

جوانه‌زنی و رشد الکتروشیمیایی مس روی پایه مولیبدن: اثر pH، پتانسیل و روش تمیز کردن سطح

غلامرضا حیدری^{۱*}، سید محمد موسوی خوئی^۲، مهدی قاسمی فرد^۱، مهران جوانبخت^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۲۵، ش.ص ۹۴-۸۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۱۳)

چکیده

در این تحقیق با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری سیکلی^۴ و کروئوآمپرومتری^۵ مراحل اولیه رسوبدهی الکتروشیمیایی مس روی فلز پایه مولیبدن در محلول اندکی اسیدی مطالعه شده است. رسوبدهی الکتروشیمیایی مس بر روی فلز پایه مولیبدن از دیدگاه ترمودینامیکی، سینتیکی، مکانیزم جوانه‌زنی و رشد مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از ولتامتری سیکلی تعیین شد که رسوبدهی الکتروشیمیایی مس روی فلز پایه مولیبدن یک فرایند برگشت‌ناپذیر و تحت کنترل نفوذ می‌باشد. تحت کنترل نفوذ بودن رسوبدهی الکتروشیمیایی مس بر روی فلز پایه مولیبدن توسط رابطه‌ی Randles-Sevcik تایید گردید. ضریب نفوذ مس در $pH=3$ و $pH=4$ با استفاده از رابطه‌ی Randles-Sevcik و رابطه‌ی Cottrel محاسبه شدند که در تطابق خوبی با هم بودند. با استفاده از مدل Sharifker-Hills منحنی‌های جریان گذرا^۶ مس تحلیل شدند. مکانیزم جوانه‌زنی مس به عنوان تابعی از pH و پتانسیل مورد بررسی قرار گرفتند. در $pH=3$ و $pH=4$ مکانیزم جوانه‌زنی و رشد مس روی نمونه سمباده شده به صورت ترکیبی از آنی^۷ و پیشرونده^۸ سه بعدی بود درحالی‌که با افزایش pH و پتانسیل مکانیزم جوانه‌زنی به سمت مکانیزم آنی سه بعدی متمایل شد. غوطه‌ور کردن فلز پایه در محلول حاوی آمونیاک و سپس اسید کلریدریک بعد از سمباده زدن تأثیری بر روی مکانیزم جوانه‌زنی و رشد نداشت. اچ کردن فلز پایه در محلول حاوی اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید کلریدریک بعد از سمباده زدن مکانیزم جوانه‌زنی را از حالت آنی سه بعدی به پیشرونده سه بعدی تغییر داد.

واژه‌های کلیدی: رسوبدهی الکتروشیمیایی، مس، جوانه‌زنی و رشد، مولیبدن.

^۱ - دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، ایران

^۲ - دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۳ - دانشکده مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: heidari@aut.ac.ir

^۴ -Cyclic voltammetry

^۵ -Chronoamperometry

^۶ -current transient

^۷ - instantaneous

^۸ - progressive

پیشگفتار

نیمه هادی‌های کالکوژنی از قبیل $CIGS^{[۱-۳]}$ ، $CIS^{[۴]}$ ، $CZTS^{[۵-۶]}$ ، $CTS^{[۷]}$ به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی لایه نازک به دلیل خواص نوری و ساختار کریستالی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. اکثر روش‌های رسوب‌دهی نیازمند یک محفظه با اتمسفر کنترل شده می‌باشند که اغلب پر هزینه هستند. رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، یک روش جایگزین برای ایجاد لایه‌های نازک کنترل شده به صورت ساده و کم هزینه می‌باشد [۱۲-۱۵]. این مواد فتوولتائیک به دو صورت رسوب‌دهی الکتروشیمیایی می‌شوند: هم‌رسوبی یا رسوب‌دهی پی در پی و سپس گوگرددهی یا سلنیم‌دهی [۱۶-۲۳]. روش دوم نیازمند رسوب‌دهی مس بر روی پایه‌های خارجی از قبیل $FTO^{[۲۴]}$ ، $Mo^{[۲۵-۲۹]}$ در مرحله اول می‌باشد. رسوب‌دهی یک لایه مس یکنواخت با چسبندگی خوب روی پایه از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد؛ چرا که این لایه کیفیت لایه‌های بعدی و متعاقباً بازدهی فتوولتائیک سلول خورشیدی را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

به منظور دستیابی به یک لایه یکنواخت اطلاعات کافی در مورد مرحله اولیه، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی لازم می‌باشد. مکانیزم جوانه‌زنی و رشد در مرحله اولیه رسوب‌دهی الکتروشیمیایی تاثیر زیادی روی ساختار لایه و خواص آن دارد. مکانیزم جوانه‌زنی مس روی پایه‌های خارجی از قبیل $Ru(0001)^{[۳۰]}$ ، کربن شیشه‌ای [۳۱ و ۳۲]، مولیبدن [۳۳]، پلاتین [۳۴]، طلا [۳۵]، کروم [۳۶]، $n-Si(111)^{[۳۷]}$ و مولیبدن [۳۸] مطالعه شده است. اکثر آن‌ها در محلول اسیدی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که این نوع محلول برای سلامتی انسان و محیط مضر می‌باشد. هدف از این تحقیق، مطالعه جوانه‌زنی و رشد مس در محلول سولفات اندکی اسیدی حاوی سیترات سدیم به عنوان عامل کمپلکس ساز روی پایه مولیبدن می‌باشد.

بررسی جوانه‌زنی و رشد با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی از قبیل ولتامتری سیگلی و کروئومپرومتری انجام گرفته شده است. مکانیزم جوانه‌زنی با پرازش داده‌های تجربی با مدل جوانه‌زنی و رشد Scharifker-Hills مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

آزمایش ولتامتری روبشی خطی و ولتامتری سیگلی در حمام آبی حاوی $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ، $0.02M$ ، $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ ، $0.2M$ در دمای اتاق ($25^\circ C$) به منظور یافتن گستره پتانسیل رسوب‌دهی انجام گرفت. بعد از آن یک سری آزمایش‌های کروئومپرومتری در گستره‌ی پتانسیل تعیین شده انجام گرفت.

منحنی‌های جریان گذرا در دمای اتاق بدون همزدن در یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات SAMA 500 حاصل شدند. سل الکتروشیمیایی شامل الکتروُد مرجع $Ag/AgCl$ و الکتروُد مقابل پلاتین و فلز پایه مولیبدن به مساحت $5 \times 5 mm^2$ به عنوان الکتروُد کار می‌باشد. سه روش تمیزکاری مختلف قبل از آزمایش‌های کروئومپرومتری استفاده شدند.

روش اول: سمباده زدن با سمباده SiC تا شماره ۲۵۰۰ و سپس تمیزکاری به صورت آلتراسونیک در استون و آب مقطر؛

روش دوم: بعد از سمباده زنی تا شماره ۲۵۰۰ و تمیزکاری آلتراسونیک در استون، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در آمونیاک (۲۵٪) و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در اسید کلریدریک (۳۷٪) با نسبت حجمی ۵ درصد در آب مقطر غوطه‌ور شدند؛

روش سوم: بعد از سمباده زنی تا شماره ۲۵۰۰ و تمیزکاری آلتراسونیک در استون، نمونه‌ها در محلول حاوی اسید سولفوریک (۹۹/۹۸٪، ۱CC)، اسید نیتریک (۶۵٪، ۱CC)، اسید کلریدریک (۳۷٪، ۱CC) و آب (۳CC) به مدت یک دقیقه اچ شدند.

نتایج و بحث

ارزیابی سینتیکی و ترمودینامیکی

براساس مطالعات قبلی ما در مقادارهای مختلف pH

¹ -Cu(InGa)Se₂

² -CuInSe₂

³ -Cu₂ZnSnS₄

⁴ -Cu₂SnS₃

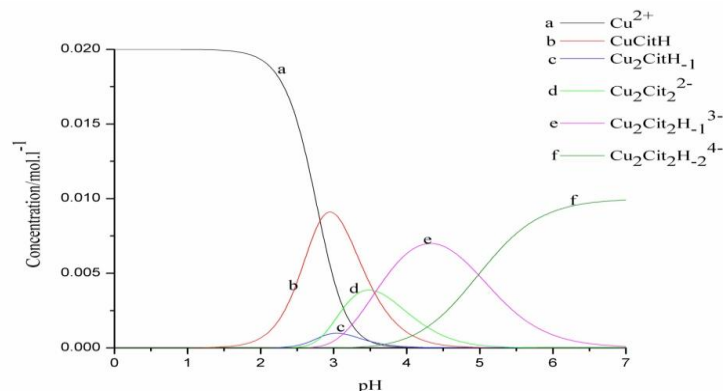
⁵ -Fluorine-doped Tin Oxide

۰/۴۶V می‌باشد که بیش‌تر از مقدار $0.0295 = 0.059 \div 2$ می‌باشد. بنابراین، واکنش اکسایش-کاهش مربوط به کمپلکس مس-سیترات در $\text{pH}=3$ و ۴ برگشت‌ناپذیر می‌باشد. در $\text{pH}=5$ و ۶ پیک‌های آندی مشخصی مشاهده نمی‌شود. بنابراین، نمی‌توان مقدار ΔE_p را محاسبه نمود.

با استفاده از ولتامتری روبشی خطی (شکل ۲، نرخ روبش: 0.1 V/s) در دو پتانسیل 0.07 V و -0.2 V افزایش جریان مشاهده می‌شود. براساس شکل ۱، در $\text{pH}=3$ دو گونه‌ی Cu^{2+} و CuCitH وجود دارد. بنابراین پتانسیل‌های 0.07 V و -0.2 V به ترتیب پتانسیل شروع احیای الکتروشیمیایی Cu^{2+} و CuCitH می‌باشند. براساس معادله نرنست پتانسیل احیایی Cu^{2+} در $\text{pH}=3$ به مقدار 0.09 V محاسبه می‌شود که در تطابق خوبی با مقدار تجربی یعنی 0.07 V می‌باشد.

کمپلکس‌های مختلف مس با سیترات سدیم ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ایجاد می‌شود [39]. شکل ۱ کمپلکس‌های مختلف مس-سیترات را نشان می‌دهد که با استفاده از نرم‌افزار MATLAB بر پایه روش Taylor به دست آمده‌اند. ثابت‌های پایداری مورد استفاده در محاسبات بر اساس مرجع [۴۰] می‌باشند که در جدول ۱ ارائه شده‌است.

ولتامتری سیکلی جهت تعیین گستره پتانسیل برای رسوب‌دهی مس روی فلز پایه مولیبدن استفاده شد. شکل ۲ منحنی‌های ولتامتری سیکلی و ولتامتری روبشی خطی برای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی مس روی فلز پایه مولیبدن از محلول حاوی سولفات مس و سیترات سدیم در pH های ۳ تا ۶ را نشان می‌دهد. براساس شکل ۲ با افزایش pH پتانسیل شروع رسوب‌دهی و پیک احیایی به سمت مقدارهای منفی جابجا می‌شود که بیانگر وجود کمپلکس‌های مختلف تا $\text{pH}=6$ می‌باشد. بر اساس شکل ۲الف، ΔE_p در $\text{pH}=3$ و ۴ به ترتیب در حدود 0.41 V و



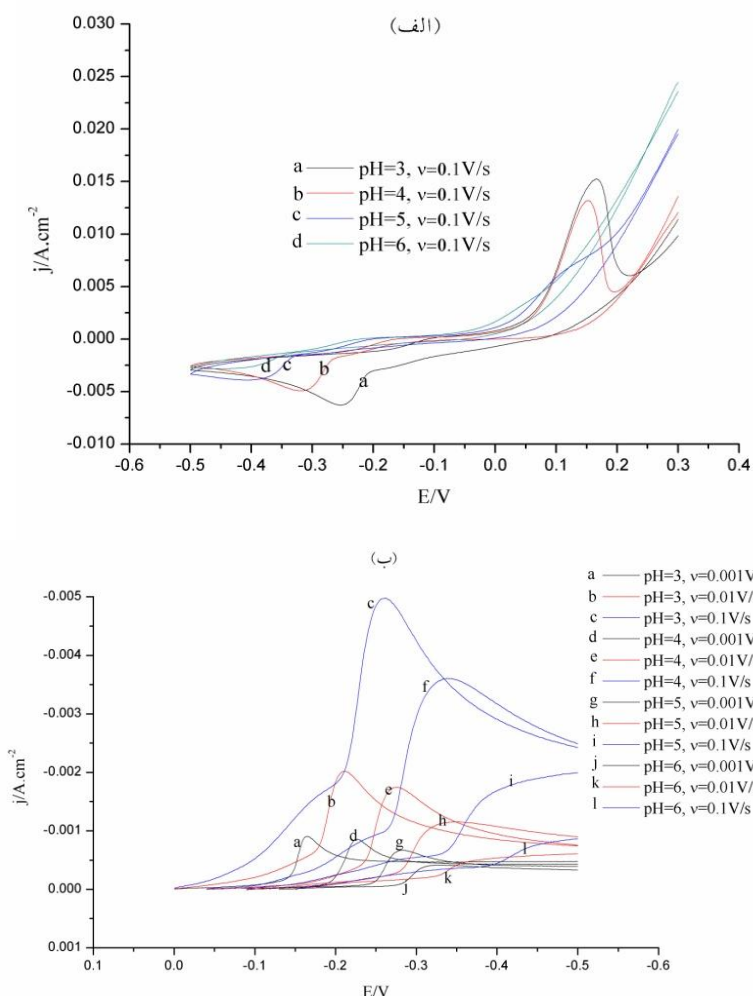
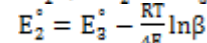
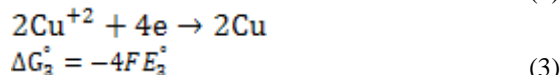
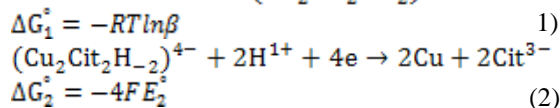
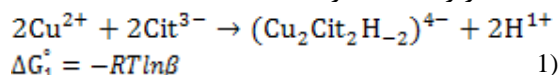
شکل ۱- غلظت کمپلکس‌های مس-سیترات در محلول حاوی 0.02 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و 0.2 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بصورت تابعی از pH

جدول ۱- ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های مس-سیترات در دمای 298°C [۴۰]

ثابت پایداری، $\log \beta$	گونه‌های مس-سیترات
۹/۵۵	(CuCitH)
۴/۹۲	(Cu ₂ CitH ₁)
۵/۸۷	(Cu ₂ Cit ₂ H ₂) ⁴⁻
۱۰/۸۵	(Cu ₂ Cit ₂ H ₁) ³⁻
۱۴/۴۳	(Cu ₂ Cit ₂) ²⁻

که R ثابت جهانی گازها، T دما و F ثابت فارادای می‌باشد. مقدار محاسبه شده پتانسیل شروع رسوبدهی الکتروشیمیایی در pH=۶، $-0.02V$ می‌باشد (با فرض اینکه E_3 نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl $0.07V$ می‌باشد). درحالی‌که براساس شکل ۲ (نرخ روبش V/s 0.001) پتانسیل شروع رسوبدهی الکتروشیمیایی در pH=۶، $-0.027V$ می‌باشد. جذب عامل‌های کمپلکس ساز آزاد روی سطح الکتروود می‌تواند دلیل تفاوت بین مقدار محاسبه شده و مقدار تجربی باشد. در pH های ۳، ۴ و ۵ به دلیل اینکه به‌طور همزمان چند کمپلکس مختلف وجود دارد، محاسبه پتانسیل شروع رسوبدهی الکتروشیمیایی (E_2) مشکل می‌باشد.

در pH بیش‌تر از ۶ می‌توان فرض کرد که کل یون‌های Cu^{+2} به‌صورت کمپلکس $(Cu_2Cit_2H_{-2})^{4-}$ می‌باشد. بنابراین پتانسیل شروع احیای الکتروشیمیایی، E_2° را می‌توان با استفاده از ثابت پایداری $(Cu_2Cit_2H_{-2})^{4-}$ ($[40]$ $\log \beta = 5.87$) براساس معادلات زیر محاسبه کرد.



شکل ۲- ولتامتری سیکیلی (الف) و ولتامتری روبشی خطی (ب) محلول حاوی $0.02M$ $CuSO_4.5H_2O$ و $0.02M$ $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ در مقادیر مختلف pH و نرخ روبش بعد از روش تمیزکاری اول

که C^∞ غلظت محلول، α ضریب انتقال بار می‌باشد [۴۱] - [۴۳]. منحنی پتانسیل پیک (E_p) بر حسب $\log(v)$ در شکل ۳ نشان داده شده است. پتانسیل پیک به صورت خطی افزایش می‌یابد که بیانگر برگشت‌ناپذیر و تحت کنترل نفوذ بودن رسوب‌دهی الکتروشیمیایی مس می‌باشد. با استفاده از شیب منحنی‌ها در شکل ۳، مقدار αn_α در $\text{pH}=3$ و 4 به ترتیب 0.61 و 0.53 محاسبه می‌شود. وابستگی خطی دانسیته جریان پیک به $v^{1/5}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. بنابراین، می‌توان تأیید نمود که احیای مس روی الکتروود مولیبدن برگشت‌ناپذیر و تحت کنترل نفوذ می‌باشد. در نتیجه ضریب نفوذ را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی Randles-Sevcik محاسبه نمود [۴۴]. ضریب نفوذ در $\text{pH}=3$ و 4 به ترتیب به مقدار $2/3E-6$ و $1/8E-6$ محاسبه می‌شود.

به منظور تحلیل سینتیکی منحنی‌های ولتامتری سیکی، روابط زیر استفاده می‌شوند. رابطه ۶ پتانسیل پیک را به نرخ روبش و رابطه Randles-Sevcik (رابطه‌ی ۷) دانسیته جریان در پتانسیل پیک را به نرخ روبش نسبت می‌دهد.

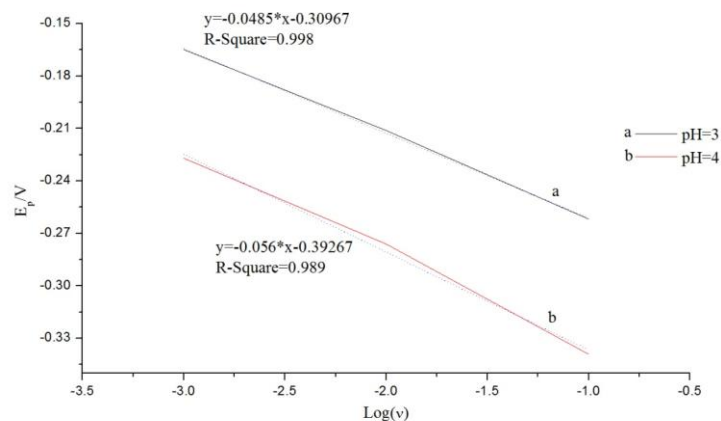
$$E_p = K - \frac{2.3RT}{2\alpha n_\alpha F} \log v \quad (6)$$

که

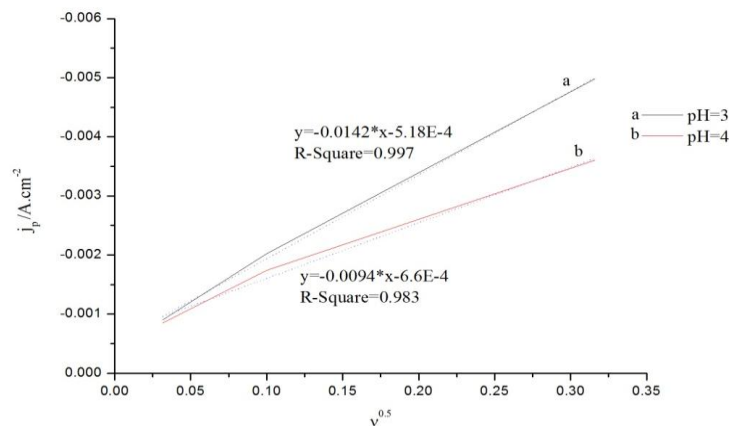
$$K = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0.78 + \frac{2.3}{2} \log \left(\frac{\alpha n_\alpha F D}{k^{1/2} RT} \right) \right]$$

E_p پتانسیل پیک، E° پتانسیل استاندارد، R ثابت جهانی گازها، T دما، n_α تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش، F ثابت فارادای، D ضریب نفوذ، v نرخ روبش پتانسیل، k° ثابت سینتیکی، α ضریب انتقال بار می‌باشد.

$$j_p = -0.496 n F^{3/2} C^\infty D^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\alpha n_\alpha}{RT} \right)^{1/2} \quad (7)$$



شکل ۳ - E_p بر حسب $\log(v)$ در محلول حاوی $0.02M$ $CuSO_4.5H_2O$ و $0.02M$ $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ در $\text{pH}=3$ و 4



شکل ۴ - j_p بر حسب $v^{1/5}$ در محلول حاوی $0.02M$ $CuSO_4.5H_2O$ و $0.02M$ $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ در $\text{pH}=3$ و 4

ارزیابی جوانه‌زنی و رشد

نمود، (j/j_m) بر حسب (t/t_m) رسم شده است که j_m و t_m به ترتیب جریان ماکزیمم و زمان مربوط به آن می‌باشد. داده‌های تجربی نشان دهنده انحراف از حالت تئوری می‌باشد. به نظر می‌رسد که مکانیزم جوانه‌زنی و رشد به صورت ترکیبی از جوانه‌زنی و رشد سه بعدی آنی و پیشرونده باشد. با افزایش pH مکانیزم جوانه‌زنی به سمت جوانه‌زنی آنی متمایل می‌شود. با این وجود هم در زمان‌های طولانی نسبت به جوانه‌زنی آنی انحراف وجود دارد که می‌تواند ناشی از واکنش‌های همزمان با فرایند رسوبدهی الکتروشیمیایی مس باشد [۳۳]. زمانی که انحراف شروع می‌شود در pHهای مختلف، متفاوت می‌باشد. به عنوان مثال در pH=۵ و ۶ به ترتیب انحراف از t/t_m ، ۱/۲۵ و ۱/۵ شروع می‌شود.

شکل ۷ منحنی‌های بدون بعد مربوط به جریان‌های گذرا بعد از روش تمیز کردن دوم (غوطه‌وری در NH_3 و HCl) را نشان می‌دهد. شکل ۷ نشان می‌دهد که مکانیزم جوانه‌زنی مشابه روش تمیز کردن اول می‌باشد یعنی ترکیبی از جوانه‌زنی سه بعدی آنی و پیشرونده. شکل ۸ منحنی‌های بدون بعد مربوط به جریان‌های گذرا بعد از روش‌های تمیز کردن مختلف در پتانسیل $-0.35V$ و pH=۵ را نشان می‌دهد. براساس شکل ۸ اچ کردن در محلول حاوی اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید کلریدریک مکانیزم جوانه‌زنی را از حالت سه بعدی آنی به سه بعدی پیشرونده تغییر می‌دهد.

براساس مدل Scharifker-Hills چگالی مکان‌های فعال در حالت جوانه‌زنی آنی را می‌توان با استفاده از جریان ماکزیمم j_{max} و زمان مربوطه t_{max} به دست آورد [۴۸].

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{1}{8\pi C_0 V_m} \right)^{1/2} \left(\frac{nFC_0}{j_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (10)$$

که n تعداد الکترون‌ها، F ثابت فارادای، C_0 غلظت گونه‌ها، V_m حجم مولار، j_{max} جریان ماکزیمم، t_{max} زمان مربوط به جریان ماکزیمم می‌باشد. مقدارهای محاسبه شده N_0 در جدول ۲ ارائه شده است. در pH=۵ چگالی مکان‌های فعال به واسطه افزایش نیرو محرکه در پتانسیل‌های اضافی بالاتر افزایش می‌یابد. در یک پتانسیل ثابت چگالی مکان‌های فعال در pH بالاتر

مکانیزم جوانه‌زنی و رشد با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک کروئامپرومتری به وسیله‌ی تحلیل منحنی‌های جریان گذار مطالعه شدند. نیرومحرکه جوانه‌زنی با تغییر پتانسیل اعمالی تغییر داده شد. منحنی‌های جریان گذار برای رسوبدهی الکتروشیمیایی مس از محلول حاوی سیترات سدیم بر روی فلز پایه مولیبدن در pH=۳ تا ۶ در پتانسیل مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. پس از اعمال پله پتانسیل از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل مورد نظر سه مرحله قابل تشخیص می‌باشد. این سه مرحله شامل کاهش در جریان به دلیل شارژ لایه دوگانه الکترونیکی، افزایش جریان به واسطه افزایش در سطح به دلیل جوانه‌زنی در نقاط مختلف و سپس کاهش در جریان به دلیل همپوشانی نواحی نفوذی جوانه‌ها و تغییر نفوذ سه بعدی به نفوذ خطی می‌باشد. با افزایش پتانسیل اضافی به دلیل افزایش دانسیته جوانه‌زنی، جریان ماکزیمم (j_{max}) افزایش می‌یابد، درحالی‌که زمان مربوط به آن (t_{max}) کاهش می‌یابد [۴۴].

دو حالت جوانه‌زنی آنی و پیشرونده به صورت تئوریک توسط Scharifker و Hills مدل شده‌اند [45]. رشد آهسته جوانه‌هایی که به صورت همزمان فعال می‌شوند، تحت عنوان جوانه‌زنی آنی می‌باشد. رشد سریع جوانه‌های که به صورت تدریجی فعال شده‌اند، تحت عنوان جوانه‌زنی پیشرونده می‌باشد [۳۱].

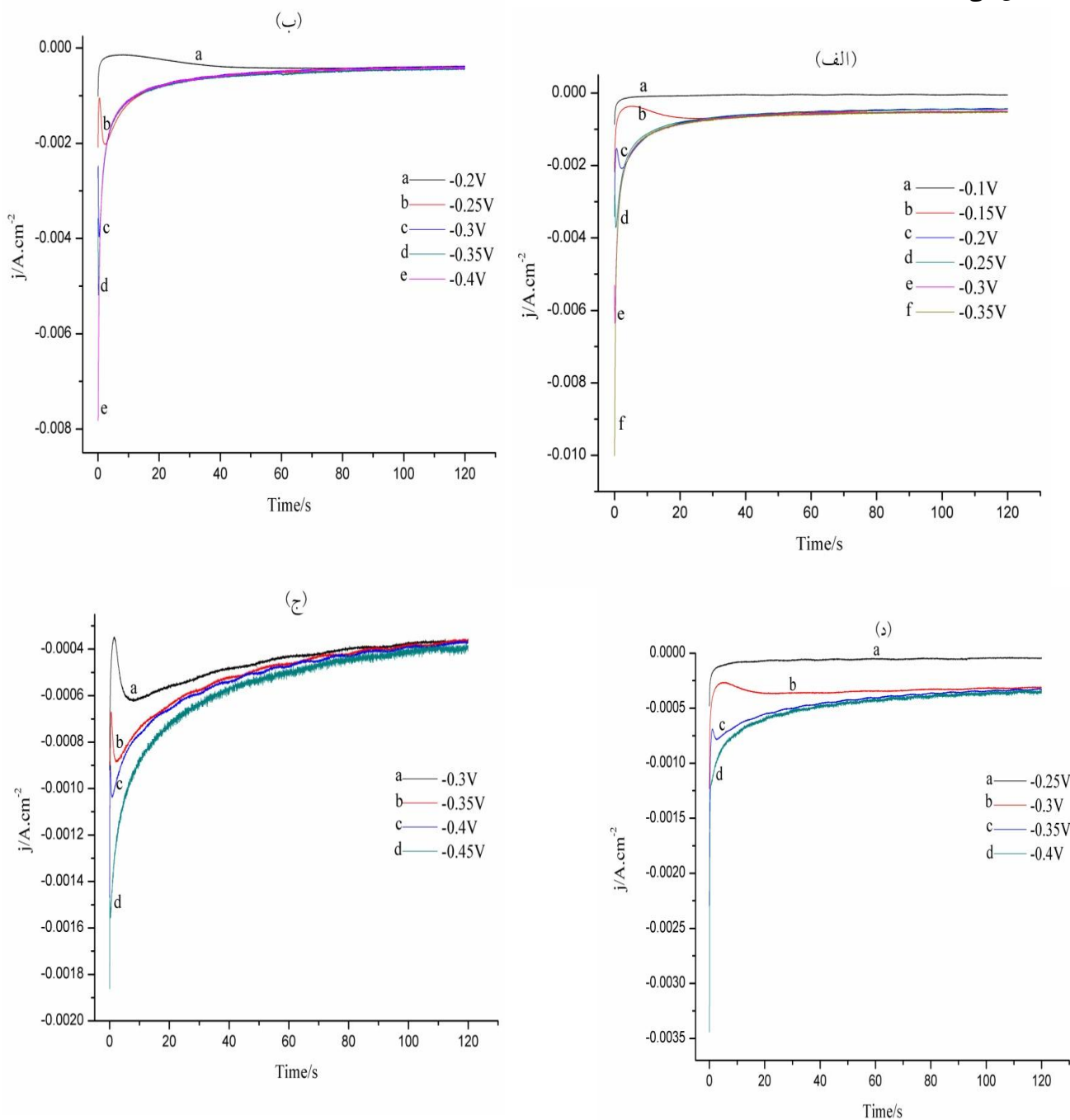
منحنی‌های بدون بعد این دو حالت جوانه‌زنی برای حالت رشد سه بعدی به منظور تعیین مکانیزم جوانه‌زنی و رشد در pHهای مختلف استفاده شده‌اند. مدل تئوری جوانه‌زنی سه بعدی آنی و پیشرونده به صورت زیر می‌باشد [۴۷].

$$\left(\frac{j}{j_m} \right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (8)$$

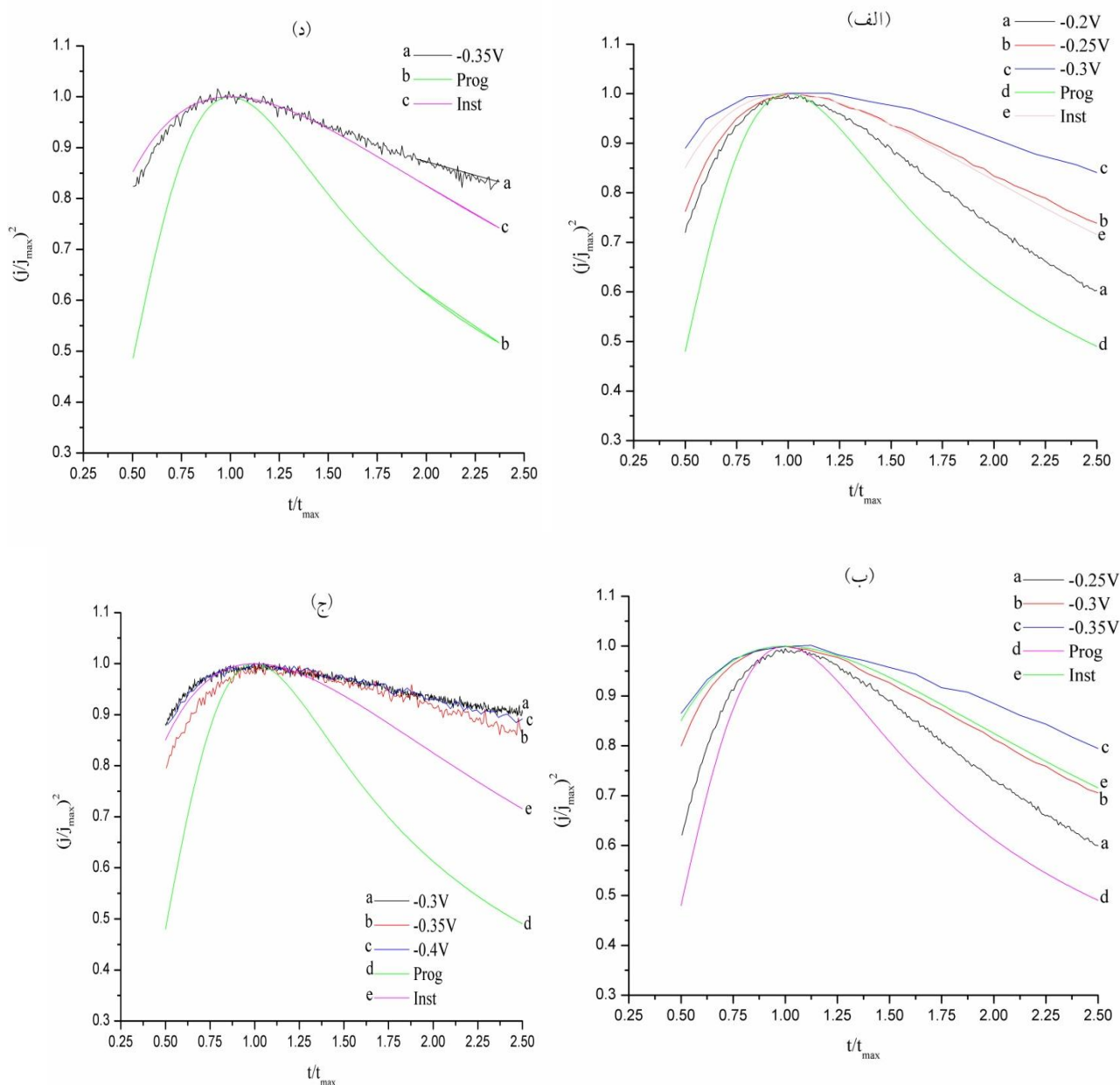
$$\left(\frac{j}{j_m} \right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (9)$$

در شکل ۶ منحنی‌های جریان گذار در pHهای مختلف به صورت بدون بعد در مقایسه با حالت تئوری ارائه شده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۶ می‌توان مشاهده

کاهش می‌یابد.



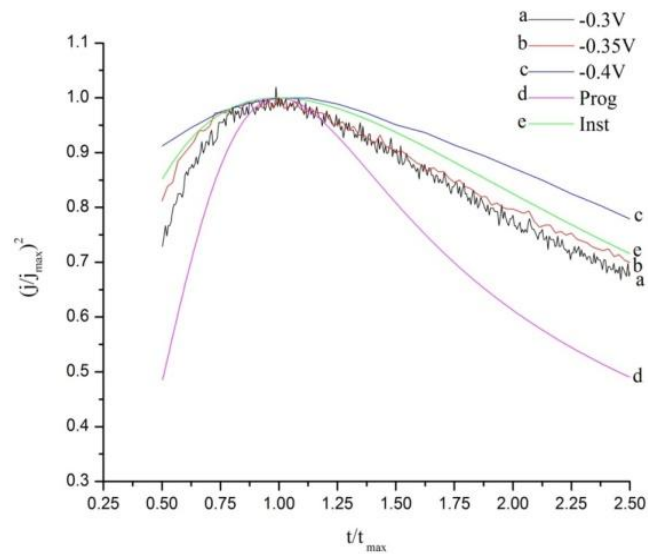
شکل ۵- منحنی‌های جریان گذار مربوط به رسوبدهی الکتروشیمیایی مس روی فلز پایه مولیبدن از محلول حاوی $0.02M$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ، $0.02M$ $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ در الف). (ب. $pH=3$, $OCP=5mV$ ، ج. $pH=4$, $OCP=-40mV$ ، د. $pH=5$ ، در pH=6, $OCP=-150mV$ در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف بعد از روش تمیز کردن اول



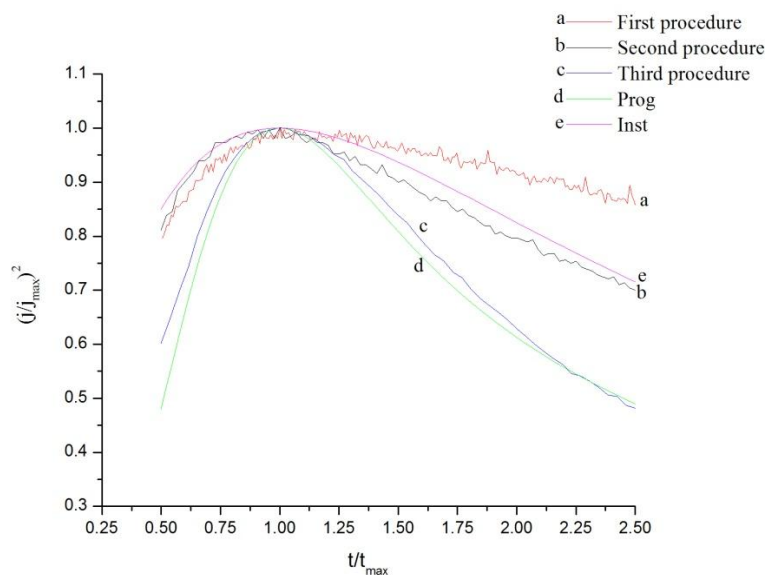
شکل ۶- منحنی تئوریک $(j/j_{\max})^2$ بر حسب t/t_{\max} برای حالت جوانه‌زنی آنی (رابطه‌ی ۸) و پیشرونده (رابطه‌ی ۹) و منحنی‌های بدون بعد مربوط به منحنی‌های جریان گذار ارائه شده در شکل ۵ در الف). (ب. pH=۳، ج. pH=۴، د. pH=۵، و (د). pH=۶)

بیش‌تری نسبت به روش تمیز کردن اول نشده است. مقدار N_0 مربوط به روش تمیز کردن سوم کم‌تر از مقدار N_0 برای روش‌های اول و دوم می‌باشد. این بدان معنی نیست که روش تمیز کردن سوم منجر به کم‌تر شدن چگالی مکان‌های فعال است. به دلیل اینکه مکانیزم جوانه‌زنی در روش سوم به صورت سه بعدی پیشرونده است، چگالی مکان‌های فعال به تدریج با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

بر اساس شکل ۲ پتانسیل رسوبدهی الکتروشیمیایی با افزایش pH به سمت مقادیر منفی جابجا می‌شود. بنابراین در یک پتانسیل ثابت در pH بالاتر پتانسیل اضافی کم‌تری ایجاد می‌شود. در نتیجه pH بالاتر منجر به چگالی مکان‌های فعال کم‌تری می‌شود. بر اساس جدول ۲ استفاده از روش تمیز کردن دوم چگالی مکان‌های فعال را کاهش داده است. این بدان معنی است که این روش تمیز کردن منجر به مکان‌های فعال



شکل ۷- منحنی‌های تئوریک بدون بعد حالت‌های جوانه‌زنی آنی و پیشرونده و منحنی‌های بدون بعد مربوط به جریان گذار بعد از روش تمیز کردن دوم در پتانسیل‌های مختلف در $\text{pH}=5$



شکل ۸- منحنی‌های تئوریک بدون بعد حالت‌های جوانه‌زنی آنی و پیشرونده و منحنی‌های بدون بعد مربوط به جریان گذار بعد از روش‌های مختلف تمیز کردن سطح در پتانسیل -0.35V در $\text{pH}=5$

می‌باشد که می‌توان جهت تعیین ضریب نفوذ گونه‌های کمپلکس مس-سیترات استفاده نمود. این بخش خطی به دلیل همپوشانی نواحی نفوذی شبه کروی و تبدیل آن‌ها به نفوذ خطی می‌باشد [۴۴]. معادله‌ی کاترل

شکل ۹ منحنی‌های جریان گذار (j) بر حسب $t^{-1/5}$ مربوط به منحنی‌های جریان گذار شکل ۵ می‌باشد. بخش خطی این منحنی‌ها مطابق با معادله کاترل^۱

¹⁻ Cottrell

به صورت زیر می‌باشد [۴۵]:

$$j = \frac{zFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (11)$$

۲/۵۸E، ۲/۱E-۶، و ۱/۵E-۶ به دست آمدند. ضریب‌های نفوذ به دست آمده به وسیله رابطه کاترل در تطابق خوبی با مقدارهای محاسبه شده به وسیله رابطه Randles-Sevcik می‌باشد. ضریب نفوذ کمپلکس‌های مس-سیترات با افزایش pH کاهش می‌یابد. بنابراین، کمپلکس‌های مس-سیترات که در pHهای بالاتر پایدار می‌باشند، ضریب نفوذ کم‌تری دارند.

که Z تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش، F (C/mol) ثابت فارادای، D (cm²s⁻¹) ضریب نفوذ، C (M) غلظت محلول می‌باشد. براساس رابطه کاترل ضریب نفوذ در pH=3، ۴، و ۵ به ترتیب به مقدارهای ۱۰^{-۶} cm²s⁻¹، ۱۰^{-۶} cm²s⁻¹، و ۱۰^{-۶} cm²s⁻¹ می‌باشد.

جدول ۲- دانسیته جریان ماکزیمم (j_{max})، زمان مربوط به دانسیته جریان ماکزیمم (t_{max}) و N₀ در pHها و پتانسیل‌ها و روش‌های مختلف تمیز کردن

N ₀ /cm ⁻²	j _{max} /A.cm ⁻²	t _{max} /s	E/V	pH	روش تمیز کردن
۱/۷E۵	-۰/۰۰۰۶۲	۷/۸	-۰/۳	۵	اول
۱/۲E۶	-۰/۰۰۰۸۹	۲/۱۴	-۰/۳۵	۵	اول
۵/۸E۶	-۰/۰۰۱	۰/۸۲	-۰/۴	۵	اول
۹/۱۵E۵	-۰/۰۰۰۷۸	۲/۷۴	-۰/۳۵	۶	اول
۱/۳E۵	-۰/۰۰۱۶۸	۳/۳۴	-۰/۳	۵	دوم
۶/۲E۵	-۰/۰۰۲۹۴	۰/۸۸	-۰/۳۵	۵	دوم
۳/۷E۶	-۰/۰۰۶۶۶	۰/۱۶	-۰/۴	۵	دوم
۱/۲E۵	-۰/۰۰۲۷۶	۲/۱۲	-۰/۳	۵	سوم
۴/۳E۵	-۰/۰۰۵۹۸	۰/۵۲	-۰/۳۵	۵	سوم

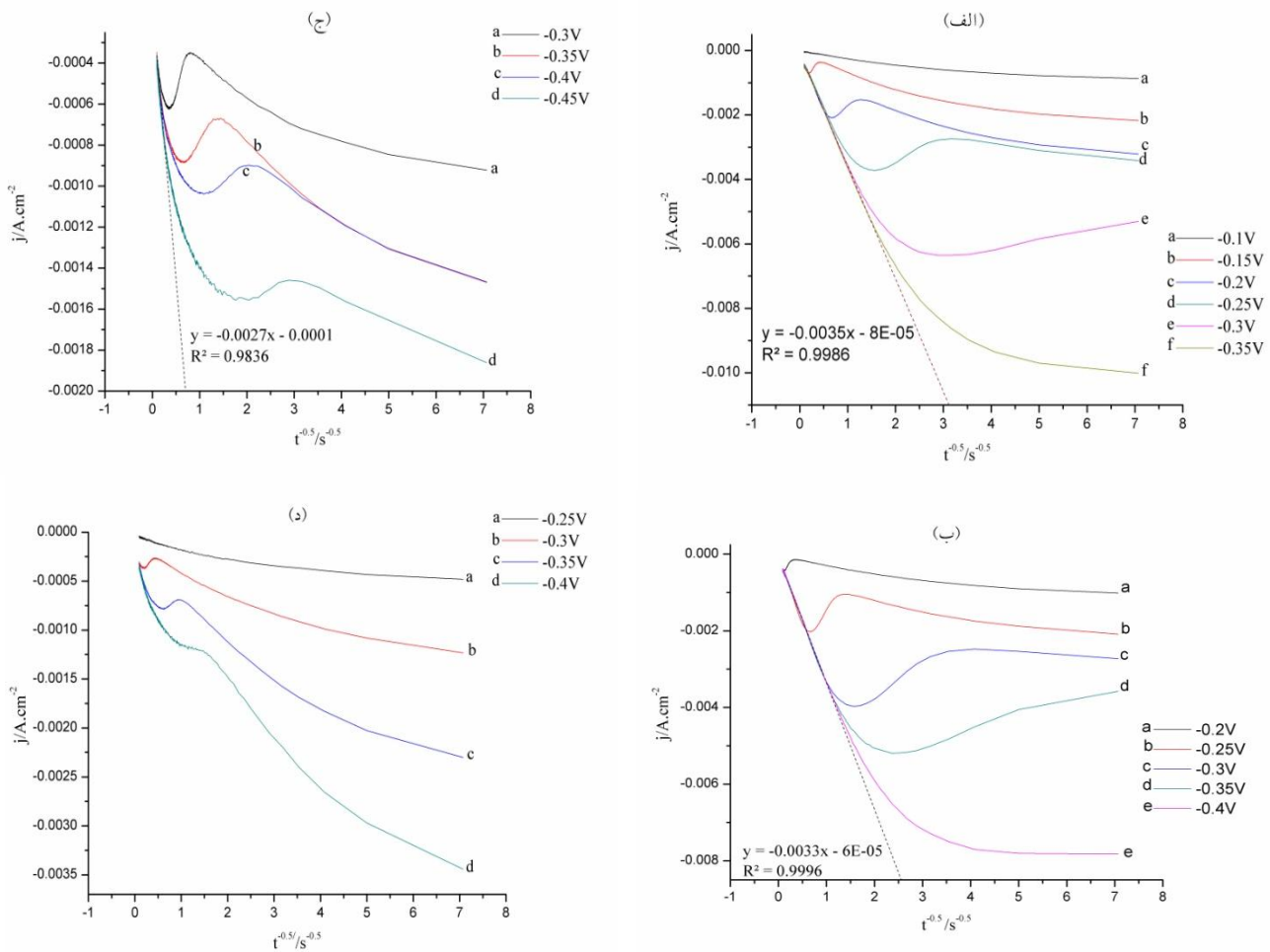
نتیجه‌گیری

مکان‌های فعال را کاهش داد. اچ کردن فلز پایه مولیبدنی در محلول اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید کلریدریک مکانیزم جوانه‌زنی را به حالت سه بعدی پیشرونده تغییر داد.

سپاسگزاری

مولفین از دانشگاه صنعتی امیرکبیر و دانشگاه صنعتی اسفراین به دلیل حمایت‌هایشان تشکر و قدردانی می‌کنند.

با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری سیکنی و کروئوآمپرومتری مراحل اولیه رسوبدهی الکتروشیمیایی مس روی فلز پایه مولیبدن در محلول اندکی اسیدی مورد مطالعه قرار گرفت. وابستگی خطی پتانسیل پیک (E_p) به log(v) نشان می‌دهد که رسوبدهی الکتروشیمیایی مس به صورت برگشت‌ناپذیر و تحت کنترل نفوذ انجام می‌گیرد. با استفاده از مدل Scharifker-Hills مکانیزم جوانه‌زنی و رشد به صورت ترکیبی از آنی و پیشرونده تعیین شد. استفاده از روش تمیز کردن سطح به صورت غوطه‌وری در NH₃ و HCl مکانیزم جوانه‌زنی و رشد را تغییر نداد؛ اما چگالی



شکل ۹- منحنی جریان گذار بر حسب $t^{-0.5}$ مربوط به منحنی‌های شکل ۵

References:

1-K.-H. Liao, C.-Y. Su, Y.-T. Ding, H.-S. Koo, "Microstructural characterization of CIGS formation using different selenization processes", Applied Surface Science, Vol. 270, pp. 139-144, 2013.

2-G.-X. Liang, P. Fan, C.-M. Chen, Z.-H. Zheng, D.-P. Zhang, "A promising sputtering for in situ fabrication of CIGS thin films without post-selenization", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 610, pp. 337-340, 2014.

3-S.-J. Sung, M.S. Park, D.-H. Kim, J.-K. Kang, "Effect of Soft-annealing on the

Properties of CIGSe Thin Films Prepared from Solution Precursors", Bull. Korean Chem. Soc, Vol. 34, pp. 1473, 2013.

4-E. Ahmed, M. Amar, W. Ahmed, R.D. Pilkington, A.E. Hill, M.J. Jackson, "Laser annealing of flash-evaporated CuInSe2 thin films", J. of Materi Eng and Perform, Vol. 15, pp. 213-217, 2006.

5-K.R. Murali, A. Shanmugavel, K. Srinivasan, "Photoelectrochemical characteristics of pulse electrodeposited CuInS2 films", Ionics, Vol. 17, pp. 157-162, 2011.

- 6-M. Ikhlasul Amal, K. Kim, "Structural and optical properties of sulfurized Cu₂ZnSnS₄ thin films from Cu–Zn–Sn alloy precursors", *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 24, pp. 559-566, 2013.
- 7-J. Zhang, L. Shao, "Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors", *Sci. China Ser. E-Technol. Sci.*, Vol. 52, pp. 269-272, 2009.
- 8-M. Danilson, M. Altosaar, M. Kauk, A. Katerski, J. Krustok, J. Raudoja, "XPS study of CZTSSe monograin powders", *Thin Solid Films*, Vol. 519, pp. 7407-7411, 2011.
- 9-H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, "Development of CZTS-based thin film solar cells", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 2455-2460, 2009.
- 10-N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri, "Fabrication of Cu₂SnS₃ thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells", *physica status solidi (c)*, Vol. 10, pp. 1086-1092, 2013.
- 11-C. Kotaro, K. Junpei, E. Shinya, A. Hideaki, N. Ryota, J. Kazuo, K. Hironori, "Preparation of Cu₂SnS₃ Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, pp. 10NC35, 2012.
- 12-M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, L. Makhloufi, G. Schmerber, A. Dinia, "The potential dependence of Co–Cu alloy thin films electrodeposited on n-Si(100) substrate", *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 23, pp. 2245-2250, 2012.
- 13-G. Heidari, H. Tavakoli, S.M. Mousavi Khoie, "Nano SiC-Nickel Composite Coatings from a Sulfamat Bath Using Direct Current and Pulsed Direct Current", *J. of Materi Eng and Perform*, Vol. 19, pp. 1183-1188, 2010.
- 14-Y. Kwon, H.-G. Hong, "Electrodeposition of Graphene–Zn/Al Layered Double Hydroxide (LDH) Composite for Selective Determination of Hydroquinone", *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol. 34, pp. 1755, 2013.
- ۱۵-ر.س. گیلاکجانی، ف. محبوبی، م. کاظمی، "بررسی رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی Ni-P-SiC ایجاد شده روی آلیاژ آلومینیم Al6061 به روش آبرکاری شیمیایی"، فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، جلد ۵، ص ۱-۹، ۱۳۹۴.
- 16-S.M. Pawar, B.S. Pawar, A.V. Moholkar, D.S. Choi, J.H. Yun, J.H. Moon, S.S. Kolekar, J.H. Kim, "Single step electrosynthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for solar cell application", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 4057-4061, 2010.
- 17-B.S. Pawar, S.M. Pawar, S.W. Shin, D.S. Choi, C.J. Park, S.S. Kolekar, J.H. Kim, "Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 1786-1791, 2010.
- 18-M. Jeon, Y. Tanaka, T. Shimizu, S. Shingubara, "Formation and characterization of single-step electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ thin films: Effect of complexing agent volume", *Energy Procedia*, Vol. 10, pp. 255-260, 2011.
- 19-M. Jeon, T. Shimizu, S. Shingubara, "Cu₂ZnSnS₄ thin films and nanowires prepared by different single-step electrodeposition method in quaternary electrolyte", *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 2364-2367, 2011.
- 20-R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A.

- Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.W. Schock, "The crystallisation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 2465-2468, 2009.
- 21-J. Li, T. Ma, M. Wei, W. Liu, G. Jiang, C. Zhu, "The Cu₂ZnSnSe₄ thin films solar cells synthesized by electrodeposition route", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 6261-6265, 2012.
- 22-E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, K.M.A. Saron, M.A. Farrukh, N. Allam, "Influence of substrate temperature on the properties of electrodeposited kesterite Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for photovoltaic applications", *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. pp. 1-7, 2014.
- 23-E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, M.A. Farrukh, A.S. Mohamed, "Dependence of the properties of copper zinc tin sulfide thin films prepared by electrochemical deposition on sulfurization temperature", *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. 25, pp. 857-863, 2014.
- 24-P.K. Sarswat, M. Snure, M.L. Free, A. Tiwari, "CZTS thin films on transparent conducting electrodes by electrochemical technique", *Thin Solid Films*, Vol. 520, pp. 1694-1697, 2012.
- 25-D.M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritt, P.J. Dale, "Thin film solar cells based on the ternary compound Cu₂SnS₃", *Thin Solid Films*, Vol. 520, pp. 6291-6294, 2012.
- 26-J.J. Scragg, D.M. Berg, P.J. Dale, "A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 646, pp. 52-59, 2010.
- 27-J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, "Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of Cu₂ZnSnS₄", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, pp. 639-642, 2008.
- 28-J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, "Synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ absorber layers by an electrodeposition-annealing route", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 2481-2484, 2009.
- 29-G. Ma, T. Minegishi, D. Yokoyama, J. Kubota, K. Domen, "Photoelectrochemical hydrogen production on Cu₂ZnSnS₄/Mo-mesh thin-film electrodes prepared by electroplating", *Chemical Physics Letters*, Vol. 501, pp. 619-622, 2011.
- 30-J. Kelber, S. Rudenja, C. Bjelkevig, "Electrodeposition of copper on Ru(0 0 1) in sulfuric acid solution: Growth kinetics and nucleation behavior", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 3086-3090, 2006.
- 31-D. Grujicic, B. Pesic, "Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 2901-2912, 2002.
- 32-A.I. Danilov, E.B. Molodkina, Y.M. Polukarov, "Initial Stages of Copper Electrocrystallization on a Glassy-Carbon Ring-Disk Electrode from Sulfate Electrolytes of Various Acidity: A Cyclic Voltammetry Study", *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 38, pp. 732-742, 2002.
- 33-D. Mercier, E. Delbos, H. El Belghiti, J. Vigneron, M. Bouttemy, A. Etcheberry, "Study of Copper Electrodeposition Mechanism on Molybdenum Substrate", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 160, pp. D3103-D3109, 2013.

- 34-A.V. Rudnev, E.B. Molodkina, A.I. Danilov, Y.M. Polukarov, J.M. Feliu, "Kinetics of underpotential deposition and nucleation of copper on the Pt(111) face in the presence of acetonitrile", *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 42, pp. 381-392, 2006.
- 35-A. Radisic, P.M. Vereecken, P.C. Searson, F.M. Ross, "The morphology and nucleation kinetics of copper islands during electrodeposition", *Surface Science*, Vol. 600, pp. 1817-1826, 2006.
- 36-S.B. Kim, K.T. Kim, C.J. Park, H.S. Kwon, "Electrochemical nucleation and growth of copper on chromium-plated electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 32, pp. 1247-1255, 2002.
- 37-R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, "Nucleation and growth in electrodeposition of metals on n-Si(111)", *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 3255-3262, 2000.
- 38-P. Ren, N. Dai, H. Deng, J. Zhang, "Growth Kinetics and Microstructures of Cu Nanofilms on Mo Substrate by Electrodeposition", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, pp. D9-D14, 2015.
- 39-S.M.M.K. G.Heidari, M. Ebrahimizadeh Abrishami, M. Javanbakht, "Electrodeposition of Cu-Sn Alloys : Theoretical and Experimental Approaches", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Article in press, Vol. pp.
- 40-F.I. Lizama Tzec, G. Oskam, "Electrodeposition of Copper in Trenches From a Citrate Plating Bath", *ECS Transactions*, Vol. 25, pp. 195-201, 2010.
- 41-M. Rezaei, M. Ghorbani, A. Dolati, "Electrochemical investigation of electrodeposited Fe-Pd alloy thin films", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 483-490, 2010.
- 42-L. Soleimany, A. Dolati, M. Ghorbani, "A study on the kinetics of gold nanowire electrodeposition in polycarbonate templates", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 645, pp. 28-34, 2010.
- 43-L.R.F. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
- 44-M. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, "Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1119-1126, 2009.
- 45-L.D. Zhou, Yatang ; Zhang, Huan ; Jia, Yurong ; Zhang, Jie ; Li, Changxiong ;, "Nucleation and Growth of Bismuth Electrodeposition from Alkaline Electrolyte", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 33, pp. 1541-1546, 2012.
- 46-B. Scharifker, G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation", *Electrochimica Acta*, Vol. 28, pp. 879-889, 1983.
- 47-C. Han, Q. Liu, D.G. Ivey, "Nucleation of Sn and Sn-Cu alloys on Pt during electrodeposition from Sn-citrate and Sn-Cu-citrate solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 3419-3427, 2009.
- 48-D. Grujicic, B. Pesic, "Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 4426-4443, 2005.