

مطالعه خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک نقره و اکسید روی الکتروانداخت شده

کامبیز هدایتی^۱، مجتبی گودرزی^۲

۱ دانشیار، گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران

۲ استادیار، گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران



تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۱/۰۷

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۲/۰۵

چکیده

در این تحقیق، لایه‌های نازک نقره با روش لایه‌نشانی الکتروانداخت بر روی زیرلایه‌ی مس توسط یک الکترولیت تک حمام انباشت شد. پس از آن لایه‌های نازک اکسید روی نیز با روش الکتروانداخت بر روی زیر مس انباشت گردید. ساختار بلوری لایه‌های نازک با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. مورفولوژی این ساختارها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده گردید. آنالیز تفکیک انرژی اشعه ایکس (EXD) درصد اتم‌های مواد انباشت شده را در نانولایه‌ها تعیین نمود. ناهمواری‌های سطحی و خواص فرکتالی نانو لایه‌ها به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی گردید. با توجه به خواص فوتوکاتالیستی هر دو ماده انباشت شده تاثیر این مواد بر روی مواد رنگزای آزو مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت به منظور بررسی خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک نقره و اکسید روی لایه‌ها درون دو رنگ آزو اسید بنفش و متیل نارنجی قرار گرفت و به منظور بررسی میزان جذب و راندمان فوتوکاتالیستی میزان تابش نور UV با استفاده از طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) بررسی گردید.

الکتروانداخت، نقره، اکسید روی، ناهمواری‌های سطحی، فوتوکاتالیست

واژگان کلیدی

Study of Photocatalytic Properties of Electrodeposited Silver and Zinc Oxide Thin Films

Kambiz Hedayati^{1*}, Mojtaba Goodarzi²

1. Associate Professor, Department of Science, Arak University of Thechnology, Arak, Iran

2. Assistant Professor, Department of Science, Arak University of Thechnology, Arak, Iran

Abstract

In the present study, Ag (silver) and ZnO (zinc oxide) nanolayers were grown on Cu (copper) substrates by electrodeposition method. After deposition of layers, photocatalytic behavior of Ag and ZnO thin layers were studied and compared together. Crystalline structures of nanolayers were studied by means of diffraction pattern X-ray diffraction (XRD), and average of crystallite size was calculated by debye scherrer formula. The morphology of layers was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The Energy Dispersive X ray (EDX) analysis determined the percent of elements existed in electrodeposited thin films. Kinetic roughening of surface of both thin layers were studied by using atomic force microscope (AFM). Finally, photocatalytic properties, and the effect of ZnO and Ag were investigated on the degradation of acid violet and methyl orange azo dyes. The photocatalytic behaviors of Ag and ZnO thin films on acid violet and methyl orange under UV radiation were investigated by UV-Vis spectra.

Keywords

Ag, ZnO, Electrodeposition, Kinetic roughening, Photocatalyst

۱- مقدمه

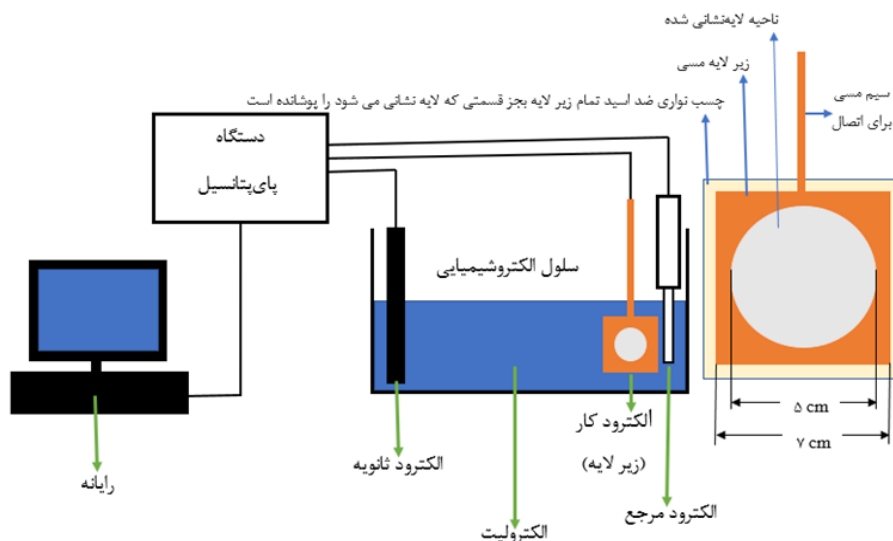
فناوری نانو در قرن حاضر به دلیل ایجاد تغییر در خواص شیمیایی، فیزیکی و نوری مواد از اهمیت فراوانی برخوردار است. رسوب دهی مواد به روش الکتروشیمیایی یا همان الکتروانباشت به عنوان یکی از بهینه‌ترین و متداول‌ترین روش‌ها جهت لایه نشانی فلزات و نیمه‌رساناها و تولید لایه‌های نازک شناخته می‌شود. امکان ایجاد ساختارهای بس لایه و آلیاژی، انجام فرایند انباشت در دماهای پایین (دمای اتاق) عدم احتیاج به خلاء، صرفه اقتصادی بالا و سرعت بالا در فرایند لایه‌نشانی سبب گسترش استفاده از این روش گردیده است [۱].

ویژگی‌های فوتوکاتالیستی بیشتر در نیمه‌رساناها و اکسیدهای فلزی مشاهده می‌شود. الکترون‌های لایه ظرفیت نیمه‌رساناها در حضور اشعه فرابنفش می‌توانند برانگیخته شوند و تشکیل یک زوج الکترون-حفره دهند. این زوج الکترون-حفره اگر قبل از بازترکیب شدن به سطح ماده فوتوکاتالیست برسند می‌توانند با مولکول‌های اطراف سطح واکنش دهند. واکنش الکترون و حفره با اتم‌های مولکول آب در محلول آبی می‌تواند باعث تولید دو گروه عاملی $-OH$ و O_2^- شود که بسیار واکنش پذیر هستند و به واسطه‌ی پتانسیل بالای تخریبشان به مواد هدف نظیر مواد رنگزای موجود در پساب‌ها حمله کرده و سبب تخریب آن‌ها شوند [۲]. صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ سازی و چرم سازی علاوه بر تولید محصولات مفید به مقدار زیادی پساب‌های رنگی مضر و سمی که به طور ناخواسته ایجاد می‌شود تولید می‌کنند. دسته‌ای از این ترکیبات رنگی که به رنگ‌های آزو شهرت دارند از عمده‌ترین عوامل آلوده کننده محیط‌زیست محسوب می‌شود [۳]. با استفاده از خواص فوتوکاتالیستی می‌توان رنگ‌های آزو را از بین برد و حلقه‌های آروماتیک بنزنی آلاینده‌ها را به مواد بی‌خطر مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل نمود و به این ترتیب در راستای تصفیه پساب‌های سمی نساجی و حفظ هر چه بیشتر محیط زیست و منابع آبی اقدام کرد

[۴]. اکسید روی (ZnO) یک نیمه‌رسانا با گاف انرژی مستقیم 3.3 eV در حالت بالک می‌باشد و کاربردهای فراوانی در سلول‌های خورشیدی، دیودهای نشر نورآبی و حسگرها دارد [۵]. پدیده‌ای که در نقره و دیگر فلزات نجیب نظیر طلا و پلاتین رخ می‌دهد و سبب بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی می‌شود، پدیده‌ی تشدید پلاسمون سطح است. به طوری که اگر فرکانس موج تابیده شده به فلز با فرکانس طبیعی الکترون‌های آزاد در سطح آن برابر شود، باعث ایجاد تشدید پلاسمون سطحی در فلز شده و الکترون‌های آزاد با فرکانس فرودی نوسان می‌کنند که منجر به قطبش بارهای سطحی می‌شود. فعالیت فوتوکاتالیستی در نانو ساختارهای فلزی نسبت به فلزات بالک موثرتر است زیرا پلاسمون‌های سطحی باعث ایجاد یک میدان الکتریکی موضعی قوی می‌شود و قطبش بارهای سطحی که عامل ایجاد خاصیت فوتوکاتالیستی است بیشتر می‌شود [۶]. در این پژوهش با انباشت لایه‌های نازک نقره و اکسید روی بر روی زیر لایه‌ی مس به بررسی خواص فوتوکاتالیستی این لایه‌ها پرداخته شد.

۲- بخش تجربی

مواد استفاده شده در این پژوهش نیترات روی $(Zn(NO_3)_2)$ ، نیترات نقره $(AgNO_3)$ ، اسید بوریک (H_3BO_3) ، اتیلن دیامین $(C_2H_4(NH_2)_2)$ ، سود $(NaOH)$ ، آب دو بار تقطیر (H_2O) ، اسید بنفش $(C_{39}H_{41}N_3O_6S_2)$ و متیل نارنجی $(C_{14}H_{14}N_3NaO_3S)$ می‌باشند. تمامی مواد شیمیایی دارای خلوص بالای $99/9\%$ و ساخت شرکت مرک (Merck company) می‌باشند. سلول الکتروشیمیایی متشکل از سه الکتروود به نام‌های الکتروود کار (کاتد یا زیر لایه)، الکتروود ثانویه (آند) و الکتروود مرجع می‌باشد. در این پژوهش از یک ورق نازک مسی به عنوان الکتروود کار، از الکتروود پلاتین به منظور الکتروود ثانویه و از الکتروود کالومل اشباع برای الکتروود



شکل ۱: شمایی از سلول الکتروشیمیایی و زیر لایه استفاده شده برای لایه‌نشانی

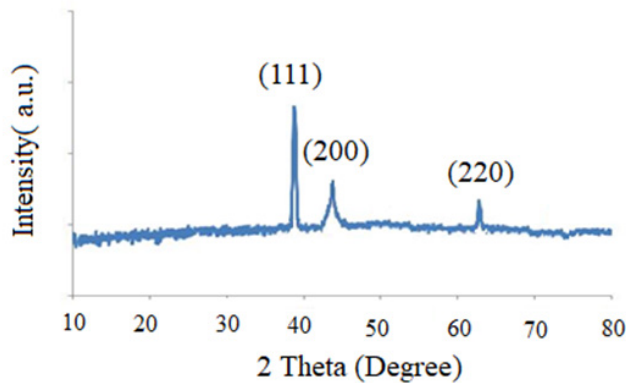
الکترونی روشی مارک لئو مدل 1455VP مطالعه گردید. همچنین جهت رسانایی بهتر لایه‌ها در هنگام استفاده از میکروسکوپ الکترونی روشی یک لایه نازک پلاتین با استفاده از لایه‌نشان کندوپاش مدل BAL-TECC SCD005 بر روی نمونه‌ها انباشت گردید. خواص فرکتالی و ناهماری‌های سطحی لایه‌های نازک به وسیله آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی مارک آرا مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت خواص فوتوکاتالیستی نانو لایه‌های نقره و اکسید روی با استفاده از طیف سنجی مرئی-فرابنفش مارک شیمادزو مدل UV-2600m مطالعه شد.

۲-۱- انباشت لایه نازک نقره

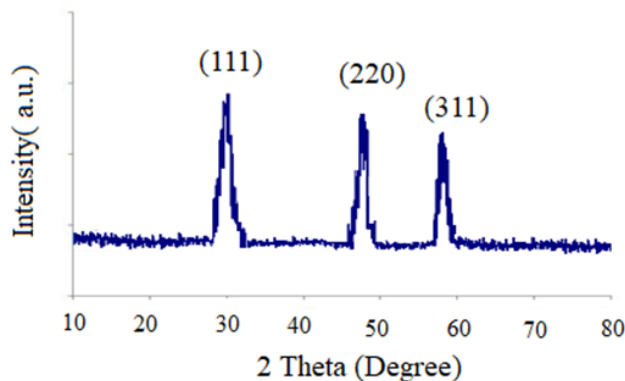
به منظور تهیه الکترولیت مناسب جهت لایه‌نشانی نانولایه نقره ابتدا ۱/۷ g نیترات نقره در ۱۰۰ ml آب دوبار تقطیر حل شده است. سپس به منظور تثبیت pH محلول ۱/۴ g اسید بوریک به آن اضافه شد. آنگاه محلول (الکترولیت) حاصل توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا کاملاً حل شوند. در نهایت الکترولیت بی‌رنگ حاوی یون‌های نقره با غلظت ۰/۱ مولار حاصل می‌شود و انباشت در اتاق تاریک انجام می‌شود. علت استفاده از اتاق تاریک آن است که انرژی احیای نقره بسیار پایین است و در حضور نور مرئی نیز می‌تواند احیاء شود و یون‌های نقره قبل از انباشت بر روی زیرلایه تبدیل به اتم نقره

مرجع استفاده گردید. علت استفاده از زیر لایه مس در این پژوهش رسانایی بالایی است که سبب می‌شود لایه‌های انباشت شده دارای کیفیت بالایی باشند و سرعت لایه‌نشانی را بالاتر می‌برد. این الکترودها به دستگاه پای‌پتانسیل متصل می‌شوند و با کنترل بار، ولتاژ یا جریان اعمالی به الکترولیت از طریق الکترودها لایه‌نشانی بر روی زیرلایه انجام می‌پذیرد. در این تحقیق جهت لایه‌نشانی لایه‌های نازک نقره و اکسید روی از دستگاه پای‌پتانسیل مدل سما ۵۰۰ استفاده گردید. همچنین به منظور به دست آوردن ولتاژ بهینه انباشت از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شده است. در این روش دو مقدار ولتاژ به دستگاه پای‌پتانسیل داده می‌شود مقدار ولتاژ از مقدار اولیه شروع به تغییر کرده تا به ولتاژ ثانویه برسد و سپس به مقدار اولیه بر می‌گردد و دستگاه پای‌پتانسیل نمودار ولتاژ بر حسب جریان را رسم می‌کند. سپس از روی پیک‌های کاهش نمودار می‌توان ولتاژ کاهش یون‌ها و ولتاژ لازم برای لایه‌نشانی را مشخص نمود [۷]. در شکل ۱ شمایی از زیر لایه مسی استفاده شده برای لایه‌نشانی و سلول الکتروشیمیایی به همراه الکترودهای کار، ثانویه و مرجع نشان داده شده است.

جهت مطالعه ساختار بلوری لایه‌ها از آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل PW3710 و کاتد مس ($\text{CuK}\alpha$) با فیلتر نیکل و طول موج پرتو ایکس 1.54 \AA استفاده گردید. مورفولوژی سطحی نمونه‌ها و آنالیز تفکیک انرژی پرتوی ایکس با استفاده از میکروسکوپ



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک نقره



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک اکسید روی

زیرلایه مس قابل مشاهده نیست. به همین علت بر روی لایه نازک یک لام شیشه‌ای به عنوان نگهدارنده قرار داده و عملیات ماسک زنی (در این عملیات تمام قسمت‌های نمونه بجز قسمتی که لایه‌نشانی بر روی آن انجام می‌شود یا توسط محلول اسیدی خورده می‌شود توسط یک چسب نواری ضد اسید پوشانده می‌شود) را از پشت نمونه بر روی زیر لایه انجام می‌دهیم و لایه را درون محلول اسید کرومیک غلیظ قرار داده و یک ولتاژ ۲ V به آن اعمال کرده تا زیر لایه در محلول حل شود. این فرآیند تا زمانی ادامه می‌یابد که جریان عبوری از لایه تغییر کند که نشان دهنده از بین رفتن کامل زیر لایه است. در این حالت نمونه از محلول اسید کرومیک خارج شده و لایه نازک که بر روی یک شیشه قرار دارد جهت آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد.

شده و رسوب می‌کند یا به دیواره سلول الکتروانباشت می‌چسبد و موجب کاهش شدید یون‌ها در الکترولیت می‌شود. به منظور لایه نشانی نقره ولتاژ بهینه انباشت به روش ولتامتری چرخه‌ای برابر با ۰/۲- محاسبه گردید و بار لازم جهت انباشت لایه نقره با ضخامت ۲۰۰ nm با استفاده از رابطه فارادی که در معادله (۱) بیان شده است، برابر ۳/۵ mC تعیین گردید [۸].

$$q = \frac{nF\rho h\pi r^2}{M} \quad (1)$$

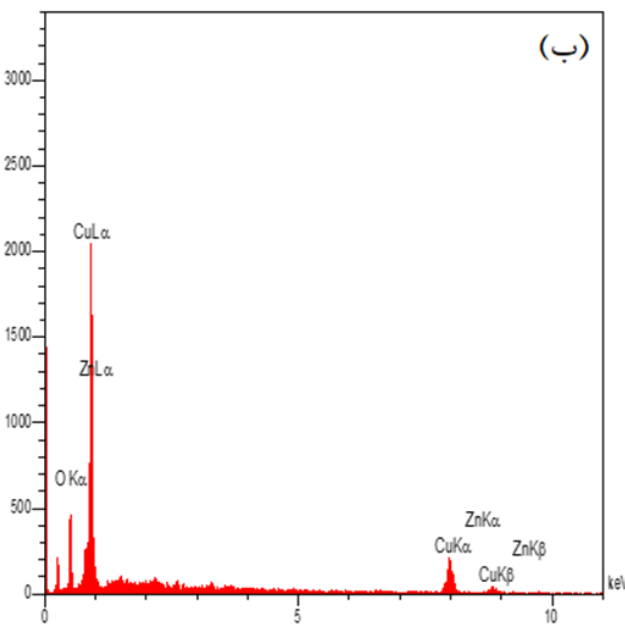
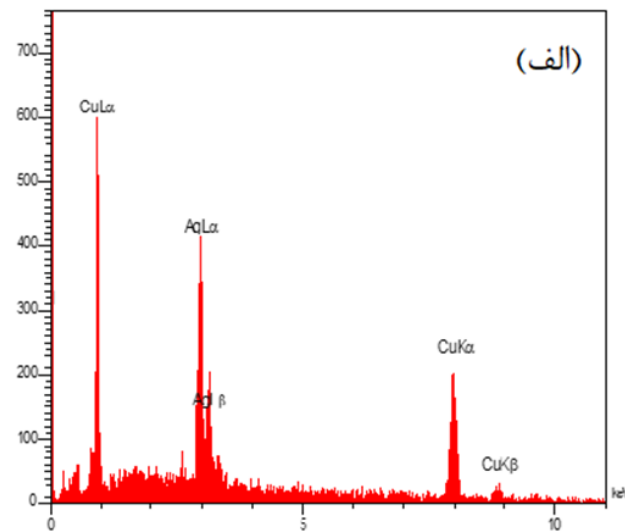
که در این رابطه q بار لازم جهت لایه نشانی، M جرم مولی، ρ چگالی، n ظرفیت ماده انباشتی می‌باشد و r شعاع محدوده لایه نشانی برابر ۰/۰۲۵ m است و F=۹۶۴۹۵/۶ C/mol ثابت فارادی است.

۲-۲- انباشت لایه نازک اکسید روی

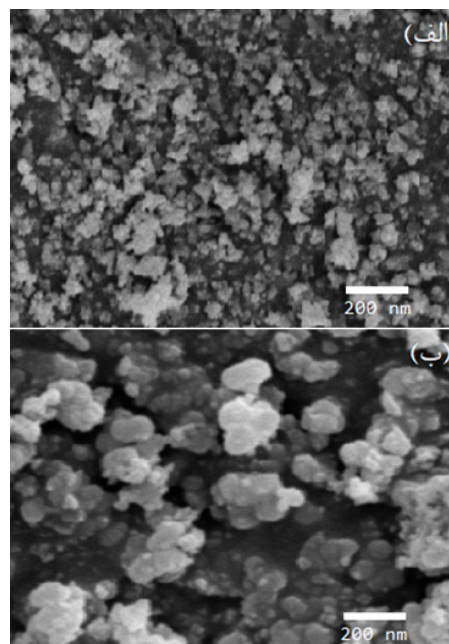
لایه‌های نازک اکسید روی با استفاده از الکترولیتی متشکل از ۱۰۰ ml آب مقطر، ۰/۴ g سود، ۴ ml اتیلن دی‌آمین و ۲/۲ g نیترات روی انباشت گردید. به منظور انباشت لایه اکسید روی از روش بار ثابت استفاده گردید. پتانسیل بهینه انباشت به روش ولتامتری چرخه‌ای برابر با ۱/۱- V بدست آمد. سپس با استفاده از قانون فارادی بار لازم جهت انباشت لایه اکسید روی با ضخامت ۲۰۰ nm برابر ۸/۲۵ mC محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

جهت انجام آنالیز پراش اشعه ایکس لایه‌های نازک نقره و اکسید روی با توجه به آنکه ضخامت زیرلایه مس بسیار بیشتر از لایه‌های نازک است شدت پیک‌های لایه نازک نقره و اکسید روی در حضور



شکل ۵: بررسی طیف آنالیز تفکیک انرژی اشعه ایکس (الف) لایه نازک نقره و (ب) لایه نازک اکسید روی بر روی زیر لایه مس



شکل ۴: تصویر SEM (الف) لایه نازک نقره و (ب) لایه نازک اکسید روی الکتروانباشت شده

روی زیر لایه مس در شکل ۵-الف نمایش داده شده است. در تصویر پیک‌های k_{α} ، k_{β} و L_{α} مربوط به زیر لایه مس همچنین پیک‌های L_{α} و L_{β} مربوط به لایه نازک نقره قابل مشاهده است. در جدول ۱ درصد وزنی و درصد اتمی مربوط به هر یک از عناصر ذکر شده مشخص شده است.

در شکل ۵-ب آنالیز تفکیک اشعه ایکس لایه نازک اکسید روی الکتروانباشت شده بر روی زیر لایه مس نشان داده شده است. همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود، پیک‌های k_{α} ، k_{β} و L_{α} مس مربوط به زیر لایه و همچنین پیک‌های k_{α} ، k_{β} و L_{α} مربوط به عنصر روی و پیک k_{α} مربوط به حضور اکسیژن در طیف رشد لایه نازک اکسید روی را بر روی لایه مس را نشان داد. علاوه بر آن درصد وزنی و درصد اتمی مربوط به عنصر مس زیر لایه و اکسیژن و روی لایه نازک در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در جدول نشان داده شده است با توجه به ضخامت زیاد زیر لایه مس نسبت به لایه‌های نازک نقره و اکسید روی عمده درصد وزنی و درصد اتمی مربوط به عنصر مس است.

به منظور بررسی ناهمواری‌های سطحی لایه‌های نازک از میکروسکوپ نیروی اتمی با مد ضربه‌ای استفاده گردید. برای محاسبه میزان زبری لایه‌ها می‌توان از رابطه (۳) استفاده نمود.

$$w(l, t) = \sqrt{\langle [h(t) - \langle h(t) \rangle]^2 \rangle} \quad (3)$$

که در آن h ارتفاع هر نقطه سطح، l طول اسکن و t ضخامت لایه یا زمان انباشت آن است [۹].

برای استفاده از رابطه فوق باید توجه داشت که تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی به صورت داده‌هایی می‌باشد که ارتفاعات نقاط مختلف سطح است و تصویر مشاهده شده از میکروسکوپ نیروی اتمی شبیه سازی داده‌های بدست آمده از این میکروسکوپ است. برای محاسبه ناهمواری‌های سطحی بر حسب طول اسکن می‌توان با قرار دادن داده‌های به دست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی و قرار دادن

الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک نقره الکتروانباشت شده در شکل ۲ نشان داده شده است، همانطور که مشاهده می‌شود لایه نازک نقره دارای سه پیک است که اندیس‌های میلر مربوط صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) می‌باشد. اندیس‌های میلر با استفاده از کارت JCPDS شماره ۰۰-۰۰۱-۱۱۶۴ مربوط به ساختار مکعبی نقره نوشته شده است. با استفاده از رابطه دبای-شرر که در معادله (۲) آورده شده است می‌توان اندازه بلورک‌ها را محاسبه نمود.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در رابطه (۲)، λ طول موج پراش اشعه ایکس برابر $1/54$ آنگستروم، θ زاویه پراش و β پهنا پیک در نصف ارتفاع آن است و D اندازه بلورک‌های می‌باشد [۴]. با استفاده از رابطه ذکر شده برای لایه نازک نقره اندازه متوسط بلورک‌ها برابر 35 nm بدست آمد.

در شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس لایه نازک اکسید روی مشاهده می‌شود. در الگوی پراش پیک‌های مشخصه اکسید روی با اندیس‌های میلر مربوط صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مطابق با کارت JCPDS شماره ۰۱-۰۷۷-۰۱۹۱ مشاهده می‌شود و اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبای-شرر برابر 47 nm محاسبه گردید.

به منظور بررسی مورفولوژی لایه‌های نازک نقره الکتروانباشت شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. تصویر SEM این لایه در شکل ۴-الف نشان داده شده است. همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود لایه‌های انباشت شده نقره دارای دانه‌هایی با قطر متوسط زیر 30 nm است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک اکسید روی الکتروانباشت شده بر روی زیر لایه مس در شکل ۴-ب نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطحی یکنواخت همراه با دانه‌بندی کروی را نشان داد. دانه‌ها دارای ابعاد زیر 50 nm است.

آنالیز تفکیک انرژی اشعه ایکس لایه نازک نقره الکتروانباشت شده بر

جدول ۱: درصد اتمی و درصد وزنی (الف) لایه نازک نقره و (ب) لایه نازک اکسید روی الکتروانباشت شده بر روی زیر لایه مس

درصد وزنی (%)	درصد اتمی (%)	عنصر	لایه نازک
۶۱/۷	۶۸/۲	مس	لایه نازک
۳۸/۳	۳۱/۸	نقره	نقره
۱۰۰	۱۰۰	مجموع	
۶۶/۴	۶۵/۶	مس	اکسید روی
۲۴/۲	۲۲/۱	روی	اکسید روی
۹/۴	۱۲/۳	اکسیژن	اکسید روی
۱۰۰	۱۰۰	مجموع	

فوتوکاتالیستی ابتدا طیف جذب فرابنفش - مرئی اسید گرفته شد سپس لایه‌های نازک نقره و اکسید روی الکتروانباشت شده بر روی زیرلایه مس به ضخامت لایه ۲۰۰ nm و قطر ۰/۰۵ m را درون محلول رنگی قرار داده شد و تحت تابش اشعه فرابنفش قرار گرفت و پس از آن طیف فرابنفش - مرئی آن بررسی گردید.

در شکل ۸- الف طیف فرابنفش - مرئی اسید بنفش مشاهده می‌شود. طول موج حداکثر جذب (λ_{max}) این محلول رنگی در محدوده‌ی طول موج ۵۲۰ نانومتر مشاهده شد. در شکل ۸- ب مربوط به اسید بنفش پس از تخریب توسط لایه نازک نقره در مدت ۶۰ دقیقه و شکل ۸- ج تخریب در حضور لایه نازک اکسید روی در مدت ۱۰۰ دقیقه مشاهده می‌شود. در این فرایند مقدار ۱۰۰ ml محلول ۱ مولار اسید بنفش در یک بشر ریخته و لایه انباشت شده نقره یا اکسید روی داخل آن قرار می‌گیرد. بشر حاوی لایه فوتوکاتالیستی درون یک محفظه تاریک شامل ۵ لامپ UV به طول ۲۰ cm و قدرت ۸ W قرار گرفت. پس از ۱۰ دقیقه تابش نور UV آغاز می‌شود و پس از آن فرآیند تخریب اسید بنفش شروع می‌شود تا جایی که تخریب از لحاظ بصری هم قابل رویت باشد. محلول تخریب شده جهت بررسی طیف جذب فرابنفش - مرئی استفاده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود تخریب ۹۰٪ برای دو لایه در زمان‌های یکسان بدست نیامده است و قدرت تخریب لایه نازک نقره از لایه نازک اکسید روی بیشتر است.

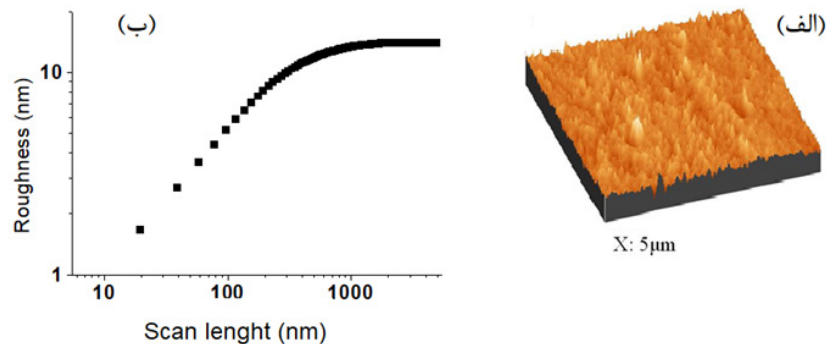
شکل ۹- الف طیف جذبی فرابنفش - مرئی محلول رنگ متیل نارنجی را قبل از تخریب نشان می‌دهد. با توجه به نمودار طیف

ارتفاع نقاط مختلف در رابطه (۳) برای طول‌های مختلف اسکن نمودار مربوطه را رسم نمود. به منظور محاسبه راحت ناهمواری سطحی اشباع نمودار در مقیاس لگاریتمی - لگاریتمی رسم شد.

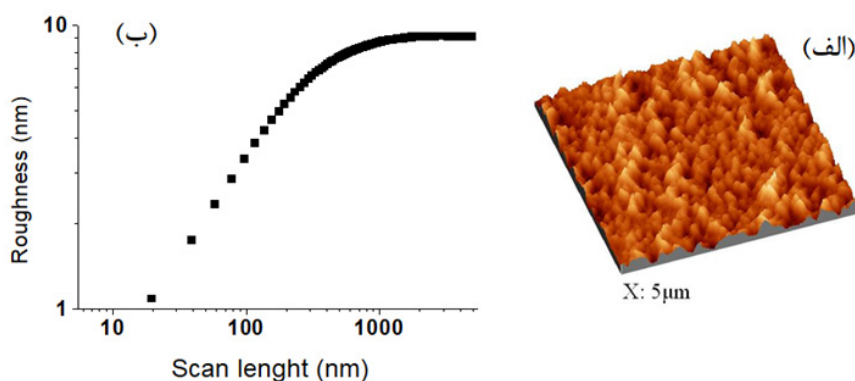
تصویر سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی لایه نازک نقره بر روی زیرلایه مس در شکل ۶- الف نشان داده شده است. با استفاده از اطلاعات این تصویر و رابطه (۳) نمودار ناهمواری سطحی بر حسب طول اسکن برای لایه نازک نقره رسم شده و در شکل ۶- ب نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود لایه نازک نقره دارای ناهمواری سطحی اشباع ۱۴ nm است.

تصویر سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی لایه نازک اکسید روی در شکل ۷- الف نمایش داده شده است. همچنین نمودار ناهمواری سطحی بر حسب طول اسکن برای این لایه در شکل ۷- ب به تصویر کشیده شده است. در شکل مذکور ناهمواری سطحی اشباع برای لایه نازک اکسید روی برابر ۹ nm مشخص گردید. با توجه به نتایج بدست آمده نقره با ضخامت برابر لایه اکسید روی و انباشت شده روی زیر لایه یکسان دارای زبری بیشتری است. هدف از انجام این آنالیز بررسی زبری سطوح و بررسی اثر احتمالی آن بر خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک نقره و اکسید روی است. هرچه زبری سطح بیشتر باشد سطح موثر لایه فوتوکاتالیستی در تماس با مواد رنگزایی که در این تحقیق استفاده شده است بیشتر است.

به منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک نقره و اکسید روی الکتروانباشت شده بر روی زیرلایه‌های مس از مواد رنگزای اسید بنفش و متیل نارنجی استفاده گردید. جهت بررسی راندمان



شکل ۶: الف) تصویر سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی، ب) نمودار لگاریتمی-لگاریتمی ناهمواری سطحی بر حسب طول اسکن برای لایه نازک نقره



شکل ۷: الف) تصویر سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی، ب) نمودار لگاریتمی-لگاریتمی ناهمواری سطحی بر حسب طول اسکن برای لایه نازک اکسید روی

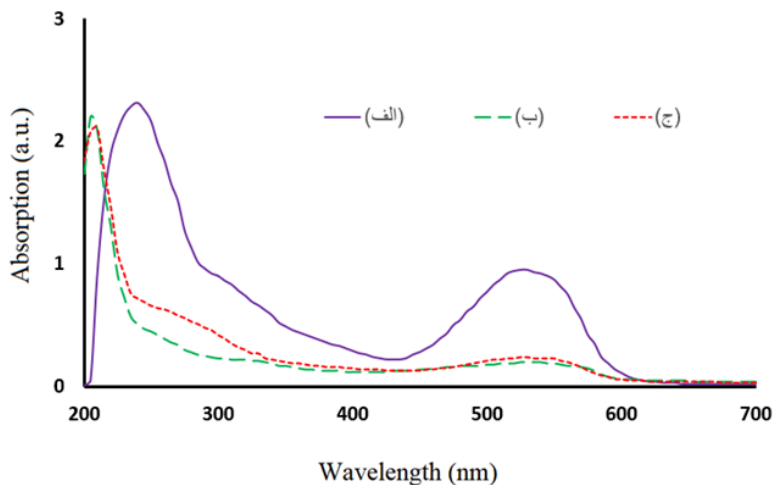
دو لایه متفاوت است و اکسید روی بر اساس زوج الکترون و حفره تولید شده اثر می‌کند و نقره بر اساس پلاسمون‌های سطحی و قطبش بارهای سطحی عمل می‌کند. با توجه به گاف انرژی زیاد اکسید روی و در نتیجه انرژی بالای لازم برای تولید الکترون-حفره و در مقابل عملکرد قوی پلاسمون‌های سطحی در نقره اثر فوتوکالیستی لایه نازک نقره از اکسید روی راندمان بالاتری داشت.

۴- نتیجه‌گیری

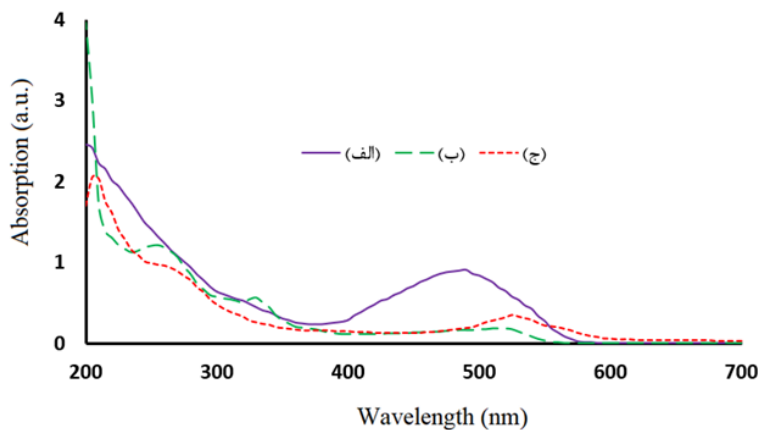
لایه‌های نازک نقره و اکسید روی بر روی زیرلایه مس الکتروانباشت گردید. بررسی خاصیت فوتوکالیستی نشان داد که برای دو ماده رنگزای اسید بنفش و متیل نارنجی خاصیت فوتوکالیستی لایه نقره از لایه اکسید روی بهتر می‌باشد. در لایه نازک اکسید روی برای برانگیختن الکترون‌ها و تولید جفت الکترون-حفره با توجه به گاف انرژی اکسید روی حداقل طول موج ۳۷۵ نانومتر لازم است که در ناحیه فرابنفش است. لایه اکسید روی با جذب اشعه فرابنفش و برانگیختن الکترون‌ها باعث تولید زوج الکترون و حفره می‌شود که این زوج قبل از بازترکیب می‌توانند باعث ایجاد گروه‌های عاملی فعال شده و خاصیت فوتوکالیستی ایجاد می‌کند. همچنین تابش اشعه

طول موج حداکثر جذب (λ_{max}) این محلول رنگی در محدوده‌ی طول موج ۴۸۰ نانومتر است. طیف جذب متیل نارنجی تخریب شده توسط لایه نازک نقره و اکسید روی به ترتیب در شکل ۹-ب و ۹-ج نشان داده شده است. برای این رنگ نیز مانند اسید بنفش تخریب ۹۰٪ در مدت ۶۰ دقیقه برای نقره و ۱۰۰ دقیقه برای اکسید روی بدست آمد و راندمان بیشتر فوتوکالیستی لایه نازک نقره را تایید نمود.

همانطور که بیان گردید دو لایه نازک نقره و اکسید روی در زمان‌های متفاوت به میزان تخریب متفاوتی برای دو ماده‌ی رنگزای اسید بنفش و متیل نارنجی رسیدند. لایه نازک نقره ۴۰ دقیقه زمان کمتری برای رسیدن به تخریب ۹۰٪ لازم داشت. با توجه به آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی زبری لایه نازک نقره از اکسید روی بیشتر است و سطح موثر تماس آن با مواد رنگزا نسبت به اکسید روی زیادتر است که می‌تواند یکی از دلیل افزایش خاصیت فوتوکالیستی لایه نازک نقره باشد. همچنین بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه دانه‌های لایه نقره نسبت به دانه‌های لایه اکسید روی کوچکتر است و در نتیجه نسبت سطح به حجم آن بیشتر و واکنش پذیری نقره نسبت به اکسید روی بیشتر است. همچنین عملکرد فوتوکالیستی



شکل ۸: طیف جذب فرابنفش- مرئی برای اسید بنفش (الف) بدون حضور لایه نازک ، (ب) در حضور لایه نازک نقره، (ج) در حضور لایه نازک اکسید روی



شکل ۹: طیف جذب فرابنفش- مرئی برای متیل نارنجی (الف) بدون حضور لایه نازک ، (ب) در حضور لایه نازک نقره، (ج) در حضور لایه نازک اکسید روی

۵- مراجع

- [1] M. Nasehnejad, M. Gholipour Shahraki, G. Nabiyouni, Atomic force microscopy study, kinetic roughening and multifractal analysis of electrodeposited silver films. *Applied Surface Science*. 389(2016), 735-741.
- [2] X. Feng, H. Guo, K. Patel, H. Zhou, X. Lou, High Performance, recoverable Fe₃O₄/ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*. 244(2014), 327-334.
- [3] M. Stamate, G. Lazar, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self Cleaning Materials. *Romanian Technical Sciences Academy*. 3(2007), 280-285.
- [4] Z. Ebrahimi, K. Hedayati, D. Ghanbari, Preparation of hard magnetic BaFe₁₂O₁₉-TiO₂ nanocomposites: applicable for photo-degradation of toxic pollutants. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28(2017), 13956- 13969.
- [5] M. Tamiji, K. Hedayati, D. Ghanbari, Photocatalyst zinc ferrite-zinc oxide nanocomposites applicable for water purification under solar irradiation. *journal of solar energy research*. 5(2020), 568-579.
- [6] S. Rahali, R. Zarrougui, M. Marzouki, O. Ghodbane, Electrodeposition of silver from the ionic liquid Butylpyridinium dicyanamide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 871(2020), 114289.
- [7] Y. D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [8] کامییز هدایتی، کاربرد الکتروانباشت در رشد نانو ساختارها، انتشارات دانشگاه صنعتی اراک، ۱۳۹۵.
- [9] F. Family, T. Vicsek, *Dynamics of fractal surfaces*, World Sci-entific, Singapore, 1991.

فرابنفش در لایه نازک نقره باعث تشدید پلاسمون‌های سطحی شده و قطبش بارهای سطحی ایجاد می‌شود که عامل خاصیت فوتوکاتالیستی و تولید گروه‌های عاملی فعال است. بیشتر بودن زبری لایه نقره نسبت به لایه اکسید روی باعث افزایش سطح موثر سطح شده و خاصیت فوتوکاتالیستی را در نقره افزایش می‌دهد. همچنین کوچکتر بودن اندازه دانه‌های لایه نقره نسبت به اکسید روی باعث افزایش راندمان نقره نسبت به اکسید روی گردید. و در نهایت عملکرد پلاسمون‌های سطحی در نقره یکی از دیگر عوامل موثر در ایجاد عملکرد فوتوکاتالیستی بهتر است.