



## بررسی عوامل موثر بر چگالی جریان لایه‌نشانی پوشش‌های ضخیم نورتاب ZnS:Ag به روش الکتروفورزیس جریان مستقیم

امیررضا گردش زاده

کارشناس ارشد، گروه نانو مواد و نانو فناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۷ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۶/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، ماده نورتاب سولفید روی با دوپنت نقره (ZnS:Ag) بر روی شیشه اکسید قلع ایندیم (ITO) به روش الکتروفورزیس جریان مستقیم (DC-EPD) پوشش‌دهی شدند. آزمایش‌ها نشان داد که چگالی جریان عامل مهمی در این لایه‌نشانی می‌باشد و باید در محدوده  $0.11-0.22 \text{ mA/cm}^2$  قرار بگیرد تا علاوه بر جلوگیری از تخریب لایه ITO، پوششی با کیفیت مناسب حاصل شود. سه عامل مهمی که بر چگالی جریان تاثیر داشتند یعنی افزودنی، زمان ماندگاری و نسبت مساحت سطح کاتد به آند مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی‌ها نشان داد که در مقایسه با حلال و پودر، افزودنی بیشترین تاثیر را بر چگالی جریان دارد. از طرف دیگر با افزایش زمان ماندگاری، چگالی جریان افزایش یافته و سپس پایدار می‌شود. با کاهش سطح کاتد به آند نیز چگالی جریان و در نتیجه بازده نشست افزایش می‌یابند. واژه‌های کلیدی: چگالی جریان، شیشه ITO، زمان ماندگاری، نسبت سطح کاتد به آند، سولفید روی با دوپنت نقره، الکتروفورزیس جریان مستقیم.

## Investigating Parameters Influencing Deposition Current Density of ZnS:Ag Thick Films Via Direct Current Electrophoresis

A. R. Gardeshzadeh

Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P.O. Box: 16765-654.

Received: 25-06-2012

Accepted: 03-03-2013

Available online: 10-06-2013

### Abstract

In this work, silver-doped zinc sulfide (ZnS:Ag) has been coated on the indium tin oxide (ITO) glass via direct current electrophoretic deposition (DC-EPD). Experiments showed that the current density is the most important parameter during the coating process and it should be in the range of  $0.11-0.22 \text{ mA/cm}^2$  not only preventing ITO from damaging, but also achieving a high quality coating. Three different parameters most affecting the current density, i.e. the additive, storage time and the cathode to anode ratio have been investigated. Investigations showed that in comparison with the solvent and the powder, additive has the most influence on the deposition current density. The current density also initially increases with the storage time and then becomes rather stable at longer times. Decreasing the cathode to anode ratio increases the current density, hence the deposit yield. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 143-149©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Current density, ITO glass, Storage time, Cathode to anode ratio, ZnS:Ag, DC electrophoretic deposition.

## ۱- مقدمه

الکتروفورزیس روشی ساده و سریع جهت پوشش دهی سطوح رسانا می باشد که در آن ذرات باردار تحت تاثیر اعمال میدان الکتریکی به طرف الکترود با بار مخالف حرکت می کند. این روش برای لایه نشانی مواد سرامیکی [۵-۱۱]، فلزی [۶، ۱۰]، پلیمری [۹-۱۷]، نانولوله های کربنی [۱۰-۱۲] کامپوزیت ها [۱۳-۱۷] و غیره استفاده شده است. عوامل مختلفی در لایه نشانی به روش الکتروفورزیس تاثیرگذار هستند که از آن جمله می توان به ولتاژ یا شدت میدان الکتریکی، نوع حلال، فاصله الکترودها، جنس الکترودها، زمان لایه نشانی، غلظت پودر و افزودنی ها، بسامد میدان و شکل موج (در مورد لایه نشانی توسط جریان متناوب) و غیره اشاره کرد. تحقیقات زیادی به بررسی عوامل لایه نشانی مواد مختلف به روش الکتروفورزیس پرداخته اند [۲۶-۱۸]. به عنوان مثال، جرم نشست با افزایش بسامد میدان الکتریکی به تدریج کاهش می یابد و بیشترین جرم نشست در شکل موج مربعی حاصل می شود [۲۰، ۱۸]. ولتاژ و زمان نیز تاثیر مستقیمی بر میزان جرم نشست لایه نشانی شده دارند [۲۲، ۲۱، ۱۹]. همچنین بررسی تغییرات چگالی جریان با زمان در ولتاژهای مختلف ولت نشان داده است که با افزایش ولتاژ چگالی جریان افزایش می یابد و در یک ولتاژ مشخص، چگالی جریان روند نزولی با زمان دارد [۲۵، ۲۴، ۲۱]. برای مطالعه بیشتر درباره سایر عوامل موثر بر لایه نشانی الکتروفورزیس می توانید به مراجع ۲۵ و ۲۶ مراجعه نمایید. با توجه به بررسی های انجام گرفته، تاکنون تحقیقی در زمینه بررسی چگالی جریان و مخصوصا تاثیر نسبت سطح کاتد به آند بر آن انجام نشده است.

در این تحقیق علاوه بر لایه نشانی ماده نورتاب سولفید روی با دوپنت نقره (ZnS:Ag) بر روی شیشه اکسید قلع ایندیم (ITO) که کاربرد ویژه ای در نمایشگرهای رنگی دارد، برای اولین بار تاثیر نسبت کاتد به آند بر چگالی جریان و بازده نشست در الکتروفورزیس میدان

مستقیم (DC-EPD) بررسی شده است. تاثیر دو عامل افزودنی و زمان ماندگاری بر روی چگالی جریان لایه نشانی نیز مورد بررسی قرار گرفته اند.

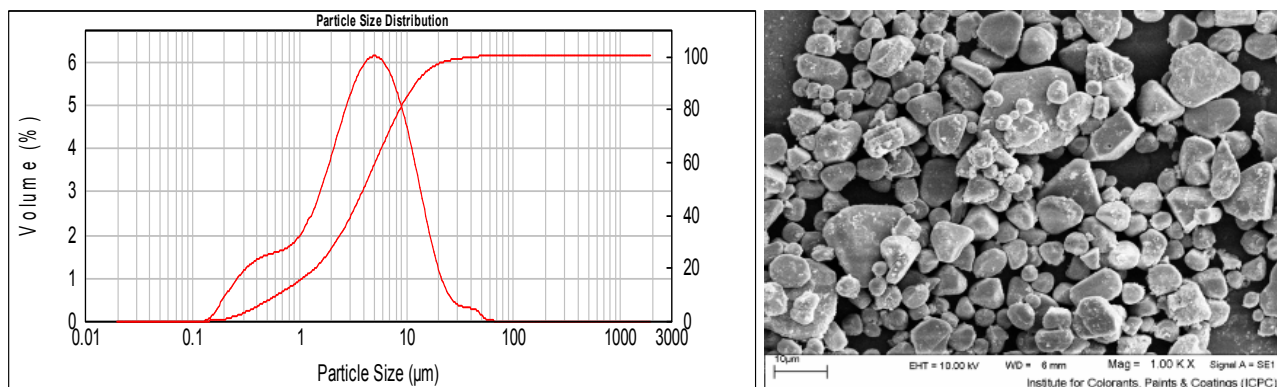
## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

پودر سولفید روی با دوپنت نقره (ZnS:Ag) با میانگین اندازه ذرات حدود ۴ میکرون (Kerune Phosphor Technology Co., LTD) برای لایه نشانی مورد استفاده قرار گرفت. شیشه اکسید قلع ایندیم (ITO) با مقاومت حدود  $130 \Omega \cdot \text{cm}$  به عنوان زیرلایه (کاتد) و ورقه آلومینیوم به عنوان الکترود مقابل (آند) مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه سوسپانسیون از اتانول خالص (مرک) و افزودنی نیترات منیزیم ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، مرک) استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

تصویر SEM (LEO 1455VP) و منحنی توزیع اندازه ذرات این پودر (Malvern) در شکل ۱ نشان داده شده اند. این ماده با جذب در طول موج ۴۵۲ نانومتر (Perkin-Elmer LS5)، یک ماده نورتاب آبی می باشد (شکل ۲). شمایی از تجهیزات لایه نشانی نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. جهت مقایسه نتایج، تمام آزمایش ها در ولتاژ ۱۰۰ V انجام گرفتند. فاصله بین کاتد و آند ثابت و برابر ۳ cm و نسبت مساحت سطح کاتد به آند برابر ۱ (مساحت سطح کاتد و آند با هم برابر است بجز مواردی که در متن اشاره می شوند) در نظر گرفته شد. برای اندازه گیری جریان لایه نشانی و جرم نشست بترتیب از میکروآمپر متر (Sanwa CD770) و ترازوی چهار رقم اعشار (Kern) استفاده شد.

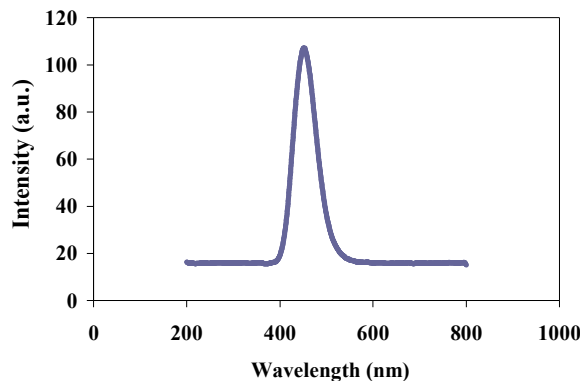


شکل ۱: (الف) تصویر SEM و (ب) توزیع اندازه ذرات پودر ZnS:Ag.

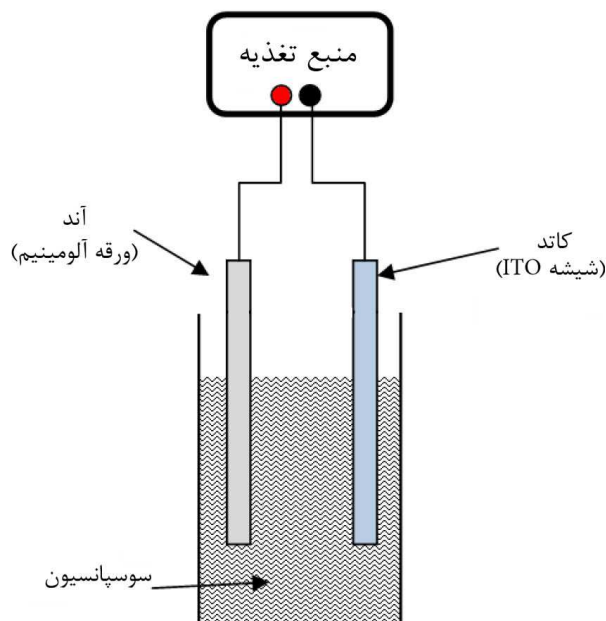
که در شرایط بهینه و بدون آسیب دیدن لایه ITO تهیه شده است. در شکل ۵b نورتایی پوشش تحت تابش فرابنفش نشان داده شده است. علاوه بر ولتاژ لایه نشانی که رابطه خطی مستقیم با جریان لایه نشانی دارد، عواملی دیگری نیز بر جریان عبوری در حین لایه نشانی تاثیر می گذارند.

### ۳-۱- تاثیر افزودنی

برای بررسی تاثیر میزان افزودنی بر جریان لایه نشانی، چگالی جریان در چهار حالت به مدت دو دقیقه در ولتاژ ۱۰۰ V اندازه گیری شد: (۱) اتانول خالص، (۲) اتانول + ۰,۱ گرم پودر سولفید روی (ZnS:Ag)، (۳) اتانول + ۰,۱۵۶ میلی مولار نیترات منیزیم (۰,۰۰۲ گرم نیترات منیزیم در ۵۰ میلی لیتر اتانول خالص)، و (۴) اتانول خالص + ۰,۱ گرم پودر سولفید روی + ۰,۱۵۶ میلی مولار نیترات منیزیم. نمودار چگالی جریان بر حسب زمان برای این چهار نمونه در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می شود که برای نمونه ۱ و ۲ چگالی جریان بسیار کم و نزدیک به صفر است. اما با افزودن ۰,۱۵۶ میلی مولار نیترات منیزیم، چگالی جریان تا حدود ۰,۲۳ میلی آمپر افزایش می دهد. با افزودن پودر سولفید روی نیز چگالی جریان افزایش جزئی پیدا می کند. بنابراین در یک ولتاژ ثابت، افزودنی نیترات منیزیم بیشترین تاثیر را بر چگالی جریان لایه نشانی دارد و این مساله در تنظیم چگالی جریان در محدوده بهینه اهمیت قابل توجهی پیدا می کند.



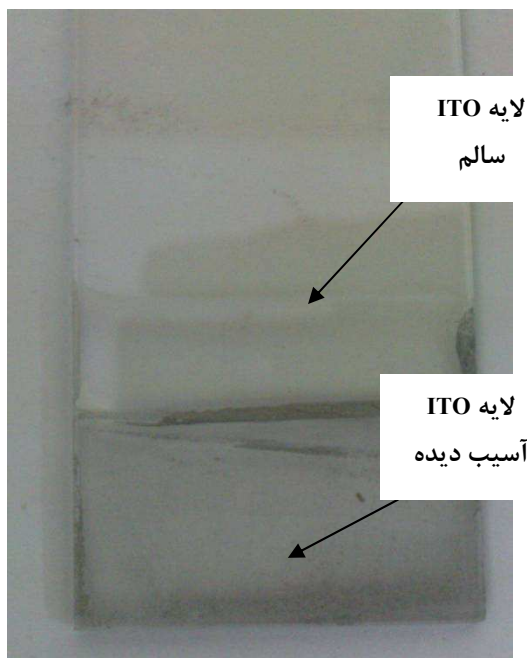
شکل ۲: طیف فتولومینسنس (PL) از پودر اولیه که جذب در طول موج ۴۵۲ نانومتر را نشان می دهد.



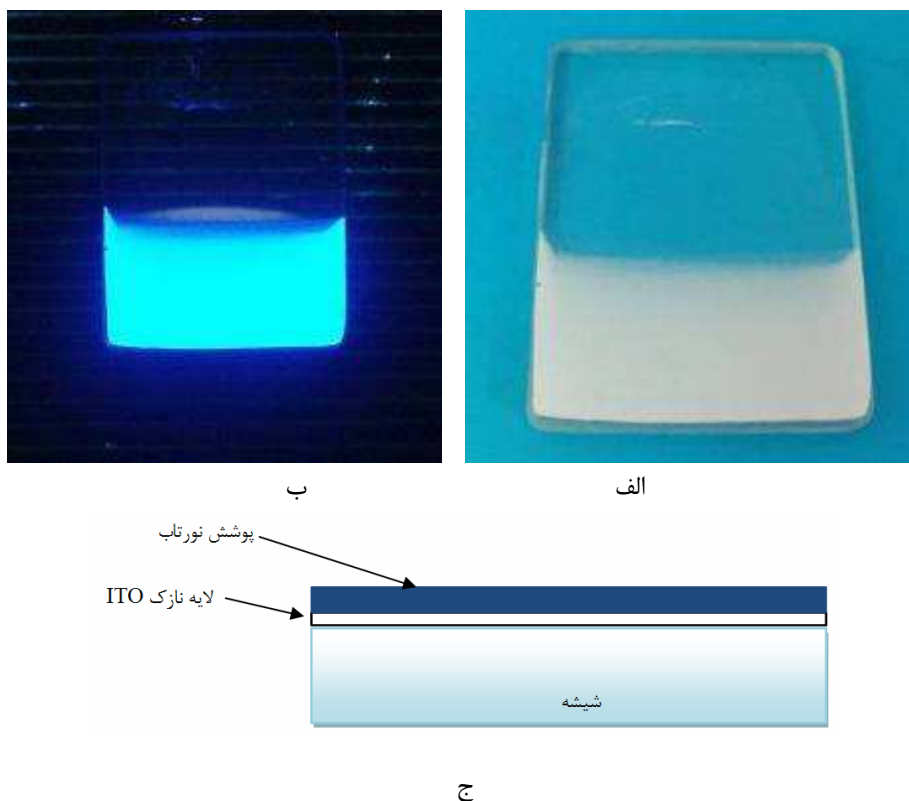
شکل ۳: شمایی از سیستم لایه نشانی الکتروکرومیزس.

### ۳-۲ نتایج و بحث

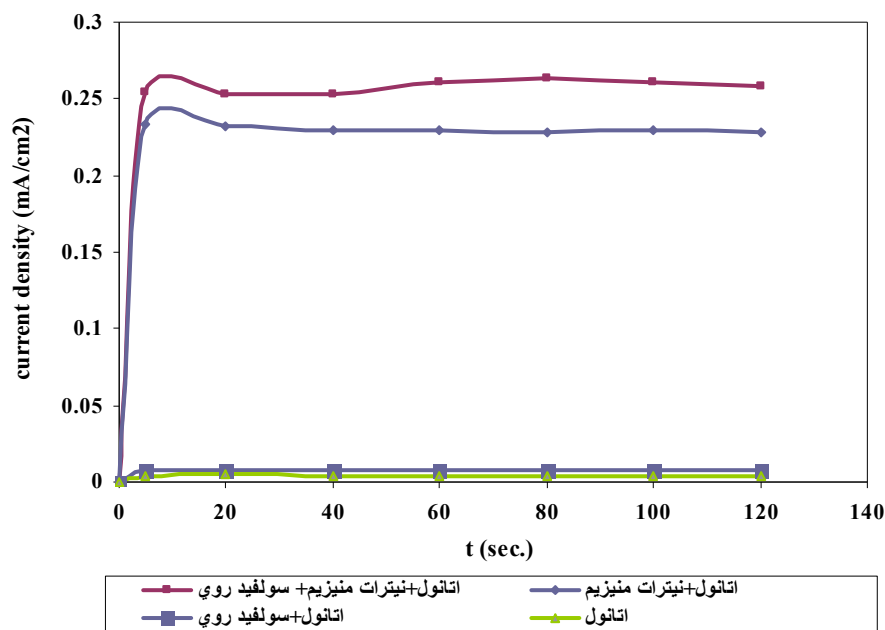
لایه نشانی های اولیه انجام شده در ولتاژهای مختلف (از ۵۰ تا ۳۰۰ ولت) نشان داد که برای لایه نشانی بر روی زیرلایه شیشه ITO یک محدوده چگالی جریان بهینه وجود دارد. به این معنی که کمتر از این چگالی جریان، لایه نشانی موثر و قابل توجهی انجام نمی شود و از طرف دیگر در چگالی های بالا، لایه نازک ITO بر روی شیشه دچار آسیب شده و از سطح کنده می شود (شکل ۴). پس از تکرار آزمایش ها مشخص شد که چگالی جریان لایه نشانی برای زیرلایه شیشه ITO باید در محدوده  $0,11-0,22 \text{ mA/cm}^2$  باشد تا علاوه بر جلوگیری از تخریب لایه ITO، پوششی با کیفیت مناسب حاصل شود. شکل ۵ تصویر پوشش ZnS:Ag بر روی شیشه ITO را نشان می دهد



شکل ۴: نمونه ای از شیشه ITO آسیب دیده بعد از لایه نشانی.



شکل ۵: تصویر پوشش ZnS:Ag بر روی شیشه ITO پس از پوشش دهی در محدوده چگالی جریان بهینه (الف) و نورتابی پوشش تحت تابش فرابنفش (ب). شمایی از سطح مقطع شیشه ITO بعد از لایه نشانی (ج).



شکل ۶: تغییرات چگالی جریان با زمان برای چهار نمونه اتانول، اتانول+سولفید روی، اتانول+نیترات منیزیم، و اتانول+نیترات منیزیم+سولفید روی.

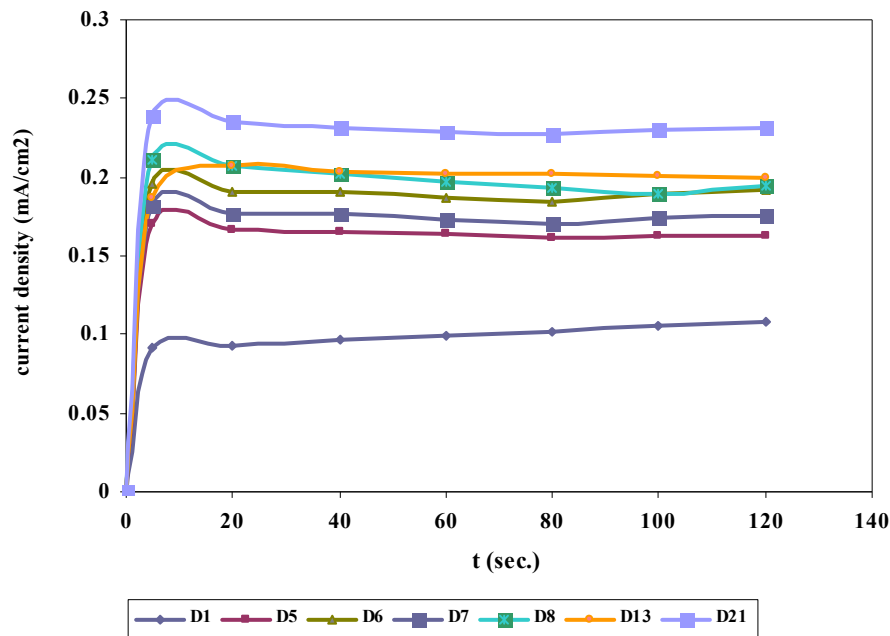
## ۲-۳- تاثیر زمان ماندگاری

شکل ۷ تغییرات چگالی جریان با زمان را بعد از گذشت ۱، ۵، ۶، ۷، ۸، ۱۳ و ۲۱ (بترتیب D1 تا D21) روز از آماده‌سازی سوسپانسیون نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در روز اول و بلافاصله پس از تهیه سوسپانسیون (D1)، چگالی جریان حدود  $0,09 \text{ mA/cm}^2$  می‌باشد. اما بعد از گذشت ۵ روز (D5) چگالی جریان تقریباً دو برابر می‌شود. چگالی جریان از D5 تا D21 تغییر چندانی از خود نشان نمی‌دهد و تقریباً در محدوده  $0,17$  تا  $0,23 \text{ mA/cm}^2$  متغیر است. بنابراین مشاهده می‌شود که گذشت زمان و ماندگاری سوسپانسیون نیز باید به عنوان عاملی تاثیرگذار بر چگالی جریان در نظر گرفته شود.

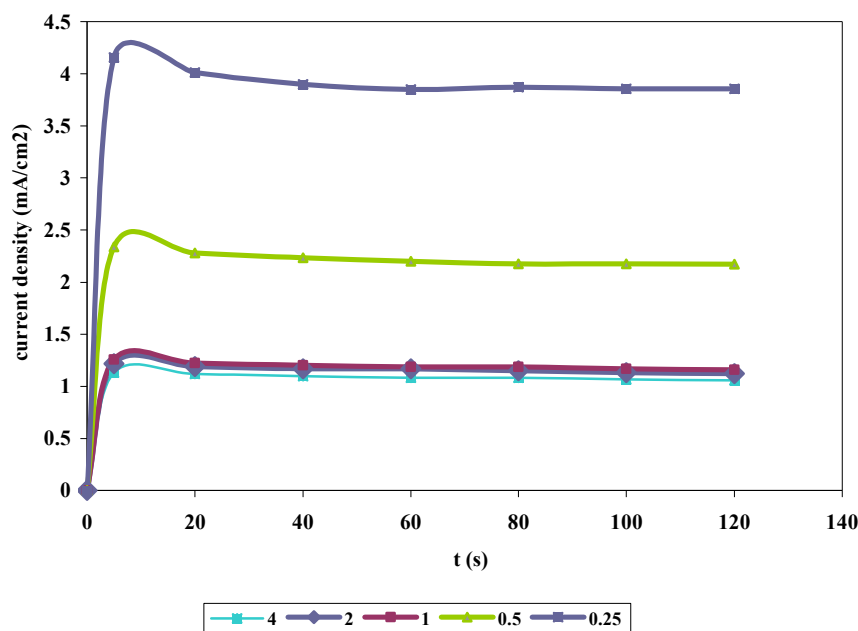
## ۳-۳- تاثیر نسبت کاتد به آند

یکی دیگر از عوامل مهمی که برای اولین بار به عنوان عامل تاثیرگذار بر چگالی جریان و در نتیجه بازده نشست (جرم نشست در واحد سطح) مطرح می‌شود، نسبت مساحت سطح کاتد به آند می‌باشد (نیترا ت منیزیم بار مثبت بر روی سطح ذرات ایجاد می‌کند و بنابراین لایه نشانی بر روی کاتد (قطب منفی) صورت می‌گیرد). برای بررسی این

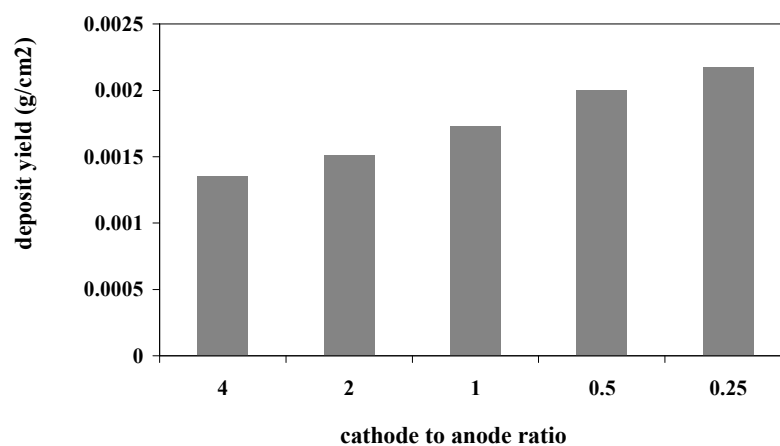
عامل، سطح کاتد ثابت نگه داشته شد و ۵ آند با مساحت‌های سطح مختلف به نحوی تهیه شدند که نسبت‌های  $0,25$ ،  $0,5$ ،  $1$ ،  $2$  و  $4$  به دست آمدند. جریان در حین لایه‌نشانی و جرم نشست بعد از خشک شدن پوشش‌ها اندازه‌گیری شدند. نمودار شکل ۸، تغییرات چگالی جریان با زمان را برای این پنج نمونه نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با کاهش نسبت کاتد به آند یا به عبارت دیگر کوچک‌تر شدن کاتد نسبت به آند، چگالی جریان افزایش می‌یابد. شکل ۹ نیز تغییرات بازده نشست (برحسب  $\text{g/cm}^2$ ) را با تغییر نسبت کاتد به آند نشان می‌دهد. در این جا نیز مشاهده می‌شود که با کاهش نسبت کاتد به آند، بازده نشست تغییر می‌کند و از  $0,013 \text{ g/cm}^2$  برای نسبت ۴ به  $0,021 \text{ g/cm}^2$  برای نسبت  $0,25$  افزایش می‌یابد. این اثرات را می‌توان به نحوه توزیع خطوط میدان بین سطوح الکتروود مربوط دانست. در نسبت کاتد به آند ۱، توزیع خطوط میدان بصورت یکنواخت می‌باشد اما با تغییر نسبت کاتد به آند، این توزیع غیریکنواخت می‌شود. به عبارت دیگر در نسبت  $0,25$ ، بیشترین تمرکز خطوط میدان و در نتیجه شدت میدان و در نسبت ۴ کمترین شدت میدان در سطح کاتد وجود دارد.



شکل ۷: تغییرات چگالی جریان با زمان در روزهای مختلف پس از آماده‌سازی سوسپانسیون.



شکل ۸: تغییرات چگالی جریان با زمان برای نسبت‌های کاتد به آند ۰٫۲۵، ۰٫۵، ۱، ۲، ۴ و ۰٫۴.



شکل ۹: تغییرات بازده نشست با نسبت کاتد به آند.

بنابراین پیشنهاد می‌شود لایه نشانی از سوسپانسیون در دوره پایداری چگالی جریان انجام گیرد تا پوشش‌های به دست آمده تکرارپذیر بوده و کیفیت یکنواختی داشته باشند. عامل مهم دیگری که برای اولین بار در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت، نسبت مساحت سطح کاتد به آند (در موردی که بار سطح ذرات مثبت باشد) می‌باشد. نتایج نشان داد که با کاهش نسبت کاتد به آند، چگالی جریان و در نتیجه بازده نشست افزایش می‌یابند. بنابراین در لایه‌نشانی بر روی شیشه ITO، علاوه بر ولتاژ و فاصله الکترودها، عوامل دیگری مانند افزودنی، زمان ماندگاری و نسبت کاتد به آند نیز تأثیرگذار هستند که باید در کنترل چگالی جریان در نظر گرفته شوند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

لایه نشانی ماده نورتاب ZnS:Ag بر روی ITO با موفقیت انجام گرفت. آزمایش‌های انجام گرفته نشان داد که چگالی جریان در لایه‌نشانی بر روی ITO اهمیت زیادی دارد و باید در محدوده  $0.11-0.22 \text{ mA/cm}^2$  باشد. بررسی عوامل موثر بر چگالی جریان نشان داد که افزودنی مورد استفاده (نیترات منیزیم) بیشترین تأثیر را بر افزایش چگالی جریان لایه نشانی دارد و با کنترل غلظت آن می‌توان میزان جریان لایه‌نشانی را کنترل کرد. از طرف دیگر با گذشت زمان از آماده‌سازی سوسپانسیون، چگالی جریان افزایش یافته و سپس پایدار می‌شود.

## ۵- مراجع

1. A. R. Boccaccini, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, E. Chavez, E. Stoll, E. J. Minay, The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials: A Review. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 114(2006), 1-14.
2. C. Marquardt, M. G. Allen, Fabrication of micromechanical structures of titania and titanium with electrophoretic deposition. The 11<sup>th</sup> International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. Munich, Germany, (2001), 10-14.
3. C. Kaya, F. Kayab, B. Suc, B. Thomasd, A.R. Boccaccini, Structural and functional thick ceramic coatings by electrophoretic deposition. *Surf. Coat. Tech.* 191(2005), 303-310.
4. I. Corni, M. P. Ryan, A. R. Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *J Eur Ceram Soc.* 28(2008), 1353-1367.
5. D. Hanaor, M. Michelazz, P. Veronesi, C. Leonelli, M. Romagnoli, C. Sorrell, Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents. *J Eur Ceram Soc.* 31(2011), 1041-104.
6. S. Put, J. Vleugels, O. Van der Biest, electrophoretic shaping of functionally graded hardmetals P/M. *Sci. Tech. Briefs.* 3(2001), 14-17.
7. K. Tada, M. Onoda, Preparation and application of nanostructured conjugated polymer film by electrophoretic deposition. *Thin Solid Films.* 438(2003), 365-368.
8. K. Tada, M. Onoda, Electrophoretic deposition of conjugated polymer: Deposition from dilute solution and PEDOT coating effect. *Synthetic Met.* 159(2009), 851-853.
9. J. Ma, C. Wang, C. H. Liang, Colloidal and electrophoretic behavior of polymer particulates in suspension. *Mater. Sci. Eng. C.* 27(2007), 886-889.
10. Y. Peng, Y. Hu, H. Wang, Fabrication of carbon nanotube field emission film by electrophoresis deposition and sintering. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 329(2008), 161-164.
11. S. K. Kim, H. Lee, Fabrication of patterned single-walled carbon nanotube films using electrophoretic deposition. *Ultramicroscopy.* 108(2008), 1005- 1008.
12. Y. Qin, M. Hu, Field emission properties of electrophoretic deposition carbon nanotubes film. *Appl. Surf. Sci.* 255(2009), 7618-7622.
13. C. Kaya, Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications. *Ceram. Int.* 34(2008), 1843-1847.
14. Q. T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, J. Pflieger, U. Rammelt, W. Plieth, Electrophoretic deposition of nanocomposites formed from polythiophene and metal oxides. *Electrochim. Acta.* 51(2005), 1117-1124.
15. C. Dhand, S. K. Arya, S. Pal Singh, B. Pratap Singh, M. Datta, B. D. Malhotra, Preparation of polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite by novel electrophoretic route. *Carbon.* 46(2008), 1727-1735.
16. A. R. Boccaccini, J. Cho, T. Subhani, C. Kaya, F. Kaya, Electrophoretic deposition of carbon nanotube-ceramic nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 30(2010), 1115-1129.
17. Y. Ling-min, Z. Chang-chun, Field emission characteristics study for ZnO/Ag and ZnO/CNTs composites produced by DC electrophoresis. *Appl. Surf. Sci.* 255(2009), 8359-8362.
18. A. R. Gardeshzadeh, B. Raissi, E. Marzbanrad, Preparation of Si powder thick films by low frequency alternating electrophoretic deposition. *J. Mater. Lett.* 43(2008), 2507-2508.
19. A. R. Gardeshzadeh, Investigating the effect of alternating electrophoretic deposition parameters on SnO<sub>2</sub> nanoparticles coating. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 171-178.
20. A. R. Gardeshzadeh, B. Raissi, Thick Film Deposition of Carbon Nanotubes by alternating electrophoresis. *Prog. Color Colorants Coat.* 3(2010), 27-31.
21. A. R. Gardeshzadeh, S. Rasouli, Kinetic investigation of carbon nanotube deposition by DC electrophoretic technique. *Prog. Color Colorants Coat.* 4(2011), 51-58.
22. M. Nabipour, S. Rasouli, A. R. Gardeshzadeh, Preparation of nanohydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings on 316L stainless steel using electrophoretic deposition. *Prog. Color Colorants Coat.* 5(2012), 47-53.
23. A. Chávez-Valdez, A. R. Boccaccini, Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods. *Electrochim. Acta.* 65(2012), 70-89.
24. J. Cho, K. Konopka, K. Rozniatowski, E. Garcí'a-Lecina, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini, Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition. *Carbon.* 47(2009), 58-67.
25. L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sc.*, 52(2007), 1-61.
26. I. Zhitomirsky, Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. fundamental aspects. *Adv. Colloid Interface.* 97(2002), 279-317.