78.
- [13]. Drmshb, Q. A., Rao, S. G., Yamanía, Z. H., Gondala, M. A., "Ordered nanocolumn-array organic semiconductor thin films with controllable molecular orientation" *Applied Surface Science*, (2013) 270, 104-108.
- [14]. Kang, H. S., Kang, J. S., Kim, J. W., Lee, S. Y., "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films" *Journal of Applied Physics* (2004) 95,

## **Correlation between Crystal Structure and Optical Properties of Copper- Doped ZnO Thin Films**

**Laya Dejam\* , Amir Hoshang Ramezani**

**Department of physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran**

\* Layadejam@gmail.com

**Abstract:** ZnO and Cu doped (CZO) thin films were prepared by radio frequency sputtering. The structural and optical properties of thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), optical spectrophotometer, and photoluminescence (PL) techniques. ZnO thin films showed crystalline and micro-stress defects in the crystal lattice. Annealing of CZO thin films increased the crystal size in the crystalline direction (002). The c lattice parameter decreased due to the matching of copper atoms in equilibrium positions. Also, the peak intensity of PL CZO thin films increased by annealing and Cu doping of ZnO thin films caused the emission of green light at 530 nm.

**Keywords:** ZnO thin films, CZO thin films, Sputtering, Annealing.

## بررسی و مطالعه اثر تراپردی بر ناهمواری سطح تانتالوم با استفاده از کاشت یون پراثری آرگون

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امیر هوشنگ رضانی\*، ژاله ابراهیمی‌نژاد، سمیه عسگری

گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

\* Ramezani.1972@gmail.com

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ بهمن ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۰ مرداد ۱۴۰۱

صفحه ۸۲ تا صفحه ۹۳

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

### کلیدواژه:

آرگون، تانتالوم، تراپردی، فصل

مشترک ناهموار.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.29.2

DOR:

### ۱- مقدمه

در تحقیقات اخیر با کاربردهای تکنولوژیکی پیشرفته، تانتالوم به طور مکرر به دلیل خواص ویژه مانند نقطه ذوب بالا، هدایت الکتریکی خوب، شکل پذیری بالا و مقاومت در برابر خوردگی استفاده شده است. وقتی یک یون پراثری وارد یک هدف جامد می‌شود، بر اثر برخورد با اتم‌ها و مولکول‌های هدف

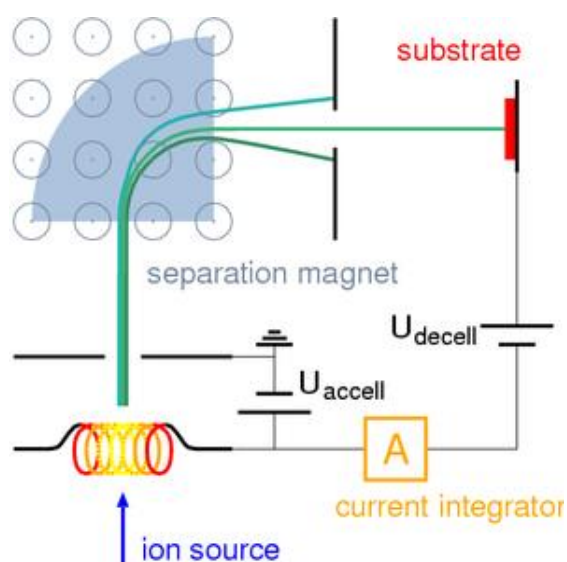
انرژی خود را از دست داده و در مکانی داخل یون متوقف می‌شود که این فرآیند کاشت یون نامیده می‌شود. شناخت رفتار لایه‌های سطح مواد، دامنه جدیدی از فن‌آوری را پیش روی می‌گذارد [۱-۵]. برای آشنا شدن با مسائل و مشکلات موجود، باید فهرستی موضوعی از قابلیت‌های سطح داشته باشیم. در این میان مشهورترین قطعات نیمه‌رساناها و فلزات می‌باشند.



بی شکل [۱۱-۱۲]. تحقیقات مختلفی در رابطه با تأثیر زبری بر خواص نوری، رسانایی الکتریکی [۱۲] و خواص انتقال مختلف لایه‌های نازک بر پایه تانتالوم انجام شده است [۱۳-۱۵]. در کار حاضر، بررسی اثر کاشت یون بر روی مورفولوژی و خواص انتقال نمونه‌های مبتنی بر تانتالوم مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق احتمال انتقال و چگالی جریان نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. در تحقیق، بررسی یون آرگون بر روی خواص انتقال لایه‌های نازک بر پایه تانتالوم که به عنوان ساختارهای چندلایه استفاده می‌شوند، انجام شده است و احتمال انتقال و چگالی جریان بررسی شده است.

## ۲- مواد و روش آزمایشگاهی

شکل ۱ نمایشی از دستگاه کاشت یون می‌باشد. در این فرآیند، یون‌های پر انرژی که به سطح جامد برخورد می‌کنند، می‌توانند برای به وجود آوردن تغییرات فیزیکی، شیمیایی و متالوژیکی سطوح جامدات مفید باشند.



شکل ۱- نمایشی از یک دستگاه کاشت یون.

در واقع استثنایی‌ترین قسمت الکتریسیته در سطح خلاصه می‌شود. حتی در مورد قطعاتی که شامل لایه‌های مجتمع زیادی می‌باشند؛ این لایه‌ها در نزدیکی سطح ایجاد می‌شود. در رابطه با ساختار مواد برای به دست آوردن استحکام مکانیکی بیش‌تر هم، خواص سطح برای ما مهم می‌باشند زیرا سطح مواد اغلب در معرض برخورد و نیروی اصطکاک میان قسمت‌های متحرک و فرسایش‌های مکانیکی قرار می‌گیرد. می‌دانیم استحکام و چسبندگی ذاتی فلزات در عمل بیش از استحکام دیگر مواد می‌باشد. این تفاوت هم کاملاً تحت تأثیر بی‌نظمی‌هایی است که در سطح بوجود می‌آید [۵-۱۰].

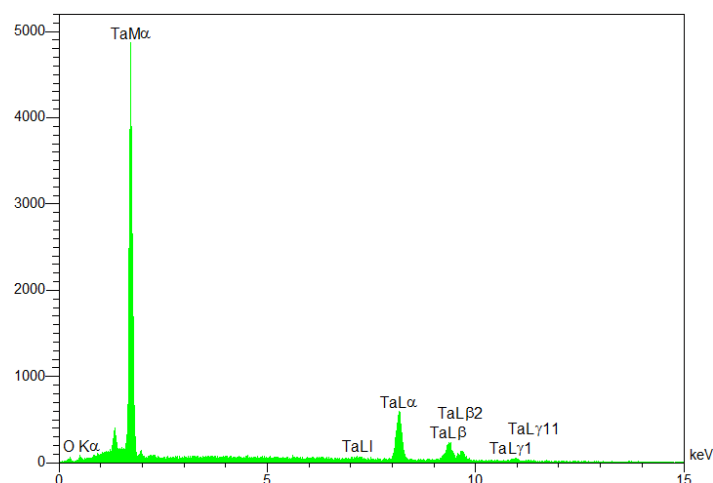
یون‌ها برخلاف الکترون‌ها دارای خواص ذاتی فیزیکی و شیمیایی عناصر اولیه که از آن به‌وجود آمده‌اند می‌باشند. روش کاشت یون برای سال‌های متمادی برای آرایش نیمه‌رساناها به‌منظور تغییر خواص الکتریکی به کار رفته است. اما بعدها در طی تحقیقاتی پی برده‌اند که از این تکنیک می‌توانند جهت ایجاد اصلاحات اپتیکی و مکانیکی که شامل تشکیل آلیاژ در سطح مواد و اصلاح ساختار سطح لایه‌ها می‌باشد استفاده کرد. در متالورژی کاشت یون به اثر برخورد یون و اتم‌های سطح در تشکیل آلیاژها و بهبود خصوصیات ریز ساختاری سطح توجه می‌کنیم. اغلب زیرلایه‌هایی که مورد کاشت یون قرار می‌گیرند از نظر ساختاری بس‌بلور می‌باشند، و رفتار شیمیایی و فیزیکی ناحیه کاشته شده نزدیک سطح بستگی زیادی به نحوه ورود یون‌ها در فضای خالی شبکه‌های بلوری ماده دارد. همچنین ما علاقه‌مندیم که بدانیم یون‌ها به طریقه جانشینی یا به طریقه بین نشینی در ساختار ماده قرار گرفته‌اند و همچنین آیا ساختار آلیاژ به‌دست آمده کریستالی است و یا



یون مرکز تحقیقات پلاسما انجام گرفت. پنج عدد از نمونه‌ها را به مساحت‌های تقریبی  $1 \text{ cm}^2$  برای کاشت انتخاب می‌کنیم. خلا دستگاه در شروع عملیات یون‌سازی (Toor)  $10^{-5}$   $\times 2$  که در حین عملیات کاشت با توجه به ایجاد باریکه یونی به (Toor)  $10^{-4} \times 2$  تغییر می‌کند. شرایط کاشت بر روی نمونه‌های تانتالوم برای تمام نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. در ضمن دمای در مورد تمام نمونه‌ها در حین کاشت  $400$  درجه سانتی‌گراد بوده است و همچنین زاویه برخورد برای نمونه‌های کاشت شده صفر درجه (نسبت به خط عمود بر سطح) بوده است. نمونه‌های آماده شده تحت زاویه  $90^\circ$  نسبت به باریکه یون در دستگاه کاشت یون قرار داده شده و تحت کاشت یون قرار گرفته‌اند. شرایط انجام کاشت بر روی نمونه‌های مختلف به صورت یکجا در جدول ۱ آورده شده است.

خواص مهمی مانند: سایش، فرسودگی، سختی و خوردگی، مقاومت الکتریکی و خواص تراپردی به وسیله این تکنیک قابل اصلاح هستند. در این آزمایش از نمونه‌های تانتالوم در ابعاد  $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}$  استفاده شده و نمونه‌ها توسط دستگاه پولیش با صفحه دوار و توسط پوست آب  $800$ ،  $1000$ ،  $1200$ ،  $1500$ ،  $2000$  و  $2500$  پولیش داده شده و بعد از توسط نمد مخصوص و خمیر الماس، سه و یک میکرون که با محلول Diamond Extender Blue رقیق شده بودند کاملاً صیقلی گردید. در مرحله بعد نمونه‌ها توسط آب و صابون شسته شده و در محلول استن و الکل به مدت  $20$  دقیقه تحت عملیات التراسونیک قرار گرفت. جدول ۱ ترکیبات شیمیایی تانتالوم که در زیر لایه استفاده شده است را نمایش می‌دهد. شکل ۲ نتایج آنالیز عنصری نمونه کاشت نشده تانتالوم را نمایش می‌دهد. این قسمت از آزمایش توسط دستگاه کاشت

Elt	Line	Int	K	Kr	W%	A%
C	K $\alpha$	15.9	0.0055	0.0054	1.20	14.38
O	K $\alpha$	21.2	0.0050	0.0049	0.86	7.75
Ta	M $\alpha$	2812.5	0.9895	0.9681	97.94	77.87
			1.0000	0.9784	100.00	100.00



شکل ۲- نتایج آنالیز ترکیب شیمیایی از تانتالوم کاشت نشده



جدول ۱- پارامترهای کاشت برای نمونه‌ها با چگالی جریان یونی متفاوت

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵
انرژی (کیلو الکترون‌ولت)	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
جریان یونی (میکرو امپر بر سانتی‌متر مربع)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
جریان یونی (یون بر سانتی‌متر مربع)	$1 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{17}$	$5 \times 10^{17}$	$7 \times 10^{17}$	$10 \times 10^{17}$
زمان کاشت (ثانیه)	۳۰۰	۱۰۵۰	۱۶۰۰	۲۴۲۰	۳۸۰۰
دما (درجه سانتی‌گراد)	۴۰۰	۴۰۰	۴۰۰	۴۰۰	۴۰۰

### ۳-۱- آنالیز سطح با استفاده از میکروسکوپ

#### نیروی اتمی

در این تحقیق بر روی سطوح تانتالوم توسط یون‌های آرگون با  $1 \times 10^{17}$  تا  $10 \times 10^{17}$  (یون بر سانتی‌متر مربع) فرآیند کاشت انجام شده است. فرآیند کاشت یونی منجر به تغییر ریخت‌شناسی سطوح می‌گردد و تمامی سطوح ناشی از این فرآیند ناهموار هستند. این سطوح ناهموار به عنوان فصل مشترک در ساختارهای چندلایه‌ای مورد استفاده قرار گرفته و بر خواص تراپردی این ساختارها اثر می‌گذارند. در ادامه تاثیر ناهمواری فصول مشترک خام (کاشت‌نشده) و کاشت شده بر احتمال عبور و رسانندگی الکتریکی ساختارهای چندلایه‌ای بررسی خواهد شد.

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطوح کاشت نشده و کاشت شده به منظور بررسی بهتر نشان داده شده است.

در این تصاویر، تغییرات اساسی مانند سایز دانه‌ها و توزیع آن‌ها قبل و پس از فرآیند کاشت با یون آرگون قابل مشاهده است.

زمان انجام کاشت هر نمونه از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$T = \frac{\text{dose} \times I}{6.22 \times 10^{12}} \quad (1 \text{ چگالی جریان یون})$$

### ۳- نتایج و بحث

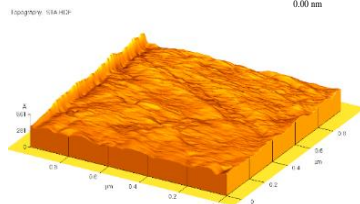
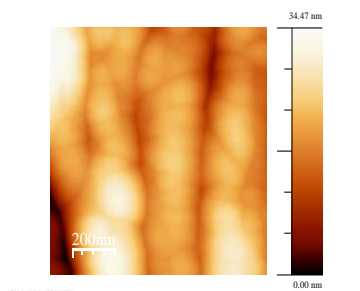
یکی از مشخصاتی که بعد از کاشت یون تغییر قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت دانه‌بندی سطح نمونه تحت کاشت می‌باشد. تغییرات دانه‌بندی از این نظر مورد توجه می‌باشد که در اکثر مواقع رابطه‌ای بین دانه‌بندی و زبری سطح وجود دارد. برای بررسی این مشخصه از دستگاه تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شده است.

در ذیل نتایج آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی AFM<sup>۱</sup> برای نمونه‌های کاشت شده و نمونه کاشت نشده آورده شده است.

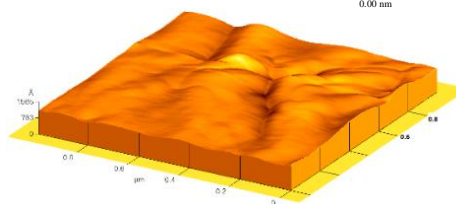
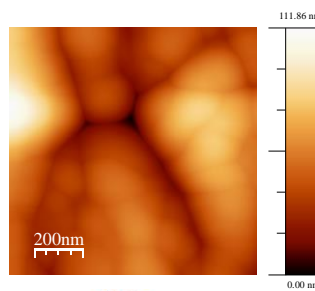
در این پروژه از دستگاه AFM مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما که از مدل Auto Prob CP ساخت کارخانه Park Sinteric Instrument می‌باشد برای بررسی توپوگرافی سطح استفاده شد. در ذیل نتایج آنالیز AFM برای نمونه‌های کاشت شده و نمونه کاشت نشده آورده شده است.

<sup>۱</sup> Atomic Force Microscope

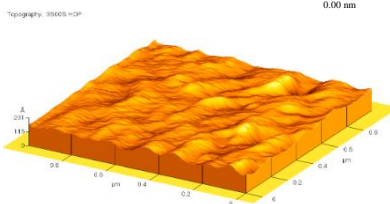
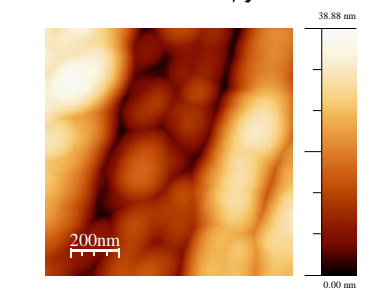




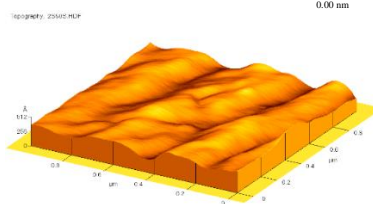
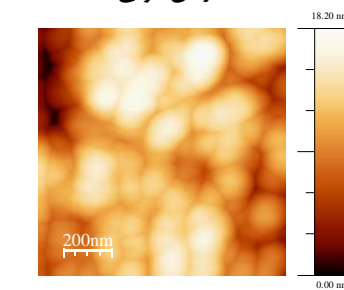
تانتالوم کاشت نشده



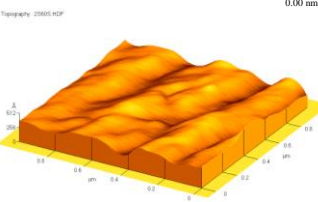
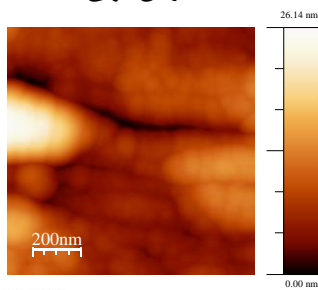
کاشت شده با جریان یونی  $1 \times 10^{17}$



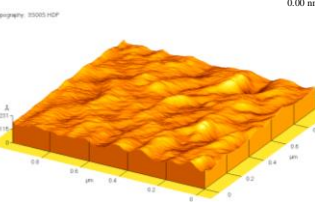
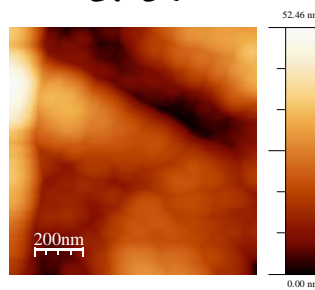
کاشت شده با جریان یونی  $3 \times 10^{17}$



کاشت شده با جریان یونی  $5 \times 10^{17}$



کاشت شده با جریان یونی  $7 \times 10^{17}$



کاشت شده با جریان یونی  $10 \times 10^{17}$

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از تانتالوم کاشت شده و کاشت نشده



تصاویر نشان می‌دهد که با افزایش جریان یونی، سطح نمونه تحت تأثیر قرار گرفته است.

برروی بعضی نمونه‌ها تأثیر کاشت مشاهده می‌شود. بعضی خراش‌ها برروی نمونه بر اثر پولیش مکانیکی سطح می‌باشد که در شکل نمونه کاشت نشده آن را نمایش می‌دهد. در نمونه‌های کاشت شده با جریان یونی  $1 \times 10^{17}$  تا  $10 \times 10^{17}$  (یون بر سانتی‌متر مربع) تأثیر کاشت و اصلاح ساختار سطحی را نمایش می‌دهد. این نمایش‌ها با نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی در توافق می‌باشد و با نتایج اندازه‌دانه‌ها در زبری سطح موافق است.

### ۳-۳- بررسی احتمال انتقال و عبور در سطح لایه‌ها

کاهش بیش‌ترین مقدار قابل دسترس احتمال عبور یکی از نتایج اصلی وجود ناهمواری در نمونه‌ها به شمار می‌رود. بنابراین با استفاده از روش ماتریس انتقال، تأثیر فرآیند کاشت یونی بر خصوصیات تراپردی نمونه‌ها بررسی شده است. به این منظور، تابع موج زیر در نظر گرفته شده:

$$\Psi_j = \sum_q (a_j^Y(q) e^{(ik_n z)} + b_j^Y(q) e^{-(ik_n z)}) e^{i(q \cdot (x,y))} \quad (1)$$

با استفاده از پیوستگی تابع موج و مشتق آن، احتمال عبور از روش ماتریس انتقال قابل محاسبه خواهد بود.

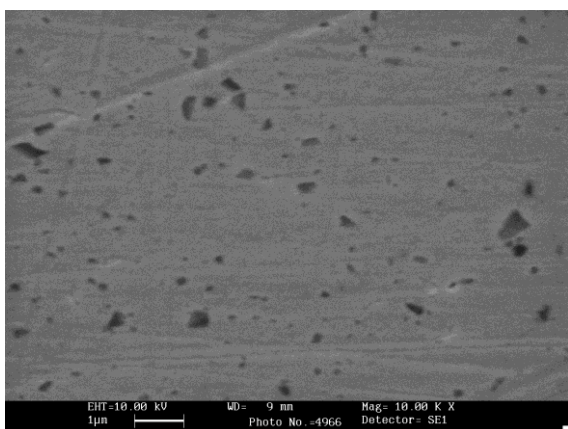
همان‌طور که تصاویر نشان می‌دهند ناهمواری سطوح قبل و بعد از این فرآیند تغییر نموده و به همین دلیل تغییرات ریشه میانگین مربع ناهمواری نمونه‌های مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است. این مقادیر تا دز  $10^{17} \times 5$  افزایش یافته و سپس در دز  $10^{17} \times 10$  کاهش می‌یابد. دلیل این افزایش و کاهش را می‌توان به ترتیب در اثر کندوپاش به دلیل بمباران و سپس توزیع یافتن مجدد ماده به دره‌ها به واسطه افزایش فرآیند پخش شدگی به دلیل ناهمواری در دزهای بالا تشریح نمود. دلیل دیگر افزایش ناهمواری در دز  $10^{17} \text{ ions/cm}^2 \times 5$  افزایش انتشار سطحی اتم‌های تانتالوم در سطوح نمونه است. طبق جدول فوق واضح است که نمونه به دلیل بمباران یونی دچار تغییرات اساسی می‌شوند. در مورد نمونه کاشت نشده مطابق شکل ۳، سطح نمونه هموار به نظر رسیده و ریخت شناسی آن برآمدگی‌های کوچکی را در سطح صاف نشان می‌دهد.

### ۳-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی

شکل ۴ نمایش تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های کاشت شده و کاشت نشده می‌باشد. این تصاویر فقط اثر کاشت را بر روی نمونه‌ها با جریان یونیهایی متفاوت نشان می‌دهد.

جدول ۲- تغییرات مقدار ریشه میانگین مربع ناهمواری نمونه‌ها.

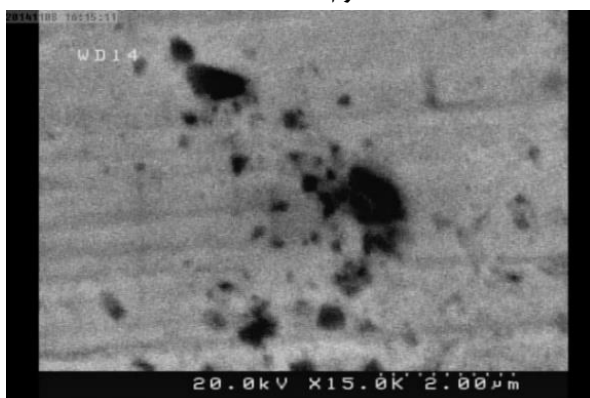
نمونه (#)	دز ( $\text{ion/cm}^2$ )	ناهمواری ریشه میانگین مربع ( $\text{\AA}$ )	ناهمواری میانگین ( $\text{\AA}$ )
نمونه کاشت نشده	0	۲۲,۳	۱۵,۷
۱	$1 \times 10^{17}$	۳۰,۵۲	۵,۶۴
۲	$3 \times 10^{17}$	۴۱,۱	۳۲,۸
۳	$5 \times 10^{17}$	۹۵,۳	۶۹,۷
۴	$7 \times 10^{17}$	۵۰,۳	۴۱,۳
۵	$10 \times 10^{17}$	۷,۲۵	۲۹,۷



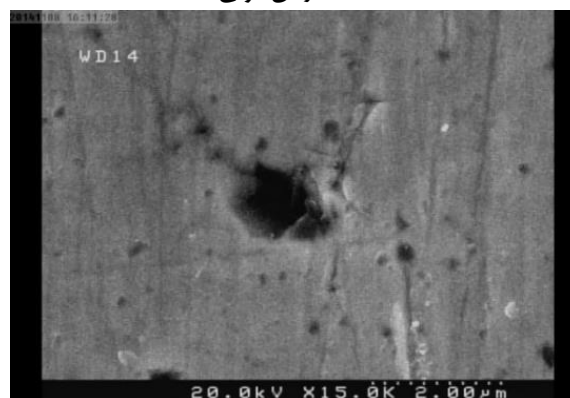
تانتالوم کاشت نشده



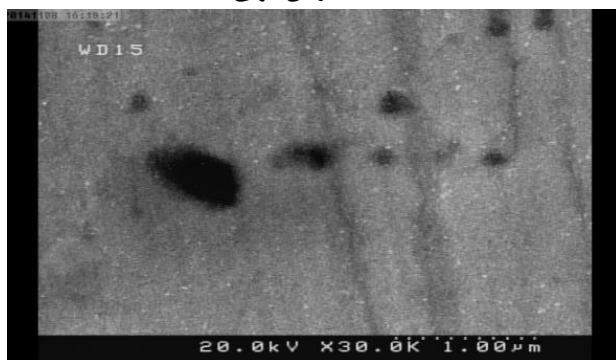
کاشت شده با جریان یونی  $10^{17}$



کاشت شده با جریان یونی  $3 \times 10^{17}$



کاشت شده با جریان یونی  $5 \times 10^{17}$



کاشت شده با جریان یونی  $7 \times 10^{17}$



کاشت شده با جریان یونی  $10 \times 10^{17}$

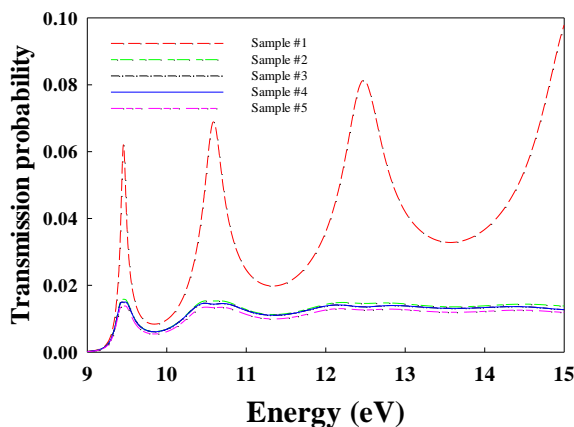
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از تانتالوم کاشت شده و کاشت نشده

فصل مشترک است.  $-eV_{app} \frac{eV_{app}}{4}$  است که  $V = \Delta E_c [\theta(z - \varepsilon(r))]$  و  $\varepsilon(r)$  ارتفاع

$q$  بردار موج عرضی و  $K_n = [2m(V_n - E_n)]^{1/2} / \hbar$  عدد موج است.  $V_n$  برای مناطق  $n = 1, 2, 3$  و  $n=3$  به ترتیب  $0, E_{FL} + V -$



همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، تاثیر عمده ناهمواری کاهش احتمال عبور به واسطه فرآیند پراکندگی الکترون از فصول مشترک ناهموار تولید شده است. می توان منحنی مشابه برای سایر نمونه‌ها نیز رسم نمود اما در این جا مقایسه‌ی تاثیر میزان جریان یونی در فرآیند کاشت یونی بر روی میزان پراکندگی الکترون‌ها مورد بحث و علاقه بوده، بنابراین، در شکل ۶ تنها سهم مولفه‌های پراکنده شده احتمال عبور به صورت تابعی از انرژی الکترون فرودی نمایش داده شده‌اند.



شکل ۶- تاثیر ناهمواری بر مولفه‌های پراکنده شده احتمال عبور برای نمونه‌های کاشت شده با یون آرگون.

در مقایسه حالت ناهموار نسبت به حالت بدون ناهمواری، فرآیند پراکندگی مانع از رسیدن مقدار احتمال عبور به عدد یک (بیشینه مقدار ممکن) می‌شود. همچنین تغییرات احتمال عبور به عنوان تابعی از میزان ناهمواری (برای نمونه‌های کاشت شده با دزهای مختلف) نشان می‌دهد که با افزایش میزان دز یونی، سطوح هموارتر شده و به عبارت دیگر، هرچه دز یون‌های استفاده شده در فرآیند کاشت بیشتر باشد، سهم پراکندگی ناشی از ناهمواری کاهش می‌یابد. [۲۱-۲۵]

$$\begin{pmatrix} a_3 \\ 0 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

بر طبق این تعریف، رابطه عبور به شکل زیر است:

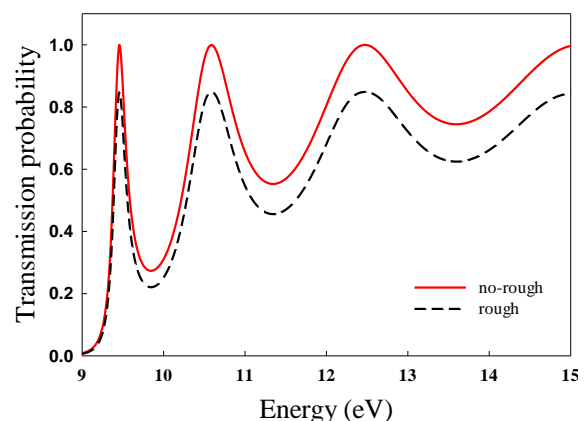
$$T(E, V_{app}) = \frac{k_2 m_3}{k_1 m_1} \left( \frac{a_3}{a_1} \right)^2 \quad (3)$$

بنابراین، چگالی جریان به صورت تابعی از ولتاژ اعمالی به صورت زیر نوشته می‌شود [۳]:

$$j(V_{app}) = \frac{em^*k_B T}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty T(E, V_{app}) \ln \left[ \frac{1 + \exp[(E_F - E)/k_B T]}{1 + \exp[(E_F - E - eV_{app})/k_B T]} \right] dE \quad (4)$$

فصول مشترک اول و سوم ساختارها نمونه‌های ناهموار در نظر گرفته شده و بنابراین مقدار کمیت‌های ترابردی فوق را تحت تاثیر قرار می‌دهند.

همان طور که ذکر شد، نمونه‌های مذکور یا کاشت نشده هستند و یا با استفاده از روش کاشت با یون آرگون بر روی تانتالوم نفوذ یافته‌اند. ضخامت نمونه‌ها یک میلی‌متر و سطح آن‌ها  $50 \times 50$  میلی‌متر مربع است. جرم موثر الکترونی به صورت  $m_e$  جرم الکترون در نظر گرفته شده است. [۱۶-۲۰] اکنون می‌توان احتمال عبور را بر حسب انرژی الکترون‌های فرودی برای نمونه کاشت نشده با و بدون در نظر گرفتن ناهمواری در شکل ۵ رسم نمود.



شکل ۵- تاثیر ناهمواری بر احتمال عبور نمونه کاشت نشده.

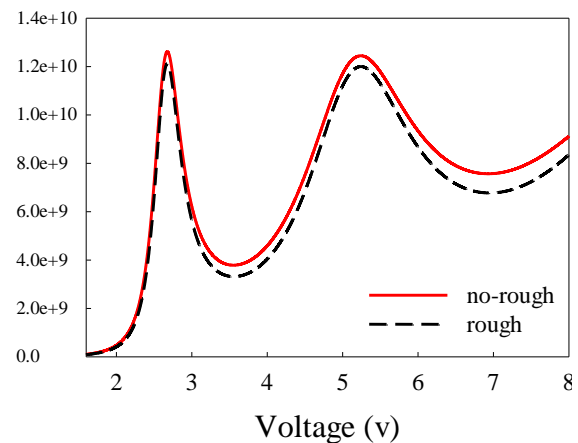


نتایج نشان می‌دهند که پراکندگی ناشی از ناهمواری فصول مشترک، قله تونل‌زنی تشدید می‌دهد. بنابراین، نسبت قله به دره در جریان را افزایش می‌دهد. نسبت به حالت با فصول مشترک ایده‌آل کاهش یافته است. به علاوه، سهم مولفه‌های پراکنده شده چگالی جریان با افزایش دز یون‌ها افزایش می‌یابد که نتایج به دست آمده از نمودارهای احتمال عبور را تایید می‌نماید. با در نظر گرفتن نتایج فوق می‌توان به این جمع بندی رسید که پدیده تراپردی و تونل‌زنی در ادوات الکترونیکی که سطوح مشترکشان با فرآیند کاشت یونی تولید می‌گردند قابل کنترل بوده و این روش می‌تواند در ساخت این ادوات بسیار کمک‌کننده باشد. [۲۶-۳۴]

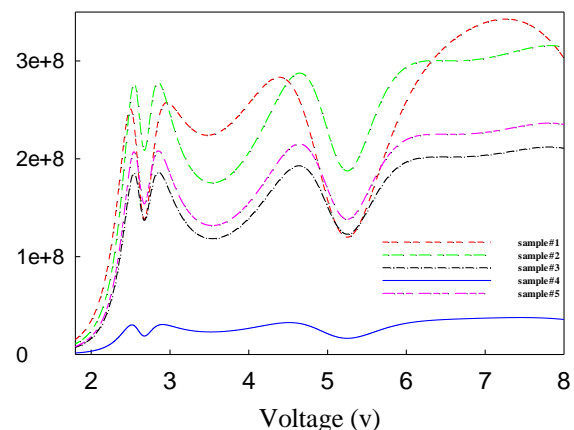
#### ۴- نتیجه‌گیری

در طرح حاضر، تانتالوم به عنوان نمونه خام در نظر گرفته شد و فرآیند کاشت یونی با دزهای متفاوت بر روی آن انجام شده است. به منظور بررسی سطوح تولید شده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شده است. تمامی سطوح موجود در طبیعت ناهموار هستند، اما فرآیند کاشت یونی منجر به تغییر ریخت‌شناسی سطوح تولید شده می‌شوند. از طرفی سطوح تولید شده در ادوات الکترونیکی متفاوت به کار گرفته می‌شوند، بنابراین بررسی خصوصیات تراپردی آن‌ها در ساختارهای چندلایه به منظور افزایش دادن کارایی آن ادوات حائز اهمیت است. احتمال عبور و چگالی جریان این ساختارهای چند لایه‌ای که سطوح مشترکشان با استفاده از فرآیند کاشت یونی تولید شده‌اند، محاسبه شده است. یکی از اثرات اصلی ناهمواری، کاهش احتمال عبور است. نتایج نشان می‌دهد که میزان پراکندگی به واسطه فصول مشترک ناهموار

به منظور بررسی تاثیر پراکندگی ناشی از ناهمواری بر رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها، در شکل ۷ و شکل ۸، مشخصه جریان-ولتاژ، I-V (طبق رابطه شماره ۴) نمونه کاشت نشده نشان داده شده است. منحنی‌های برای حالت ایده‌آل (بدون در نظر گرفتن ناهمواری) و حالت واقعی (با در نظر گرفتن ناهمواری) ترسیم شده‌اند. در پدیده تونل‌زنی، بیش‌ترین میزان احتمال تونل‌زنی کوانتومی را دارا خواهد بود اگر فصول مشترک ایده‌آل و بدون ناهمواری در نظر گرفته شوند و این امر منجر به بیشترین مقدار در قله مشخصات I-V خواهد شد.



شکل ۷- چگالی جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه کاشت نشده.



شکل ۸- چگالی جریان نمونه‌های کاشت شده بر حسب ولتاژ

اعمالی.



- [11] Zh-H. Cui and H. Jiang J. Phys. Chem. C, 121, 3241–3251 (2017).
- [12] Kalyanasundaram, N.; Moore, M. C.; Freund, J. B.; Johnson, H. T. Stress evolution due to medium-energy ion bombardment of silicon. *Acta Mater.* 2006, 54, 483–491.
- [13] Liu, Y. Z.; Zu, X. T.; Cao, J.; Wang, L.; Li, C.; Huang, X. Q. Phase formation in nitrogen ion implanted Ti-Al-Zr alloy and modification of corrosion property. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 237, 543–549 (2005).
- [14] Patil, S. S.; Fernandes, R. P.; Patel, N. K.; Rayjada, P. A.; Raole, P. M.; Kothari, D. C. Corrosion resistance study of argon implanted and ion-beam-mixed 316 SS. *Surf. Coat. Technol.*, 196, 284–287 (2005).
- [15] De, A. K.; Speer, J. G.; Matlock, D. K.; Murdock, D. C.; Mataya, M. C.; Comstock, R. J. Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 37, 1875–1886 (2006).
- [16] Chen, G. S.; Chen, S.T. Diffusion barrier properties of single- and multilayered quasi-amorphous tantalum nitride thin films against copper penetration. *J. Appl. Phys.*, 87, 8473–8482 (2000).
- [17] Chuang, J. C.; Chen, M. C. Properties of thin Ta-N films reactively sputtered on Cu/SiO<sub>2</sub>/Si substrates. *Thin Solid Films*, 322, 213–217 (1998).
- [18] Stavrev, M.; Fischer, D.; Wenzel, C.; Drescher, K.; Mattern, N. Crystallographic and morphological characterization of reactively sputtered Ta, Ta-N and Ta-N-O thin films. *Thin Solid Films* 1997, 307, 79–88.
- [19] Ramezani, A. H.; Sari, A. H.; Shokouhy, A. The effects of argon ion bombardment on the corrosion resistance of tantalum. *Int. Nano Lett.*, 7, 51–57. (2017).
- [20] Li, Y.; Wei, S.; Cheng, X.; Zhang, T.; Cheng, G. Corrosion behavior and surface characterization of tantalum implanted TiNi alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 202, 3017–3022 (2008).
- [21] Ghosh, K.; Pandey, R. K. Assessment of fractal and multifractal features of sol-gel spin coated ZnO thin film surface. *Mater. Res. Express*, 6, 086454 (2019).
- [22] Bifano, T. G.; Johnson, H. T.; Bierden, P.; Mali, R.K. Elimination of stress-induced curvature in thin-film structures. تولید شده با کاشت یون آرگون بیش تر است. به علاوه محاسبات چگالی جریان نتایج مذکور را تایید نموده و میزان چگالی جریان مولفه های پراکنده شده فصول مشترک ناهموار تولید شده با کاشت یون کمتر است. همچنین با افزایش دز یون های استفاده شده، سطوح تولید شده هموارتر بوده و میزان پراکندگی الکترون از آن ها کاهش می یابد.

## سیاسگزاری

این مقاله علمی با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب انجام شده است.

## مراجع

- [1] Shen, L. R., Wang, K., Tie, J., Tong, H.H., Chen, Q. C., Tang, D.L.: *Surf. Coat. Tech.* 196, (2005) 349.
- [2] F. Hellal, F. Atmani, B. Malki, H. Sedjal, M. Kerkar, and F. Dalard, (2006) 371.
- [3] Y. Z Liu, X. T. Zu., J. Caol Wang, C. Li, X.Q. Haung., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 237, (2005) 543.
- [4] B P. Udzynskia, J. Filiks, P. U. Kowskic, Z. K. Iszczakb, K. M. Wal-czaka.: *Vacuum*, 78, (2005) 658.
- [5] S. S. Patila, R. P. Fernandes, N. K. Patela, P. A. Rayjadab, P. M. Raoleb, D. C. Kotharia, *Surf. Coat. Technol.* 196 284., (2005).
- [6] A. K. De, J. G. Speer, D. K. Matlock, D. C. Murdock, M. C. Mataya, R. J. Comstock, *Metall. Mater. Trans. A* 37, 1875 (2006).
- [7] Y. S. Kim, a M. Y. Sung, a Y. H. Lee, b B. K. Ju, b and M. H. Ohb, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (9) 3398-3402 (1999).
- [8] Ch. Wang, T. Hisatomi, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, M. Katayama and K. Domen, *C. Sci.* 75821 (2016).
- [9] Patila S. S., Fernandes R. P., Patela N. K., Rayjadab P. A., Raoleb P. M., Kotharia D. C., *Surface & Coatings Technology*, 196 ( 2005), 284.
- [10] P. Budzynskia, J. Filiks, P. u kowskic, Z. Kiszczakb, K. M. Walczaka, *Vacuum* 78 (2005) 658.



- J. Microelectromech. Syst. 2002, 11, 592–597.
- [23] Ghosh, K.; Pandey, R.K. Fractal assessment of ZnO thin films using Higuchi's algorithm. In Proceedings of the AIP Conference Proceedings; American Institute of Physics Inc; Volume 2115, p. 030280 (2019).
- [24] Ogilvy, J. A.; Foster, J. R. Rough surfaces: Gaussian or exponential statistics? J. Phys. D. Appl. Phys., 22, 1243–1251 (1989).
- [25] Zhao, Y.; Wang, G. C.; Lu, T. M. Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface—Principles and Applications; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 2000.
- [26] Ebrahiminejad, Zh.; Masoudi, S. F.; Jafari, G. R.; Dariani, R.S. Effects of self-affine roughness characteristics on electron transmission through tunneling structures. Thin Solid Films, 522, 233–237 (2012).
- [27] Forgerini, F. L.; Figueiredo, W. Random deposition of particles of different sizes. Phys. Rev. E Stat. Nonlinear Soft Matter Phys, 79, 041602 (2009).
- [28] Aarão Reis, F. D. A. Roughness fluctuations, roughness exponents and the universality class of ballistic deposition. Phys. A Stat. Mech. It's Appl., 364, 190–196 (2006).
- [29] Silveira, F. A.; Aarão Reis, F. D. A. Surface and bulk properties of deposits grown with a bidisperse ballistic deposition model. Phys. Rev. E Stat. Nonlinear Soft Matter Phys, 75, 061608 (2007).
- [30] Raoufi, D.; Hosseinpanahi, F. The effect of film thickness on surface morphology of ITO thin films. J. Theor. Appl. Phys., 7, 21 (2013).
- [31] Ramezani, A. H.; Hoseinzadeh, S.; Ebrahiminejad, Zh. Statistical and fractal analysis of nitrogen ion implanted tantalum thinfilms. Appl. Phys. A, 126, 481 (2020).
- [32] Ramezani, A. H.; Hoseinzadeh, S.; Ebrahiminejad, Zh. Structural and mechanical properties of tantalum thin films etched by nitrogen ion implantation. Mod. Phys. Lett. B Vol., 34, 2050163 (2020).

## **The Effects of Interfacial Roughness on the Argon Ion Implanted Tantalum Films**

A. H. Ramezani\*, Zh. Ebrahiminezhad, S. Asgary

Department Of Physics, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran-Iran

\* ramezani.1972@gmail.com

**Abstract:** In the present study, effect of interfacial roughness on the ion implanted Tantalum based surfaces has been investigated. The argon ions with energy of 30 keV and in doses of  $1 \times 10^{17}$ ,  $3 \times 10^{17}$ ,  $5 \times 10^{17}$ ,  $7 \times 10^{17}$  and  $10 \times 10^{17}$  (ion/cm<sup>2</sup>) have been used at ambient temperature. The Atomic Force Microscopy (AFM), analysis have been used to study and characterize the surfaces morphology. The effect of roughness through the ion implantation on the transport properties has been studied. The produced samples thin films are rough and therefore the transmission probability has been reduced. There was a significant change in areas of samples; such as roughness, grain size, its distribution for the un-implanted sample, and samples implanted with argon ions. The contributions of scattered components the transmission probability of samples which have been implanted by lower doses of ions are more dominant rather than those implanted by bigger doses of ions. Also, based on our results, by increasing the ion doses, the current density of thin films increase.

**Keywords:** Argon ion, Tantalum, Roughness, transmission.