

ترمودینامیک و سینتیک آلیاژسازی لایه نازک

سید خطبب‌الاسلام صدرتزاد (استاد)

چکیده

نیاز بشر به داشتن فنی ساخت قطعات میکاتوری برای استفاده در میکروموتورها و صنایع پزشکی، لزوم ساخت آلیاژهای لایه نازک را اینکه بیش از پیش آشکار ساخته است. در این مقاله، روش الکتروشیمیایی برای ساخت آلیاژهای لایه نازک بر سطح مس و پلاتین با استفاده از حلالهای آرماتیک حاوی نسکهای انبوتیل آمن مورد بررسی نظری و آزمایش فرار گرفته است. انتخاب این نسکهای به دلیل پایداری ترموشیمیایی، پتانسیل پلازماستیون گستردگی، نقطه جوش بالا و ضریب دی الکترویک قابل قبول برای پوئش دادن الکترولیتی بونهای فعال فلزی انجام شده و ترمودینامیک و سینتیک جوانه زنی و رشد رسوب لایه نازک فلزی به شیوه ولتاژی چرخانی، کرنو آمیر متري و پیتابنگاری ایندانس الکتروشیمیایی بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشانگر تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی به شکل جوانهزنی لحظه‌ای همراه با رشد تحت کنترل نفوذ کربن‌های مس است. نتایج نشان دهنده برگشت تاپدیر بودن واکنش را ثابت سرعت استاندارد 10^3 cm/s ، $6 \cdot 2$ و ضریب نفوذ مس در محلول الکترولیت آرماتیک در محدوده $10^6 \cdot 3.6 \text{ cm}^2/\text{s}$ دارد. بنظر من مرد مقادیر نسبتاً کوچک سرعت واکنش و ضریب نفوذ، منافر از کمپلکس شدن بون مس در محلول با لیگاند های حجمی باشد.

کلمات کلیدی: لایه نازک - آرماتیک - نتایج - رسوب الکترولیتی

مقدمه

بررسیهای فراوانی در باره نشاندن تک به تک و توأم عناصر و ترکیبات بر یک نمونه فلزی با هدف بهبود خواص و تغییر سطح خارجی تاکنون گزارش گردیده است؛ اما آلیاژسازی لایه نازک به طریق رسوب دادن توأم دو یا چند فلز بر یک کاتد نگهدارنده تقریباً دست نخورده یا قی مانده است. هدف این تحقیق، انجام مطالعات نظری و تحقیقات آزمایشگاهی برای دستیابی به داشتن فنی و نظری شکلی لایه نازک فلزی بر یک پایه خلب و در صورت اسکان الکتیک برای ساخت قطعات هوشمند میکاتوری با سازگاری زیستی به منظور استفاده در ساخت میکروموتور یا عفله مصنوعی است.

به دلیل فعال بودن عوامل رسوب کننده و ترکیبات مورد نیاز، استفاده از ولتاژهای بالا برای رسوب دادن انتخابی مواد، در فرآیند آلیاژسازی لایه نازک، غالباً ضروری است. لکن به لحاظ تجزیه آب و تصادم هیدروژن طی زمان انجام عملیات، استفاده از حلالهای آسی در این نوع فرایندها مطلوب نمی‌باشد. انتخاب حلال مناسب، در نتیجه، معنوان الکترولیت کاری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و لازم است توجه کافی بدان معطوف شود. محققین قلی نشان داده‌اند که با انتخاب الکترولیت مناسب، مانند نمکهای تراآلکیل آمونیوم با طول زنجیره آکلیل بیشتر از ۲، از طریق ایجاد قطبش موضعی، می‌توان به هدایت الکتریکی کافی برای انجام فرآیند آیکاری

الکتریکی، دست بات [۱]. اتحال یون فلز واسطه با استفاده از کپلکس فلز مورد نظر بایک لیگاند آبران مناسب تا حد ۲ مول بر لتر نیز، در این محیطها، قابل دستیابی است [۲،۳].

حلالهای آروماتیک به دلیل پایداری شیمیایی قابل توجه، محدوده پتانسیل بلازیاسیون وسیع (در حدود ۴ ولت)، نقطه جوش بالا و لبست کم از دیر باز مورد نوجه الکتروشیمیانها نوار داشته است. مشکل عمده این حلالهای فربیب دیالکتریک بایان آنها است (D_l) [۴] که سبب هدایت الکتریکی سیار ضعیشان می‌گردد. همین امر، در عرض، باعث مصنون ماندن آنها از تشکیل کپلکس با یون فلزات واسطه - برخلاف حلالهای آلی دارای هدایت الکتریکی بالا مثل دی‌متیل فرماید و دی‌متیل سولفونکید که با فلزات واسطه تشکیل کپلکس‌های پایدار شدید [۵] می‌دهند - و عال ماندن آنها در محیط‌های الکتروشیمی می‌شود؛ طوریکه این حلالهای را باید سجطی اینده آل برای آبکاری الکتریکی فلزات واسطه - بویزه در شرایطی که هدایت الکتریکی کافی وجود داشت - داشت.

اما کپلکس‌های گوناگون تولید شده در سطح، ضرائب نفوذ و نواب سرعت انجای ناشاخهای دارند که برای کنترل دقیق ترکیب رسوب می‌باشد و تعین شوند. همچنین در واپطه با شیمی کلورویناسیون فلزات واسطه در این حلالهای اطلاعات قابل دسترس ناجائز بوده و ساختار کپلکس موجود آمده در حین اتحال Cu^{2+} برای تشکیل $CuCl$ در این محلولها هنوز ناشاخه است.

در تحقیق حاضر، امکان رسوب دادن الکتریکی مس و نیکل در نتالین مذاب بعنوان یک حلال آروماتیک مورد بررسی نوار گرفته و نکاتی می‌برای احیاء یونهای Cu^{2+} , Cu^{+} و Ni^{2+} و همچنین تبلور الکتروشیمی آنها در این محیط ارائه شده است.

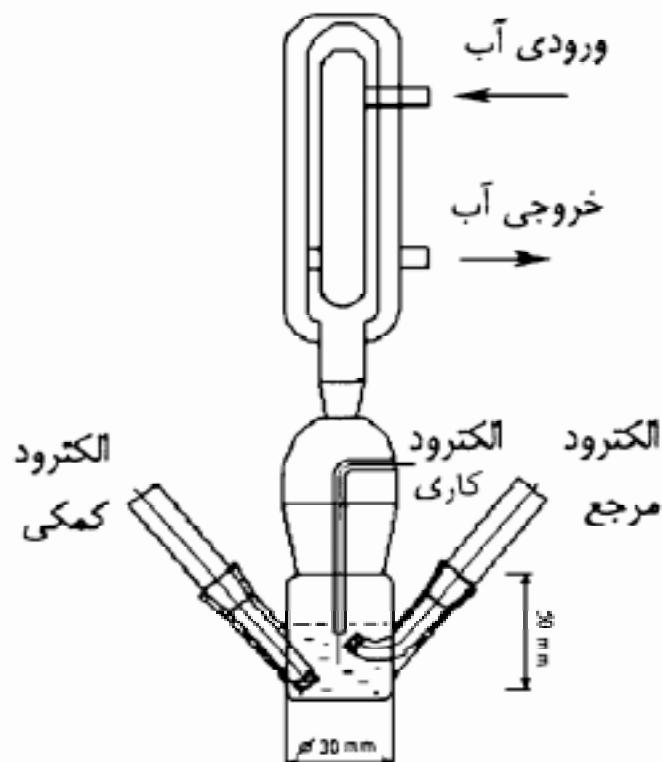
روش تحقیق

محلول الکتروشیمی مورد نیاز برای انجام آزمایش‌های رسوب دادن الکتریکی مس و نیکل در نتالین مایع حاوی تراپوتبل آمونیوم، کلرور کوبیریک و کلرور کوبیر و مطابق شکل ۱ طراحی و ساخته شد. فضای داخلی سولول برای ۲۰ میلی‌متر مکعب الکتروولت با حداقل فاصله مسکن بین الکترود مرجع و الکترود در حال کار طراحی شد. اطلاعات مورده استفاده سولول از جنس پیروکسی با تابیت انجام آزمایش در مدت‌های تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و سیستم بازتابی بخار ساخته شد. با استفاده از سیستم آنکه سنجش به بیک بسب برقرار، سخن آبرده، کندانسور پیرکس سه لایه و شلگهای ارتاطی رفت برگشته؛ بخارات متصاعد شده از سطح حمام آبکاری کندانس شده و به محلول باز گشت داده شد. بدین ترتیب اولاً از ازایش فشار داخلی محظوظه الکتروولت جلوگیری شد و ثانیاً تغییر ترکیب شیمیایی محلول الکتروولت در اثر تبخیر اجزاء در دمای بالا به حداقل رسانده شد.

برای اندازه‌گیری و کنترل ولتاژ و جذائلی جریان از یک دستگاه رکیتایر دقیق استفاده شد. به مظور کنترل دمای محلول از بیک حمام رونمایی می‌لیکنند استفاده شد. دمای حمام توسط بیک هیتر برلی با دقت یک $\pm 2^{\circ}\text{C}$ اندازه‌گیری شد.

از بیک تیغه پلاستیکی به عنوان الکترود کمکی استفاده شد الکترود کارگر [۶] از جنس مس با خلوص بالا و به شکل میله بود. الکترود مرجع، فلز تقره در مجاورت Ag/AgCl در محلول $5\text{M}/\text{TBABF}_4$ آبیول و ۱۵٪ مولی فناورن دارای پتانسیل -1912 ولت نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن بود.

قبل از هر آزمایش سطح سیم مس در اسید نیتریک شسته شده و سپس توسط استرن تیزی و خشک گردید. نمونه‌های پوشش داده شده، به رنگ سیاه بود که ترکیب دقیق آنها هنوز مشخص نیست. برای تجزیه شیمیایی، لازم است از بیک از روشهای نوری مانند تفرق اشعه ایکس، میکروسکوپی روشی الکترونی [۷] و رایانه‌ای WDX [۸] استفاده شود.



شکل ۱ - طرح راکتور الکتروشیمیایی مورد استفاده در تحقیق.

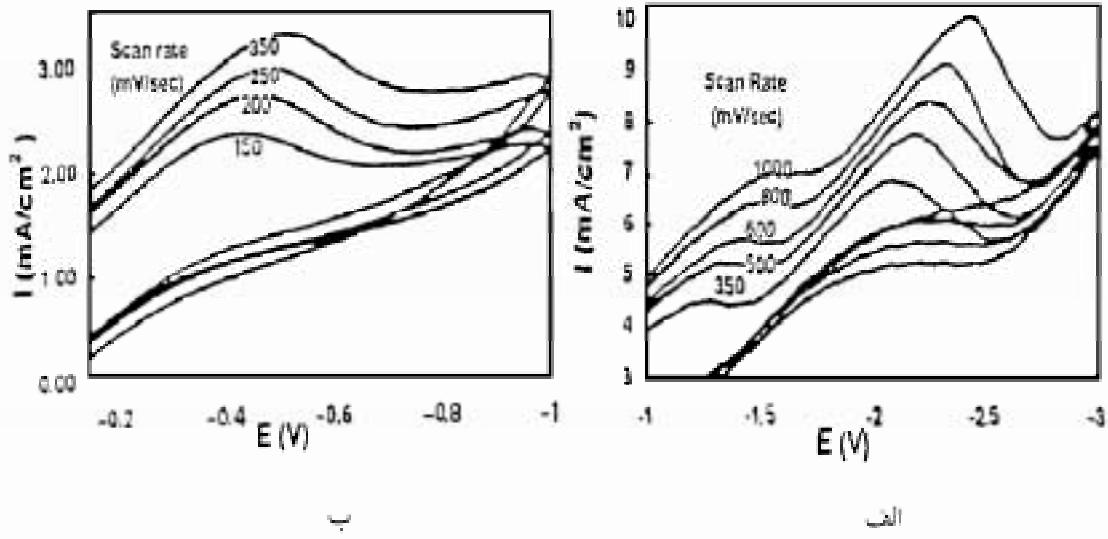
کمپلکس مس بانوتبیل آین از طریق حل سازی کوبیریک و کوبیروس کلراید همراه با بانوتبیل آین در محلول پایه سنتالن و ترابوتبیل آمونیوم، $TBABF_4$ ، یعنوان الکتروولیت پایه (N) و کوبیروس کلراید از طریق احیای جزئی کوبیریک کلراید با تیوسولفات سدیوم در آزمایشگاه یعنوان منع تأین یون ظرفی استفاده شد از الکترود $Ag/AgBF_4$ در محلول $TBABF_4$ با غلظت ۱M و فاتردن (با غلقت ۱۵٪ موکی) در آبیول، یعنوان الکترود مرجع استفاده شد [۵]. این الکترود پایک ساعت آندایزیستگ نقره خالص در محلول $TBABF_4$ یک مولار بهلاوه ۱۵ درصد فاتردن تحت ولتاژ ۴ ولت نسبت به پلاتین ساخته شده بطوریکه پتانسیل استانداردی برابر $1912/0$ ولت را از خود نشان داد. از سیم نازک پلاتین یعنوان الکترود کاری و از ورقه نخت یا سیم فر شکل پلاتین یعنوان الکترود کمکی استفاده شد. برای افزایش سرعت واکنشها، سعی شد سطح آزاد الکترود کمکی حتی الاسکان بزرگ انتخاب شود. از دو نوع کاتد معمی و پلاتینی برای رسوب دادن عناصر مس و نیکل حل شده در الکتروولیت استفاده شد. من مورد استفاده برای ساخت کاتد از نوع خلوص بالا انتخاب شد تا از تأثیر ناخالصیهای احتمالی جلوگیری شود. آزمایشها و ولتاژی پرداختی یا سرعتهای رویش مختلف انجام شده و تغییرات چگالی جریان بر حسب میزان ولتاژ و سرعت رویش رسم شدند. سبیکت واکنشهای الکتروشیمیایی و تأثیر فرایندهای نفوذ بر سرعت تحول و میزان پلاریزاسیون مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و راکتورهای سبیکتی فرایند همچون ثابت سرعت و ضرب نفوذ بر اساس معادلات چگالی جریان بر حسب پتانسیل الکتریکی با اعمال نظریه های سرعت مطلق و مهارت یونی تعیین شدند.

نتایج و بحث

محلول N حاوی Cu^{2+} و حاوی $\text{CuCl}_2\text{-N}$ در دمای 110°C $37.188\text{mM CuCl}_2\text{-N}$ در دمای 110°C 50.5mM CuCl_2 استفاده گردید. تأثیر سرعت روش بر چگالی جریان و ولتاژ منطقه کاتدی در شکل ۲ نشان داده شده است. در ولتاگرامهای سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ دو قله در منطقه کاتدی دیده می‌شود؛ در حالیکه در سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ یک قله وجود دارد، ارتفاع قله‌ها، I_p و پتانسیل قله‌ها، E_p تحت تأثیر سرعت روش فوار دارند. آزمونهای انجام شده براساس روش ذکر شده در مرجع ۶ نشان داد که واکنش در سطح الکtroد در هر دو سیستم برگشت‌ناپذیر است. در اینصورت می‌توان جزویان نله را با رابطه زیر به پارامترهای سیستمکی سیستم ربط داد [۷] :

$$I_p = - (2.99 \times 10^5) n (a_c n_a)^{\frac{1}{2}} c_0^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} r^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

که در آن n تعداد الکترونهای منتقل شده در مرحله تعیین کننده سرعت، غلظت جزء الکتروکتیو بر حسب mol/cm^3 ، سرعت روش پتانسیل، D ضریب نفوذ جزء الکتروکتیو و r ضریب انتقال^(۱) است. با استفاده از رابطه ۱ مقدار $1 / 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ با مقدار $D = 9 / 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ در قله اول و $D = 2 / 2.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ با توجه به I_p در قله دوم برای سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ بدست می‌آید. همچنان مقدار $D = 1 / 45.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ با توجه به I_p در سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ بدست می‌آید. ثابت سرعت استاندارد با توجه به روابط پیشنهادی [۸] به ترتیب برای واکنش قله اول و دوم در سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ برابر با $k' = 7 / 5 \cdot 10^{-7}$ و $k' = 9 / 8 \cdot 10^{-7}$ می‌آید. در حالیکه از محاسبات انجام گرفته برای سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ ثابت سرعت استاندارد واکنش برابر با $k' = 2 / 9 \cdot 10^{-7}$ بدست می‌آید [۹].



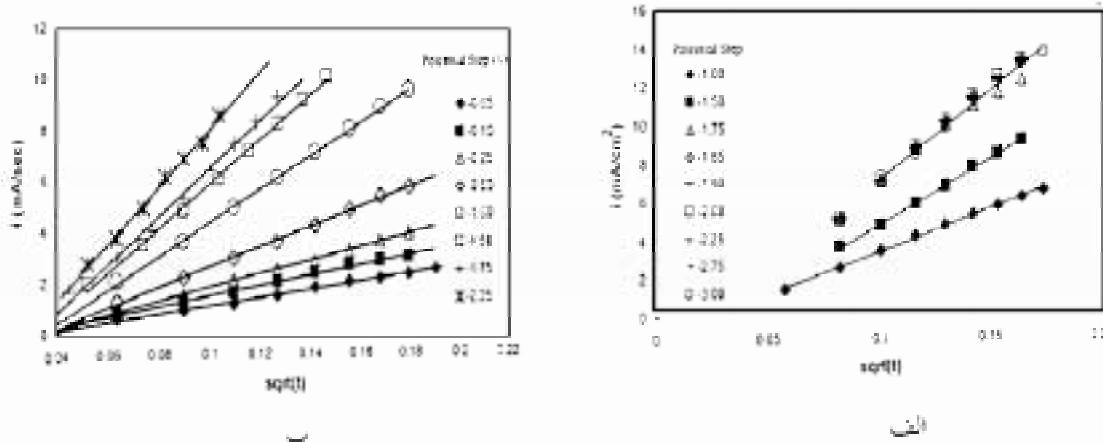
شکل ۲ - تأثیر سرعت روش بر ولتاگرامهای بدست آمده در سیستمهای (الف) $\text{CuCl}_2\text{-N}$ و (ب) $\text{CuCl}_2\text{-N-N}$

تابع آزمایشها کرونوآمپرometric در محلولهای متابه با آزمایشها و لکتری پزخهای بصورت نمودارهای جریان-زمان در شکل ۲ ارائه شده است. چنین رشاری در آزمایشها کرونوآمپرometric می‌تواند ناشی از کنترل مستبکی جوانه زنی در زمانهای کوتاه و کنترل نفوذی در زمانهای طولانی تر باشد. شیفرین و همکارانش [۱] عبارتی را برای جریانهای تکروای ناشی از جوانه زنی و رشد سه بعدی پیک مرکز محذا بست آورده‌اند. البته، در حالت کلی تعداد زیادی از مراکر رشد بر زمینه تشکیل می‌شود و تأثیر متقابل میدانهای نفوذ، به مسئله یجدهای منجر می‌گردد، تأثیر متقابل میدانهای نفوذ در زمانهای بسیار کوتاه را می‌توان نادیده گرفت، در چنین شرایطی نتیجه‌ان جریان با زمان در دو حالت حدی مربوط به جوانه‌زنی لحظه‌ای و پیشونده مراکر رشد مستقیماً با ضرب جریان مربوط به رشد یک مرکز محذا در چگالی جوانه N_{A1} در حالت جوانه زنی لحظه‌ای با A در حالت جوانه زنی پیشونده بست می‌آید: با براین علاوه تشخیص، راستگی زمانی چگالی جریان در زمانهای کوتاه است. چنانچه جوانه‌زنی لحظه‌ای باشد، جریان با A^2 در صورت پیشونده بودن، جوانه زنی با A^2 متناسب خواهد بود [۱۰].

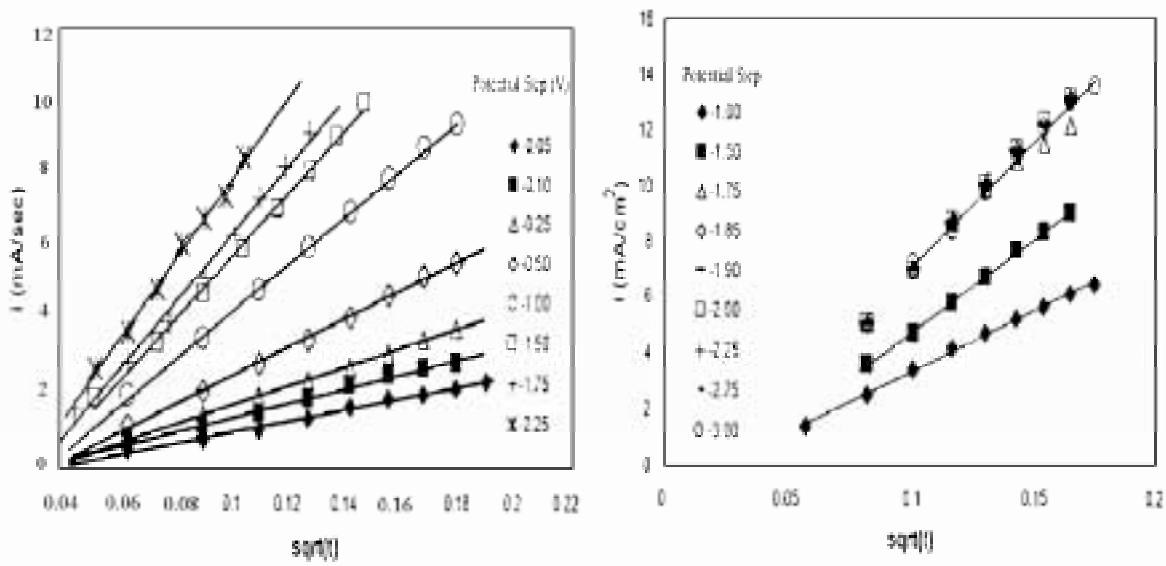
به منظور بررسی سکته‌نمای جوانه‌زنی، از داده‌های بدست آمده از قسم معنودی نمودارها - لحظات آغازین آزمایشها - استفاده شد و میدانهای چگالی جریان بر حسب جذر زمان رسم شدند. این متحنی‌ها در شکل ۴ برای هر دو سیستم ارائه شده‌اند. تابع بدست آمده از رگرسیون خطی این تابع نمایانگر مطابقت خوب این داده‌ها با مدل نبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه‌زنی لحظه‌ای می‌باشد. به سطحی بررسی بیشتر این داده‌ها از روش پشتیبانی چارپنگر [۶] برای جوانه‌زنی سه بعدی و تحت کنترل نفوذ استفاده شد.

چارپنگر، در برآورد ثابت همبوشانی، بین میدانهای نفوذ یک ردیف تصادفی از مراکر رشد، با استفاده از نظریه مساحت سطح باند آوراند [۱۱] مطالعه انجام داده است. عبارتی را که چارپنگر بدست آورده، با استفاده از مقادیر جریان ساکتریسم، « α » در نمودار جریان-زمان و زمان وابسته به جریان مراکریسم، t_m می‌توان فرمالیزه (2) نمود و معادلات زیر را به ترتیب برای جوانه‌زنی لحظه‌ای و پیشونده بدست آورده:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[1 - \exp \left[-1.2564 \left(t/t_m \right) \right] \right]^2 \quad (2)$$



شکل ۲ - تابع آزمایشها کرونوآمپرometric در سیستمی (الف) $\text{CuCl}_2\text{-N}$ و (ب) $\text{CuCl}_2\text{-N}$



شکل ۴ - چگالی جریان بر حسب جلو زمان در آزمایش‌های کربو آمیر متري در سیستمهای (الف) CuCl-N و (ب) CuCl₂-N

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left[1 - \exp \left[-2.3367 / \left(t/t_m \right)^2 \right] \right]^2 \quad (3)$$

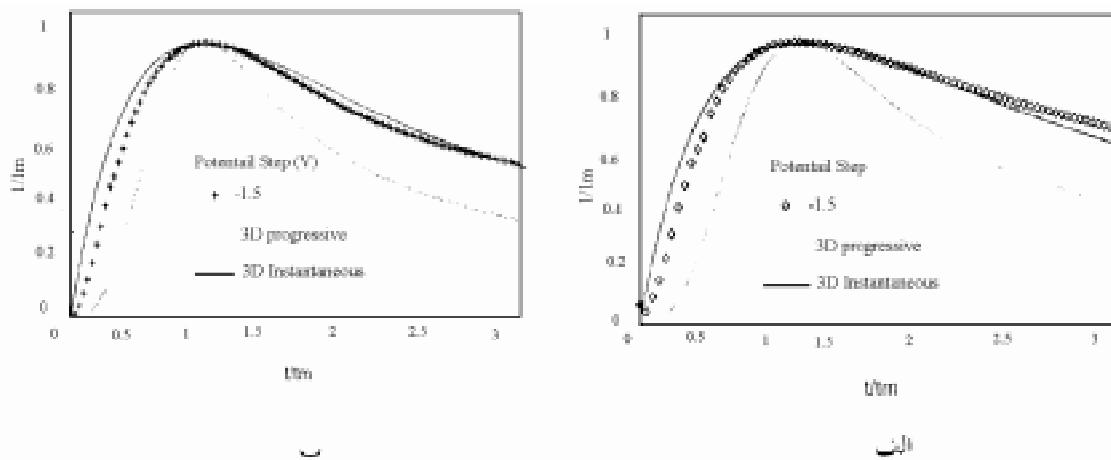
در شکل ۵ معادلات مزبور تحت عنوان جوانه زنی سه بعدی لحظه‌ان و جوانه زنی سه بعدی پیش‌وند به همراه داده‌های نرمالیزه بدهست آمده از آزمایش‌های کربو آمیر متري با پایه‌های پتانسیل متفاوت رسم شده‌اند. بعثت سیستم از جوانه زنی لحظه‌ان و کترول سفیدی فرایند رشد بوضوح از مطابقت خوب داده‌های نظری با اطلاعات تحریقی ملاحظه می‌گردد. با افزایش زمان، بدایلین تداخل جریانها نمودار معرفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ انحراف از منحنی نظری دیده می‌شود.

معادله پیشنهادی چارینکار برای تبلور الکتروشیمیایی سه بعدی و جوانه زنی لحظه‌ان و تحت کترول نفوذ در حالت حدی ($t \rightarrow \infty$) برای می‌شود:

$$I = \frac{zF\pi (2Dc^\infty)^{3/2} M^{1/2} N_0 l^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (4)$$

با استفاده از رابطه فوق و ضرایب رگرسیون محضی، می‌توان (N_0) داسیمه مفعای جوانه زنی فعال را محاسبه کرد. مقایسه نشان می‌دهد که مقادیر مزبور با نکسره گذشته شده ($N_0 = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) مطابقت خوبی دارد.

یک نگاری اهدانس الکتروشیمیایی در غلظتهاي مشابه با آزمایش‌های پیش و در پتانسیلهای انتخابی با توجه به روش ابتدا در آزمایش‌های ولتاژی جرجه‌ای، صورت گرفت تا اطلاعات پیشتری و ارتباط با مکانیزم فرایند بدمت آید. مدارهای معادل با برسی سیستمهای مشابه و تأییح این تحقیق با استفاده از روش میبیم کردن غیرخطی مربع داده‌های کمپلکس CNLS و نرم‌افزار LEVM 7.1 تعیین شدند. شکل ۶ نتایج بدست آمده از آزمایش‌های EIS را به همراه اهدانس مدار معادل شبیه‌سازی شده، به صورت گرافیکی سه بعدی و تاکوست نمایش می‌دهند.



شکل ۵ - تأثیر پنایل و زمان بدون بعد بر جگالی جریان بدون بعد در سیستم (الف) $\text{CuCl}_2\text{-N}$ و (ب) $\text{CuCl}_2\text{-N}$

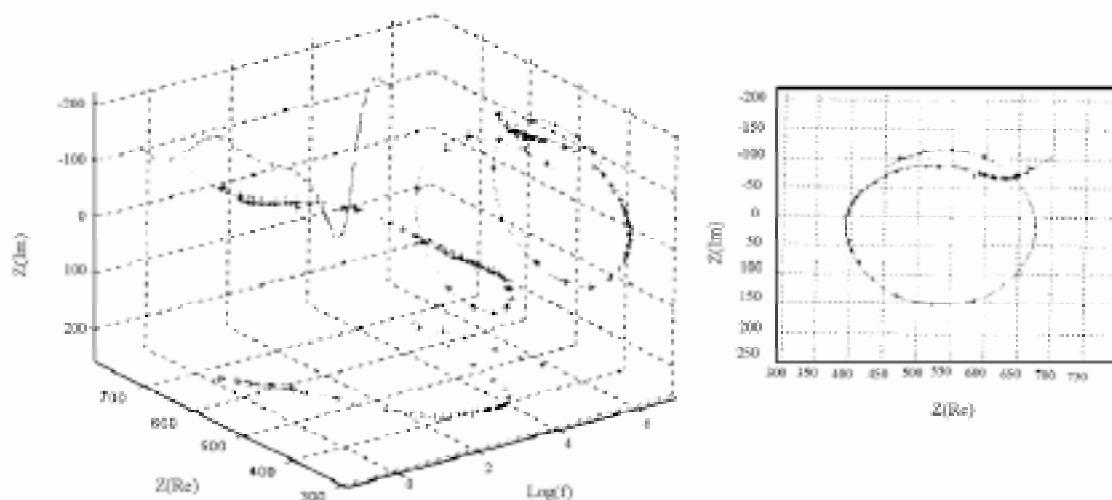
در فرکانس‌های پایین معمولاً یک خط راست با شیب حدود $5^{\circ}/\mu\text{s}$ مشاهده می‌شود که مربوط به اپدنس واربرگ و ناشی از تغییر بونهای فلزی به سمت سطح کاتد و یا تغییر لیگاند‌ها درجهت عکس است. با کاهش فرکانس در حدود 1 KHz تا 10 KHz ، یکن حقه افقاء کنایی⁽¹¹⁾ در نمودارها ملاحظه می‌گردد. نعل شدن سطح الکترود در اثر اعمال پتانسیل اضافی می‌تواند توجیه مناسبی برای این رفتار القایی باشد. این فعال‌سازی می‌تواند ناشی از افزایش سطح در اثر جواندنی و تشکیل محظای رشد، و یا در اثر جداش اجزای بازدارندگی که بر سطح جذب شده‌اند، باشد.⁽¹⁰⁾ حقه خازنی مشاهده شده در فرکانس‌های حدود 1 KHz تا 10 KHz مربوط به جذب لیگاند‌های موجود در سیستم بر روی سطح کاتد می‌باشد.

علاوه بر آزمایش‌های الکتروشیمی انجام گرفته برای مطالعه مکانیزم‌ها و نحوه تشکیل رسوب، از مطالعات بیکروسکوپی الکترونی روشنی و آنلاین WDX نیز یعنی تاییدی بر نتایج مربوط استفاده گردید. آنلاین‌های انجام گرفته از بوشتهای حاصل، خلوص سار بالای بوشش را نشان داد. عکس‌های بیکروسکوپی بدست آمده تاییدی بر تبلور الکتروشیمی سه بعدی در نقاطی می‌باشد. همچنان تغییر موفره‌لوزی رسوب در اثر افزایش پنایل احتمالی از حالت کربناتی ریز به ساختار دندانی بوضوح ملاحظه گردیدند.

با توجه به تتابع حاصل از آزمایش‌های ولماتری جرخهای انجام گرفته در سیستم $\text{CuCl}_2\text{-N}$ می‌توانیم مکانیزم دو مرحله‌ای را برای واکنش انتقال یار درین تشکیل رسوب و تبلور الکتروشیمی می‌نماییم:



بنابراین مکانیزم فوق، داده‌های سبیکری حاصل از قله نخت در ولماتری‌های بدست آمده، مربوط به تکونه الکتروواکیو رسوب به Cu^{2+} و داده‌های بدست آمده از قله دوم نیز مربوط به تکونه الکتروواکیو رسوب به Cu^+ می‌باشد.



شکل ۹ - نتایج بینابنگاری اپدانتس الکتروشیمیایی و متغیر نایکرویت در سیستم [A] CuCl₂:N

در رابطه با توجه به رفتار آن در محیط‌های آبی می‌توان عدد کلوریدیناسیون چهار را پیش‌را برای آن متصور شد. چنین کمپلکسی با توجه به لیگاند‌های حجم بزرگ استفاده در این تحقیق بسیار بزرگ و کم تحرک خواهد بود. این سواله تأثیری بر مقدار دستگاه کوچک ضریب نفوذ محاسبه شده برای کمپلکس مزبور است. برای Cu⁺ در محیط‌های آبی، معمولاً عدد کلوریدیناسیون ۲ استفاده شده است. لذا کمپلکس علی‌حامی ملماً تحرک پیشتری نسبت به کمپلکس محتمل برای Cu²⁺ خواهد داشت. ضریب نفوذ محاسبه شده برای گونه الکتروشیمیایی چهار برابر ضریب نفوذ گونه الکتروشیمیایی متسوی به Cu²⁺ می‌باشد. با این عدد کلوریدیناسیون کنترل گونه الکتروشیمیایی متسوی به Cu⁺ توجه کننده اختلاف مشاهده شده برای ضرایب نفوذ این دو گونه می‌باشد.

نتایج حاصل از آزمایش‌های ولتاژی چرخه‌ای بر محوطه‌ی که فقط حاوی یون Cu⁺ می‌باشد، وجود یک قله را نشان می‌دهد. این سواله حضور یک گونه الکتروشیمیایی متسوی را در محیط مشخص می‌نماید که متسوی به Cu²⁺ است. ضریب نفوذ محاسبه شده برای کمپلکس Cu⁺ در این آزمایشها، اختلاف قابل توجهی با مقدار ضریب نفوذ محیط‌های حاوی Cu²⁺ دارد که ناشی از تفاوت این دو کمپلکس می‌باشد. علاوه بر این کمپلکس Cu⁺ در محلول حاوی Cu²⁺ یک کمپلکس جذب سطحی شده است.

با توجه به توضیحات ارائه شده می‌توان مدل زیر را برای فرایند اجاء یون Cu²⁺ در نظرگیری ارائه نمود:



این در حالی است که احتفالاً در محلول حاوی Cu²⁺ دو مرحله اندیابی حذف می‌گردند، جراحت محدودیت فضایی حاصل از کمپلکس شدن Cu⁺ و تشکیل کمپلکس Cu⁺ [CuL_n]⁺ (احتفالاً II) در حدی نیست که از واکنش انتقال الکترون حل‌گیری نصاید. بدین ترتیب می‌توان مکاتب زیر را برای اجاء Cu²⁺ در نظرگیری ارائه نمود:



لارم به ذکر است که واکنش های شبیه ای مربوط به حذف لیگاند ها، خود ممکن است طی چند مرحله صورت بگیرد. تبلور الکتروشیمیایی در نتایلین برای فلز من به صورت سه بعدی است. سرفت جوانه زنی در این محیطها همانگونه که انتظار می رود تحت تاثیر پتانسیل اضافی افزایش بالته و به یک مقدار حدی می رسد. جوانه زنی در این حلال بصورت لحظه ای می باشد و رشد تحت کنترل نفوذ است. با تکثیر زمان و تداخل همفت طبیعی در سیستم با فرایند نفوذ، انحرافاتی از کنترل نفوذی ملاحظه می شود. نتایج حاصل از اندازه گیری اینداتس الکتروشیمیایی در هر دو سیستم نیز با مکاتیرم ارائه شده به خوبی مطابقت دارد. روش تغییر متادیزی المان های محاسبه شده برای مدار الکتریکی معادل با پتانسیل اضافی بسیار قابل توجه می باشد. در هر دو سیستم با افزایش پتانسیل مقاومت محلول، ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و همچنین مقاومت انتقال بار تغییرات تاجیزی داشته اند. تکه حائز اهمیت در رابطه با ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی این است که در حدود 10^{-10} فاراد است. این امر در مقایسه با ظرفیت لایه دوگانه در محیط های آبی که در حدود 10^{-7} فاراد می باشد، قابل توجه است. همانطور که اشاره شد ضریب دی الکتریک در حالاتی آروماتیک در حدود ۵ می باشد، در حالی که ضریب دی الکتریک آب $78\text{--}77$ است [۱۲].

در سیستم $CuCl_2\text{-N}$ ضرب الفاکتاری در پتانسیل $5/2$ - ولت یکت کاهش ناگهانی را اشان می دهد. این مسئله با توجه به بالا بودن پتانسیل اضافی اعمالی در این پتانسیل احتمالاً ناشی از رشد دندانی و فعل شدن سطح در از تشکیل محله ای رشد جدید می باشد. در سیستم $CuCl_2\text{-N}$ یک افزایش ناگهانی در پتانسیل $5/2$ - ولت ملاحظه می گردد. این افزایش نشانگر میزان جذب پشت لیگاند ها بر روی سطح می باشد. ضرب واربرگ محاسبه شده در همه پتانسیل های این سیستم $CuCl_2\text{-N}$ تقریباً ثابت بوده و از پتانسیل اضافی منزه می باشد. از آن جایی که ضرب واربرگ با عکس جاز ضرب نفوذ متناسب است. این مسئله کاملاً متعلق به نظر می رسد. در سیستم $CuCl_2\text{-N}$ ضرب الفاکتاری با افزایش پتانسیل مطابق با آنچه در ارتباط با سیستم $CuCl_2\text{-N}$ ملاحظه شد، کاهش یافته است.

نتیجه گیری

رسوب همان و کنترل شده بونهای ظری روى پايه های صلب و الاستیک از نظر فرمودینامیکی میسر است. اما به سبب تناوشهای بزرگ بین پتانسیلهای الکتریکی و اختلاف ضرباب مبتکی و توزیع بلاریزیون، عملآ با دشواری مواجه است. حل این مشکلات ملزم در دسترس داده های سیتیکی و انجام آزمایش های رسوب سازی تجویی است.

استفاده از نمکهای ترا آلکیل آمونیوم با طول زنجیره آلکیل بیشتر از ۲ و حالاتی آروماتیک و بلی آروماتیک بسوان زیر مجموعه ای از حالاتی آلی به دلیل پايداری شبیه ای، محدوده پتانسیل بلاریزیون حدود $4/2$ ولت، نقطه جوش بالا و قیمت مناسب برای ساخت الکتروولت من توافق مورده استفاده فرار گیرند. بر عکس از الکتروولتهای آبکی برای رسوب دادن بونهای ظریزات مورده نظر بوده، ظریزات واسطه نعل نمی توان امتحانه کرد. حالاتی آروماتیک به سبب عدم تشکیل گلیکلکس با بونهای ظریزات واسطه، در محلول الکتروولت بصورت فعل یافته و شرایط ایده آلی را برای رسوب الکتریکی ظریزات واسطه بوجود می آورند. در تحقیق حاضر، امکان رسوب دادن الکتریکی می و پیکل در نتایلین مداد بیوان یک حلال آروماتیک مورد بررسی فرار گرفته و مکانیزم برای احیاء بونهای Cu^{2+} , Ni^{2+} و Cu^+ مجهض تبلور الکتروشیمیایی آنها در این محیط ارائه شده است.

ضراب نفوذ و ثوابت سرت احیاء بارهای از بونهای ظری مورد توجه در آبایز سازی لایه نازک، طی این تحقیق، اندازه گیری

شده و بروزی کیمیات سینتیکی مربوط به مایر عناصر شرکت کننده در آلیاز در برنامه های آنی تحقیق قرار دارد. تحقیق برای ساختن آلیاز های لایه نازک حاوی تیتانیوم جزو اهداف آنی بروزه قرار دارد.

قدرتانی

از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به سبب تأمین اختبار لازم برای انجام تحقیق و آقایان محمد رضا واعظی و افروز برنوش و سکولین آزمایشگاه خوراکی و حفاظت مواد دانشگاه صنعتی شریف به سبب همکاری در انجام آزمایشها قدردانی می شود.

منابع و مأخذ

1. Abbott, A. P. and Schiffrian, D. J., Characterisation of Solvent Properties of Aromatic Hydrocarbon Mixtures, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol.86, No.9, 1990, pp.1449-52.
2. Glelewicz, G., Potter, R. J. and Schiffrian, D. J., Electrodeposition from Aromatic Solvents, *Trans. IMF*, Vol.64, 1986, pp.134-136.
3. Potter, R. J. and Schiffrian, D. J., Electrodeposition from Thiocyanates Melts, *J. Electroanal. Chem.*, Vol.206, 1986, pp.253-264.
4. Abbott, A. P., Claxton, T. A., Fawcett, J. and Harper, J. C., Tetrakis(decyl)ammonium Tetraphenylborate: A Novel Electrolyte for Nonpolar Media, *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, Vol.92, No.10, 1996, pp.1747-1749.
5. Abbott, A. P., Long, E. E., Bettley, A. and Schiffrian, D. J., Metal Deposition from Aromatic Solvents, *J. Electroanal. Chem.*, Vol.261, 1989, pp.449-453.
6. Scharifker, B. R., Diffusion Controlled Growth of Hemispheres in Ordered Arrays, *J. Electroanal. Chem.*, Vol.458, 1998, pp.253-255.
7. Bard, A. J., *Electrochemical Methods*, John Wiley, NY, 1980.
8. Gosser, D. K., *Cyclic Voltammetry Simu. and Anal. of Reac. Mechanism*, VCH Pub., NY, 1994.
افروز برنوش، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۷۶.
10. Heerman, L. and Tarallo, A., Electrochemical Nucleation on Microelectrodes Theory and Exper. for Diff. Control Growth, *J. Electroanal. Chem.*, Vol.451, 1998, pp.101-109.
11. Avrami, M., Theory of Extended Area, *J. Chem. Phys.*, Vol. 7, 1939, 1130-1137.
12. Macdonald, J. R., Schoonman, J. and Lehnert, A. P., The Applicability and Power of Complex Nonlinear Least Squares for the Analysis of Impedance and Admittance Data, *J. Electroanal. Chem.*, Vol.131, 1982, pp.77-95.