

مطالعه مکانیزم احیای پوشش چندلایه مس/نیکل - فسفر توسط روش کروئوآمپرومتری

اکرم حسن پوریوزبند^{۱*}، محمد قربانی^{۲*}، ابوالقاسم دولتی^۳، کیومرث احمدی^۴، معصومه پورصادق چلکدانی^۵

^{۴و۱} کارشناسی ارشد، گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^{۳و۲} استاد، گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۵ کارشناس آزمایشگاه خوردگی و پوشش، گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Ghorbani@sharif.edu

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰

چکیده

در این پژوهش مکانیزم رسوبدهی الکتروشیمیایی پوشش چندلایه مس/نیکل - فسفر از روش تک - حمام با استفاده از روش کروئوآمپرومتری مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا اثر تک تک اجزای حمام مورد مطالعه قرار گرفته و منحنی های جریان گذرای آن ها با مدل های جوانه زنی دوبعدی و سه بعدی انطباق داده شد. با توجه به احیای همزمان کاتیون های هیدروژن در محدوده پتانسیل احیای نیکل، در انطباق ها سهم چگالی جریان آن و نیز سهم چگالی های جریان جذب سطحی و شارژ شدن خازن لایه دوگانه الکتریکی مدنظر قرار داده شد. مکانیزم احیا از حمام نهایی به صورت جوانه زنی و رشد سه بعدی لحظه ای نفوذ کنترل بود که با توجه به نتایج سایر محلول های مورد مطالعه، وجود مس و فسفر اثر تشویقی بر جوانه زنی سه بعدی لایه های غنی از نیکل داشته اند. از سوی دیگر، با وجود اینکه حمام سیتراتی مس - نیکل اغلب برای رسوبدهی آلیاژی مورد استفاده قرار می گیرد، اما آزمون های AAS و EDX نشان داد که در پتانسیل های منفی تر از $-0.8V$ - امکان رسوبدهی لایه های غنی از نیکل فراهم بوده و می توان در رسوبات، بالای ۹۰ درصد نیکل داشت. همچنین آنالیز EDX هم نشینی فسفر با نیکل را در محدوده پتانسیل احیای نیکل اثبات نمود. در انتها مورفولوژی تک لایه های غنی از مس و غنی از نیکل توسط آنالیز FE-SEM بررسی شد که نتایج، تشکیل رسوبات هم اندازه و کروی شکل را نشان داده و صحت مکانیزم به دست آمده توسط روش کروئوآمپرومتری را تایید نمود. بنابراین در نهایت، پتانسیل های $0.3V$ vs. SCE - و $-1/1$ - به ترتیب برای تهیه لایه های غنی از مس و غنی از نیکل، با مورفولوژی، اندازه دانه و یکنواختی مناسب انتخاب شد.

کلیدواژه: مکانیزم رسوبدهی؛ چندلایه مس/نیکل-فسفر؛ حمام سیتراتی؛ کروئوآمپرومتری

Investigation of Electrodeposition Mechanism of Cu/ Ni-P Multilayer Coatings using Chronoamperometry Approach

A. Hassanpouryouzband^{1*}, M. Ghorbani^{2*}, A. Dolati³, K. Ahmadi⁴,
M. Poursadeghchelakdani⁵

- ^{1, 4} Graduate MSc., Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
- ^{2, 3} Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
- ⁵ Expert of Corrosion and coating laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** Ghorbani@sharif.edu

Submission: 2022, 04, 04 **Acceptance:** 2022, 07, 11

Abstract

In this study, the chronoamperometry technique was used to investigate the electrodeposition mechanism of copper/ nickel-phosphor multilayer coatings using the single-bath method. In this regard, the influence of bath components on current transients was studied by fitting two and three-dimensional nucleation and growth models. In the potential range of nickel reduction, hydrogen evolution reaction co-occurs; Therefore, the current contribution of this process, as well as surface absorption and charge of the electric double layer current densities, were considered in these fittings. The reduction mechanism from the final bath was instantaneous nucleation with three-dimensional diffusion-controlled growth. Fitting results reveal that the existence of copper and phosphorus in the bath had an incentive role in the three-dimensional deposition of nickel-rich layers. Although copper-nickel citrate baths are commonly employed for alloy deposition, AAS and EDX analyses revealed that deposition of nickel-rich layers at potentials less than -0.8 V is achievable, and phosphorus co-deposits with nickel. Finally, FE-SEM analysis was used to investigate the morphology of copper-rich and nickel-rich monolayers, which revealed the formation of uniform and spherical deposits, and confirmed the results of the chronoamperometry approach. The potentials of -0.3 and -1.1 V vs. SCE were the most appropriate potentials for generating copper-rich and nickel-rich layers, respectively, in terms of particle shape, size, and uniformity.

Keywords: Electrodeposition Mechanism; Copper/Nickel-Phosphorus Multilayer; Citrate Bath; Chronoamperometry.

۱- مقدمه

امروزه چندلایه‌ها به علت خواص منحصر به فرد، توجه زیادی را به خود جلب کرده و با استفاده از عناصر مختلف تهیه شده‌اند. پوشش‌های چندلایه مس/نیکل اولین و رایج‌ترین پوشش‌های چندلایه‌ای تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی است که برای اولین بار توسط بلام در سال ۱۹۲۰ تهیه شده است. این پوشش از مس و نیکل خالص، با استفاده از روش حمام دوگانه، با جابه‌جایی متناوب زیرلایه بین دو حمام تهیه شد. با توجه به معایب حمام‌های دوگانه، بعد از مدتی حمام‌های یگانه جای آن‌ها را گرفته و پوشش‌هایی توسط تنج، وایت و اودن، به روش‌ها پتانسیل ثابت و یا جریان بدست آمدند [۳-۱] با وجود مزایای فراوان روش تک حمام نسبت به حمام دوگانه، تهیه پوشش‌ها در روش تک حمام نیازمند کنترل دقیق است و لازم است مکانیزم رسوب‌دهی کاملاً به دست آمده و طراحی فرآیند دقیقی انجام شود [۴ و ۲]. در صورتی که مکانیزم جوانه‌زنی و رشد این پوشش‌ها بدست آمده و کنترل شود، می‌توان خواص مطلوبی را در آن‌ها ایجاد و در کاربردهای مهندسی به درستی استفاده نمود. در گذشته برای یافتن شرایط مناسب رسوب‌دهی، از روش هول سل استفاده می‌شد که با توجه به شکل ظاهری پوشش حاصل در مورد فاصله‌ی الکترود و چگالی جریان رسوب‌دهی تصمیم‌گیری می‌شده است [۵، ۶]. امروزه استفاده از روش‌های الکتروشیمی دستگاهی نسبت به روش هول سل ترجیح داده می‌شود که علت آن امکان دستیابی به مکانیزم دقیق رسوب‌دهی و یافتن اثر هر یک از اجزای حمام بر فرآیند رسوب‌دهی است.

بر خلاف پوشش‌های چندلایه مس/نیکل، تاکنون مطالعات اندکی بر روی پوشش‌های چندلایه مس/نیکل - فسفر صورت گرفته است. این پوشش به روش الکترولس، واکنش جابه‌جایی و پالس جریان بر روی زیرلایه‌های مس پلی کریستالی و فولاد نرم تهیه شده [۷ و ۴]، اما مطالعه‌ای برای بررسی مکانیزم رسوب‌دهی آن انجام نشده است. ما در مطالعه پیشین خود [۸] مکانیزم رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش چندلایه مس/نیکل - فسفر از روش تک - حمام را با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و منحنی توزیع گونه‌های پایدار در محلول بر

حسب pH مورد بررسی قرار داده‌ایم. در این راستا اثر تک - تک اجزای حمام بر نوع گونه‌ی غالب در حمام و رفتار آن گونه در رسوب‌دهی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج ولتامتری نشان داد که بسته به نوع گونه‌ی غالب، پیک‌های متفاوتی با پتانسیل و چگالی جریان خاصی ظاهر می‌شود. این پیک‌ها نشان‌دهنده‌ی مکانیزم نفوذ - کنترل فرایند احیای کاتیون‌ها از محلول‌های مورد استفاده بود. از طرفی با وجود اینکه حمام سیراتی مس - نیکل اغلب برای رسوب‌دهی آلیاژی مورد استفاده قرار می‌گیرد اما ظهور پیک‌های مجزا در منحنی‌های ولتامتری نشان داد که ترکیب و pH حمام نهایی برای رسوب‌دهی چندلایه‌ها کاملاً مناسب بوده به طوری که می‌توان با انتخاب درست پتانسیل احیا، از حمام مورد استفاده در این پژوهش رسوبات غنی از نیکل و غنی از مس دریافت نمود. محدوده‌ی پیک مس برای لایه غنی از این عنصر V vs. SCE -۰/۱ تا -۰/۴ و محدوده‌ی پتانسیل نیکل برای لایه غنی از آن پتانسیل‌های منفی‌تر از V vs. SCE -۰/۹ - بدست آمد. این محدوده‌های پتانسیل به دست آمده برای احیای مس و نیکل وسیع بوده و باید محدود شود. از طرفی، نیرومحرکه لازم برای جوانه‌زنی و رشد در رسوب‌دهی الکتریکی که ولتاژ اضافی است در روش پله پتانسیل با تغییر پتانسیل کنترل می‌شود. بنابراین در این مطالعه با استفاده از روش پله پتانسیل که در اصطلاح "کروئوآمپرومتری" نامیده می‌شود، منحنی - های جریان - زمان برای تمام محلول‌ها بدست می‌آید که شکل خاص این منحنی‌ها نحوه‌ی جوانه‌زنی و رشد را نشان خواهد داد و با تحلیل این منحنی‌ها با استفاده از روابط چگالی جریان، می‌توان مکانیزم آبکاری فلزات و آلیاژها را مورد مطالعه قرار داد. در واقع بسته به میزان نیرومحرکه اعمالی، مکانیزم خاصی بر فرآیند جوانه‌زنی و رشد حاکم است [۱۳-۹]. در انتها، پس از یافتن مکانیزم‌های احیا، رسوبات تهیه شده توسط آنالیز جذب اتمی، FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار خواهد گرفت تا صحت مکانیزم نهایی بدست آمده از روش روابط چگالی‌های جریان نشان داده شود.

۲- مواد و روش آزمایش

سل سه الکترودی استاندارد با حجم ۱۰۰ mL و الکترولیت ساکن برای تمام آزمون‌ها مورد استفاده قرار گرفت. از ورق پلاتین خالص با مساحت سطح 2 cm^2 و الکترود کالومل اشباع (SCE)، به ترتیب به عنوان الکترود کمکی (آند) و الکترود مرجع استفاده شد. بنابراین تمام پتانسیل‌های ذکر شده در این پژوهش نسبت به الکترود کالومل اشباع است. در بخش بررسی مکانیزم رسوبدهی با استفاده از آزمون کروماتوگرافی (پله پتانسیل) از سیم پلاتین خالص با قطر 0.4 mm و طول 2 cm به عنوان الکترود کاری (کاتد) استفاده شد و پس از هر بار آزمون، زیرلایه پلاتینی در محلول غلیظ اسیدنیتریک قرار داده شد تا رسوبات محتمل باقی مانده در سطح، از بین رفته و سطح پلاتین بدون تغییر باقی بماند. در مطالعات مکانیزم رسوبدهی با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروماتوگرافی بر روی زیرلایه پلاتین می‌توان نتایج تکرارپذیری را با سرعت بالا و بدون خطاهای ناشی از آماده‌سازی زیرلایه بدست آورد، اما برای تصمیم‌گیری شرایط نهایی بر روی زیرلایه اصلی پوشش، بهتر است مورفولوژی رسوبات حاصل بر روی زیرلایه اصلی مورد بررسی قرار گیرد و نتایج این دو با هم تطبیق و تعدیل شود. با توجه به اینکه پوشش‌های نهایی بر روی زیرلایه از جنس مس تشکیل خواهد شد، بنابراین برای بررسی مورفولوژی رسوبات تشکیل شده از ورق مس به عنوان کاتد استفاده شد. به این صورت که ابتدا نمونه‌های در ابعاد $2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ از ورق مس بریده شده و از کاغذهای سنباده با شماره‌های ۲۴۰ تا ۵۰۰۰ برای سنباده‌زنی استفاده شد. با توجه به نرم بودن مس، از پولیش

نمودن نمونه‌ها خودداری شد. برای جلوگیری از اکسید شدن سطح، نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی تا زمان رسوبدهی، درون دسیکاتور نگهداری شدند. قبل از تهیه نمونه‌ها، قسمتی از سطح زیرلایه‌های مسی به مساحت 1 cm^2 جدا شده و بقیه قسمت‌های آن توسط چسب پوشانده شد.

همانند مطالعات ولتامتری چرخه‌ای انجام شده در مقاله قبلی [۸]، در این مطالعات نیز آزمون کروماتوگرافی با استفاده از محلول‌های جدول ۱ انجام شد. برای انجام آزمون‌های کروماتوگرافی از اتولب مدل PGSTAT302N مجهز به نرم‌افزار Nova استفاده شد.

برای بدست آوردن پتانسیل‌های رسوبدهی هر یک از لایه‌های غنی از نیکل و غنی از مس، تعداد ۱۴ نمونه در پتانسیل‌های V vs. SCE -0.1 تا $-1/4$ ، به فاصله‌های 0.1 V و به مدت ۳۰۰ ثانیه بر روی سیم پلاتینی رسوبدهی شدند. رسوبات مربوط به هر پتانسیل در محلول اسیدنیتریک غلیظ حل شده و پس از رقیق شدن ترکیب شیمیایی آن‌ها آزمون جذب اتمی (AAS) بررسی شد [۱۴]. برای بررسی مورفولوژی تک‌لایه‌ها، رسوب‌هایی در پتانسیل‌های مختلف از حمام نهایی بر روی زیرلایه مسی به اندازه 1 cm^2 تهیه شده و مورد آزمون FESEM قرار گرفت. در این بخش از مد الکترودهای ثانویه استفاده شد. برای بررسی ترکیب شیمیایی رسوبات تشکیل شده در پتانسیل‌های -0.9 V تا $-1/2$ ، بررسی میزان هم رسوبی فسفر و نیکل و نیز مقدار جزئی مس موجود در لایه‌های غنی از نیکل، از آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب محلول‌های مورد استفاده در بررسی مکانیزم

شماره محلول	$\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	$\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	Na_3Cit (g/L)	$\text{H}_3\text{P O}_3$	P H
۱	۲	-	-	-	۹/۴

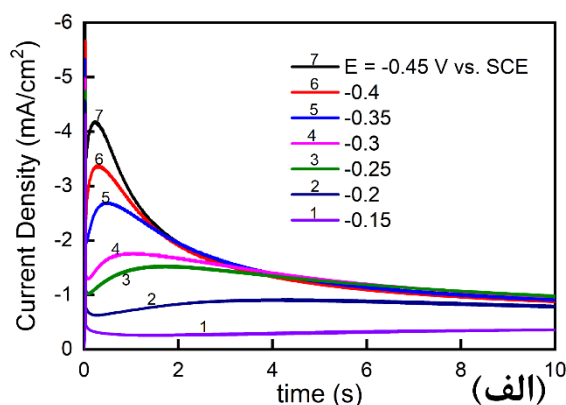
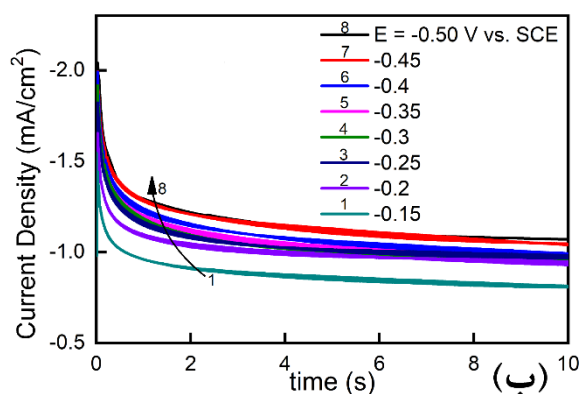
۲	۲	-	۶۰	-	۷/۲
۳	-	۲۰۰	-	-	۵/۵
۴	-	۲۰۰	۶۰	-	۱/۶
۵	۲	۲۰۰	۶۰	-	۵/۵
۶	۲	۲۰۰	۶۰	۲۰	۵/۲

۳- نتایج و بحث

منحنی‌های جریان گذرای احیای مس حاصل از روش کروآمپرومتری برای محلول عاری و حاوی سیترات سدیم (محلول شماره ۱ و ۲ موجود در جدول ۱)، در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که در این منحنی‌ها مشاهده می‌شود، با افزایش ولتاژ اضافی، یا به عبارتی، منفی‌تر شدن پتانسیل، چگالی جریان احیایی افزایش می‌یابد. شکل خاص این منحنی‌ها بیانگر فرآیند رسوبدهی به صورت جوانه‌زنی و رشد سه‌بعدی است. در تمام منحنی‌ها، در زمان‌های آغازین، یک افت جریان مشاهده می‌شود. این گونه افت‌های شدید در دانسیته جریان که در لحظات ابتدایی آزمایش پله پتانسیل اتفاق می‌افتد، در اغلب سیستم‌های رسوبدهی الکتروشیمیایی مشاهده می‌شود و می‌تواند ناشی از پدیده‌های

مختلفی مانند: شارژ شدن خازن لایه دوگانه، جذب سطحی، واکنش انتقال بار چند مرحله‌ای و یا فرآیندهای احیا و اکسیداسیونی باشد که سطح زیرلایه را متأثر می‌کند. بعد از این افت در لحظات ابتدایی، چگالی جریان به دلیل جوانه‌زنی افزایش می‌یابد تا به یک مقدار بیشینه برسد، بعد از آن دوباره جریان کاهش یافته است؛ در نتیجه یک پیکی در منحنی‌ها قابل مشاهده است. کاهش دوم مشاهده شده در منحنی‌ها به علت پدیده نفوذ کاتیون‌ها به سمت سطح الکترود است که علت آن افزایش شیب غلظتی گونه‌های فعال الکتروشیمیایی در سطح بوده و طبق رابطه (۱) از معادله کاترل [۱۰] تبعیت می‌نماید. در نهایت، تمام منحنی‌ها با گذشت زمان به یک چگالی جریان ثابتی رسیده است، بنابراین فرآیند نفوذ - کنترل خواهد بود [۱۰، ۱۲، ۱۳ و ۲۱-۱۵].

$$i = -0.564nFC^{\infty}D^{1/2}t^{-1/2} \quad (1)$$



شکل ۱- منحنی‌های جریان گذرای مس از محلول الف) عاری و ب) حاوی سیترات سدیم در پتانسیل‌های مختلف

است که کاملاً با نتایج مطالعات ولتامتری قبلی [۸] سازگار است.

با حذف چگالی جریان ناشی از شارژ شدن لایه دوگانه الکتریکی، چگالی جریان فارادیک باقی می‌ماند. بر اساس چگالی جریان بیشینه حاصل از منحنی فارادیک، I_{max} ، و زمان متناظر با آن، t_{max} ، می‌توان نمودارهای بدون بعد $\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2$ را بر حسب $\left(\frac{t}{t_{max}}\right)$ رسم نمود. از طرفی با دادن مقادیر مختلف برای $\left(\frac{t}{t_{max}}\right)$ موجود در مدل شارفیکر - هیلز مطابق معادله‌های (۲) و (۳) [۲۲]، [۲۲] می‌توان نمودارهای

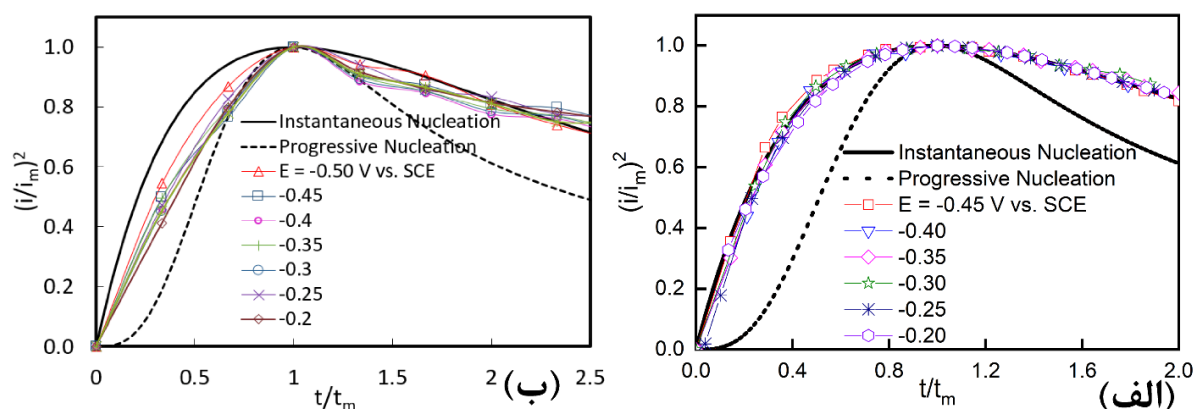
مقایسه شکل‌های ۱ الف) و ۱ ب) نشان می‌دهد که چگالی جریان احیایی در محلول سیتراتی کم‌تر است. این نتیجه را می‌توان به اثر ممانعت‌کنندگی گونه‌های غالب سیتراتی موجود در محلول نسبت داد. زیرا همان‌طور که مطالعات پیشین [۸] به طور کامل بحث شد، در حمام عاری از گونه‌های سیترات، گونه غالب در حمام Cu^{2+} بود، اما با افزودن سیترات سدیم و تغییر pH محلول، گونه غالب $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_4^{-2}$ می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت سرعت احیای مس از Cu^{2+} بیشتر از سرعت احیا از $\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_4^{-2}$

منحنی‌های جریان گذرای مس، از جوانه‌زنی سه‌بعدی شارفیکر تبعیت می‌کند، اما نوع جوانه‌زنی ترکیبی از هر دو حالت لحظه‌ای و پیش‌رونده است.

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (2)$$

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (3)$$

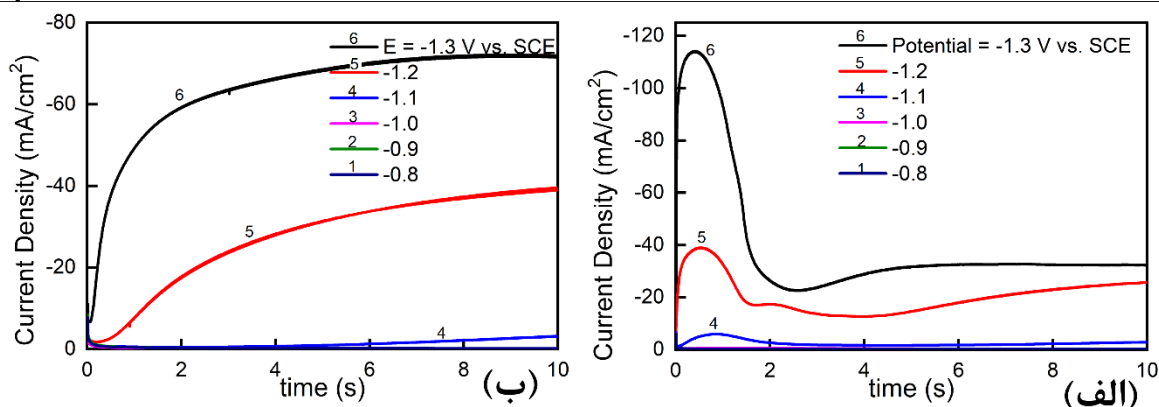
مرجع جوانه‌زنی لحظه‌ای و پیش‌رونده را نیز رسم نمود. این نمودارها برای محلول شماره ۱ و ۲ در شکل ۲ آمده است. در شکل ۲(الف) که متعلق به حمام بدون سیترات است، داده‌های مربوط به تمام پتانسیل‌ها بر جوانه‌زنی لحظه‌ای منطبق است. در منابع مختلف نیز جوانه‌زنی مس از محلول سیتراتی به صورت لحظه‌ای بیان شده و رشد آن به صورت سه‌بعدی نفوذ کنترل بوده است که با نتایج این بخش کاملاً سازگار است [۲۳-۲۵]. اما مطابق شکل ۱(ب) در حمام سیتراتی تمام نمودارهای حاصل از داده‌های تجربی بین دو منحنی مکانیزم پیش‌رونده و لحظه‌ای قرار گرفته و با افزایش ولتاژ اضافی، مکانیزم جوانه‌زنی و رشد از حالت پیش‌رونده به حالت لحظه‌ای تبدیل می‌شود. بنابراین این منحنی‌ها نیز همانند



شکل ۲- منحنی‌های بدون بعد شارفیکر - هیلز برای احیای مس از محلول (الف) عاری و (ب) حاوی سیترات سدیم در پتانسیل‌های مختلف

نمودار عوض شده و بعد از پیک اول، دوباره چگالی جریان روند افزایشی پیدا کرده و چند پیک در نمودار ظاهر شده است. هر کدام از این پیک‌ها نشان‌دهند فرآیندهای متفاوت است. چنین منحنی‌هایی قبلاً در فرآیندهای رسوبدهی الکتروشیمیایی رودیوم، مس و کبالت نیز حاصل شده است [۱۵] که پیک اول می‌تواند بیان‌گر رشد دوبعدی و پیک دوم بیان‌گر رشد سه‌بعدی باشد.

منحنی‌های جریان گذرای نیکل از محلول‌های شماره ۳ و ۴ موجود در جدول ۱ در شکل ۳ آمده است. در منحنی‌های نیکل عاری از گونه‌های سیترات در پله پتانسیل‌های -0.8 V vs. SCE تا -1.1 V vs. SCE شکل کلی منحنی‌ها مشابه بوده و با گذشت زمان به یک چگالی جریان ثابتی رسیده است که نفوذ - کنترل بودن فرآیند را نشان می‌دهد، اما در پله پتانسیل‌های -1.2 V vs. SCE و -1.3 V vs. SCE شکل کلی



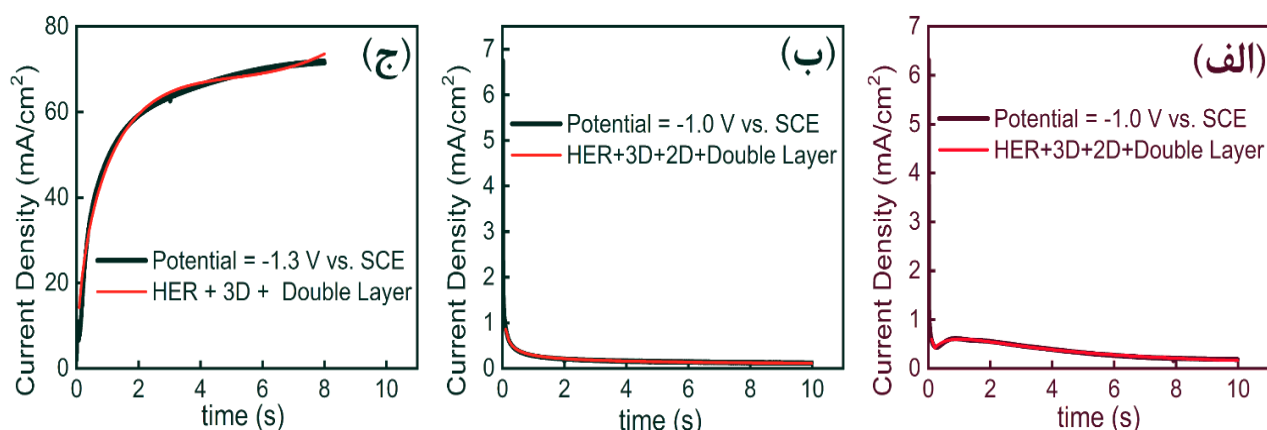
شکل ۳- منحنی‌های جریان گذرای نیکل از محلول: (الف) عاری و (ب) حاوی سیترات سدیم در پتانسیل‌های مختلف

نهایی به صورت برآیند جریان چند پدیده در نظر گرفته می‌شود که به صورت همزمان رخ می‌دهد، اما در منحنی‌های جریان گذرای نیکل عاری از سیترات، در پتانسیل‌های منفی‌تر دو پیک مجزا ظاهر شده که به علت رخ دادن متوالی (نه موازی) جوانه‌زنی سه بعدی و دو بعدی است. به عبارت دیگر، جوانه‌زنی سه بعدی در این نمودارها با گذشت چند ثانیه آغاز شده و انتظار می‌رود روش انطباق برای این پتانسیل‌ها جواب قابل قبولی نداشته باشد. بنابراین برای این محلول تنها نمودار حاصل از پتانسیل $-1/0\text{ V}$ در شکل ۴ آمده است، اما برای محلول سیتراتی نیکل که چند پیک شدن در جریان‌ها گذرا مشاهده نشده بود، در تمام پتانسیل‌ها این روش پاسخگو بود و به عنوان نمونه، منحنی‌های مربوط به پتانسیل‌های $-1/0\text{ V}$ و $-1/3\text{ V}$ در شکل ۴ آمده است.

با توجه به اینکه احیای نیکل در پتانسیل‌های منفی‌تر صورت می‌گیرد، بنابراین امکان احیای همزمان کاتیون‌های هیدروژن بسیار بالاست. احیای هیدروژن با مصرف جریان کاتدی، مانع انطباق داده‌های تجربی با نمودارهای استاندارد بدون بعد شارفیکر - هیلز می‌شود [۲۶-۲۸]. بنابراین از روش دیگری برای یافتن مکانیزم رسوبدهی استفاده شد که این روش، استفاده از نرم افزارهای انطباق داده‌های تجربی با روابط تئوری است. برای این منظور از نرم‌افزار اوريجین استفاده شده و با در نظر گرفتن سهم‌های چگالی جریان دو بعدی، سه بعدی، احیای هیدروژن، جذب سطحی و شارژ شدن خازن لایه دوگانه، روابط چگالی جریان کلی با داده‌های تجربی انطباق داده شده است. در جدول ۲ سهم چگالی جریان برای پدیده‌های مختلف آمده است. از طرفی در این روش جریان

جدول ۲- سهم چگالی‌های جریان برای فرآیندهای مختلف در حین رسوبدهی الکتروشیمیایی

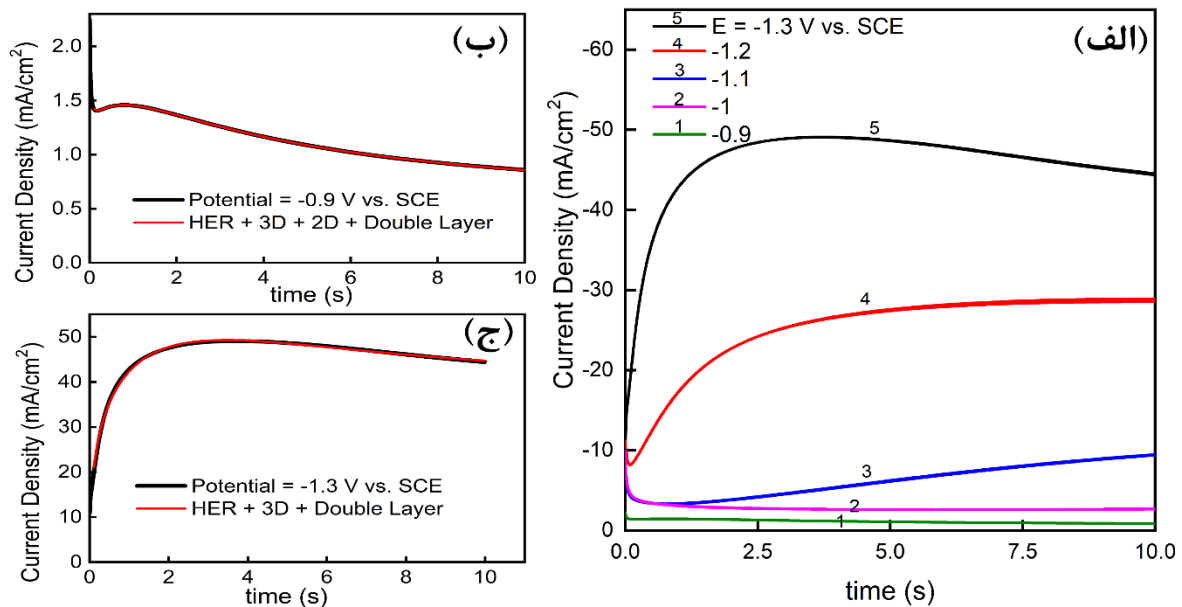
فرآیند	معادله چگالی جریان	مرجع
جوانه‌زنی و رشد دو بعدی	$i_{2Di-li} = k_3 t \exp(-k_4 t^2) ; k_3 = 2k_4 q_{nucl}$	[۱۵]
جوانه‌زنی سه بعدی و رشد نفوذ-کنترل	$i_{3D-ac} = \frac{zfD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-2\sqrt{2}\pi^{3/2}N_0C^{1/2}V_m^{1/2}D \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\}$ $= P_1 t^{-1/2} \left\{ 1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right\}$	[۲۹]
احیای هیدروژن	$i_{PR} = P^* \left(1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right) ; P^* = z_{PR} k_{PR} F \left(\frac{2C V_m}{\pi} \right)^{1/2}$	[۳۰]
جذب و دفع سطحی لانگمویر	$i_{Ads} = k_1 \exp(-k_2 t)$	[۱۵]
شارژ شدن خازن لایه دوگانه	$i_c = \frac{C}{t^\alpha}$	[۱۹]



شکل ۴- منحنی‌های چگالی جریان منطبق شده بر احیای نیکل از محلول‌های: (الف) سولفات، (ب) و (ج) سیتراتی

مطابق شکل ۴ (الف) برای محلول شماره ۳ مکانیزم رسوب-دهی شامل شارژ شدن لایه دوگانه، آزاد شدن هیدروژن و جوانه‌زنی و رشد دوبعدی و سه‌بعدی بوده؛ بنابراین در این محدوده پتانسیل جوانه‌زنی و رشد به صورت ترکیبی از هر دو نوع دوبعدی و سه‌بعدی بوده که با توجه به شکل منحنی‌های جریان گذرای شکل ۳ (الف) می‌توان گفت در ولتاژ اضافی‌های بالا این دو نوع جوانه‌زنی از یکدیگر جدا شده و به صورت دو فرآیند متوالی با پیک‌های مجزا در منحنی‌ها ظاهر شده است. انطباق‌های انجام شده برای حمام سیتراتی نیکل نشان می‌دهد که در ولتاژ اضافی‌های کمتر، مکانیزم جوانه‌زنی و رشد به صورت ترکیبی از هر دو نوع جوانه‌زنی دوبعدی و سه‌بعدی صورت گرفته و با افزایش ولتاژ اضافی مکانیزم جوانه‌زنی و رشد سه‌بعدی لحظه‌ای بر فرآیند حاکم شده است. طبق گزارشات مقالات مختلف، جوانه‌زنی نیکل از حمام‌ها و pH‌های مختلف به صورت‌های متفاوتی صورت گرفته و مکانیزم‌های لحظه‌ای نفوذ کنترل [۳۱] و جوانه‌زنی پیوسته با رشد سه‌بعدی در pH=۳ [۱۴] گزارش شده است. در مجموع می‌توان گفت حضور گونه NiCit^- در

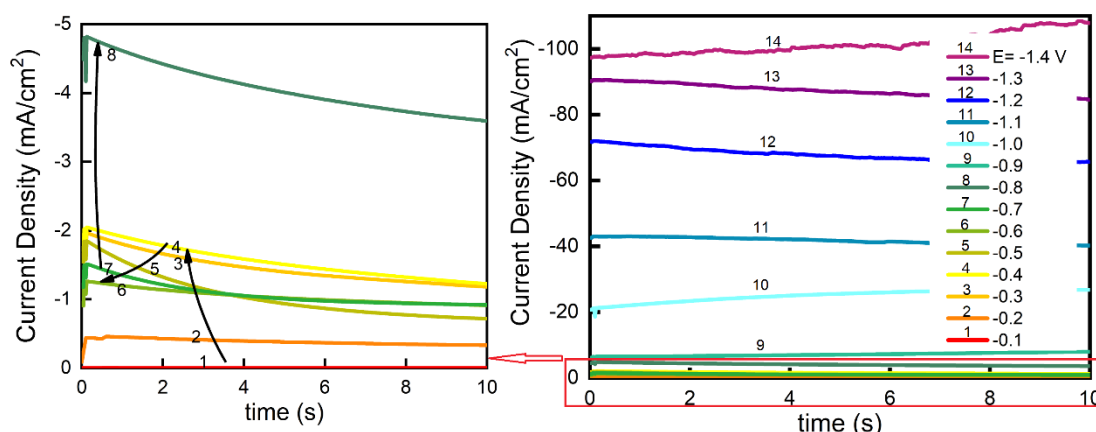
کنار گونه‌های Ni^{2+} در حمام سیتراتی جوانه‌زنی سه‌بعدی را تشویق نموده و باعث افزایش سرعت احیای نیکل شده است. منحنی‌های جریان گذرای حاصل از روش پله پتانسیل برای محلول مس - نیکل سیتراتی (محلول شماره ۵ موجود در جدول ۱)، در شکل ۵ (الف) آمده است. افت اولیه جریان و پیک جوانه‌زنی در این منحنی‌های قابل مشاهده است. در شکل ۵ (ب) نیز منحنی‌های حاصل از انطباق آمده است. نتایج این محلول نیز، مشابه محلول سیتراتی نیکل (محلول شماره ۴) است که می‌توان این نتیجه را به یکسان بوده گونه‌های غالب نیکل (Ni^{2+} و NiCit^-) در این دو حمام نسبت داد. تنها تفاوت منحنی‌های جریان گذرای این دو محلول در پتانسیل تبدیل مکانیزم از حالت ترکیبی به حالت سه‌بعدی است که در محلول حاوی مس، در ولتاژ اضافی کمتری مکانیزم سه‌بعدی حاصل شده است. بنابراین می‌توان گفت، اثر مس در این محلول تشویق جوانه‌زنی سه‌بعدی لحظه‌ای نفوذ کنترل بوده است.



شکل ۵- منحنی‌های جریان گذرای محلول مس-نیکل سیترانی در پتانسیل‌های مختلف و منحنی‌های جریان گذرای منطبق شده بر آن‌ها

که کاتیون‌های مس وارد مرحله نفوذ کنترل شده‌اند، اما این ولتاژ اضافی برای شروع احیای کاتیون‌های نیکل کافی نبوده است، بنابراین در مجموع جریان احیای اندکی مشاهده شده است. از پتانسیل -0.7 V vs. SCE - جریان احیای دوباره افزایش یافته و با افزایش بیشتر ولتاژ اضافی، این سیر صعودی حفظ شده است. افزایش جریان در پتانسیل -0.7 V vs. SCE به علت آغاز احیای کاتیون‌های نیکل موجود در حمام است که با افزایش ولتاژ اضافی یا به عبارتی منفی‌تر شدن پتانسیل، جریان احیای افزایش یافته است، البته با توجه به تداخل این پتانسیل‌ها با پتانسیل‌های آزاد شدن گاز هیدروژن، مقداری از جریان مشاهده شده در منحنی‌های جریان گذرا سهم این فرآیند جانبی می‌شود. شکل نوسان‌دار منحنی‌های جریان گذرا نیز تشکیل و آزاد شدن هیدروژن در سطح کاتد را تایید می‌کند. این نوسانات در پتانسیل‌های منفی‌تر افزایش یافته که نشان‌دهنده آزاد شدن بیشتر گاز هیدروژن در این پتانسیل‌ها است.

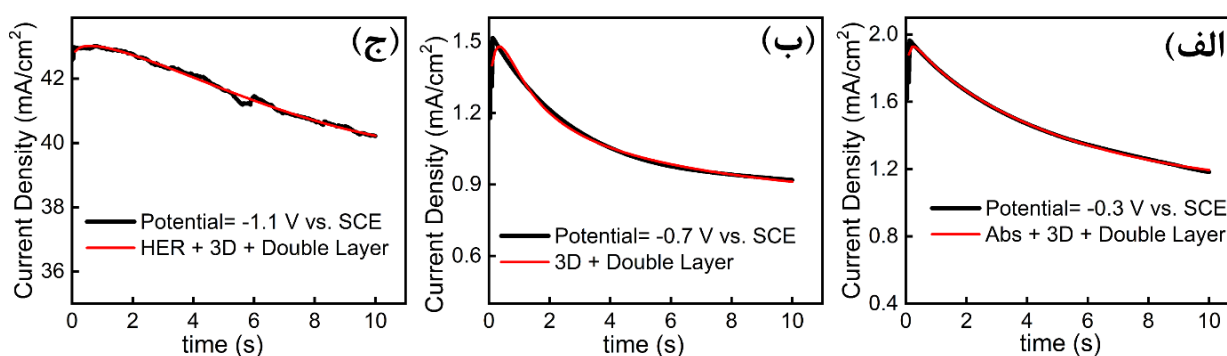
با افزودن فسفرواسید به محلول شماره ۵، حمام نهایی رسوبدهی به دست می‌آید (محلول شماره ۶). منحنی‌های جریان گذرای این محلول در شکل ۶ آمده است. برای مشاهده بهتر روند تغییر جریان برای ولتاژ اضافی‌های کم‌تر، بزرگنمایی منحنی‌های جریان گذرا در پله پتانسیل‌های -0.1 تا -0.8 V صورت گرفته است. در پتانسیل -0.1 V که نیرو محرکه‌ی احیایی اندک است، جریان تقریباً صفر بوده و احیای کاتیون‌ها صورت نگرفته است. با افزایش پتانسیل به -0.2 V - جریان احیای افزایش یافته و با توجه به نتایج بخش ولتامتری چرخه‌ای گزارش شده [۸] می‌توان دریافت که این جریان ناشی از احیای کاتیون‌های مس موجود در حمام است. با منفی‌تر شدن پتانسیل تا پتانسیل -0.4 V - جریان احیایی افزایش یافته است که نشان‌دهنده‌ی تامین شدن بیشتر نیرو محرکه‌ی احیای کاتیون‌های مس است. اما از پتانسیل‌های -0.5 V تا -0.6 V - جریان دوباره کاهش یافته که با توجه به منحنی‌های ولتامتری حمام نهایی [۸] می‌توان دریافت در این محدوده‌ی پتانسیل، ولتاژ اضافی به اندازه‌ی زیاد بوده است



شکل ۶- منحنی‌های جریان گذرای حمام نهایی در پتانسیل‌های مختلف

- مس سیتراپی، ناشی از افزودن فسفر و اسید است که باعث تشویق جوانه‌زنی سه‌بعدی لحظه‌ای شده است و حتی در ولتاژ اضافی‌های کمتر برای مس و نیکل نیز جوانه‌زنی سه‌بعدی حاکم شده است.

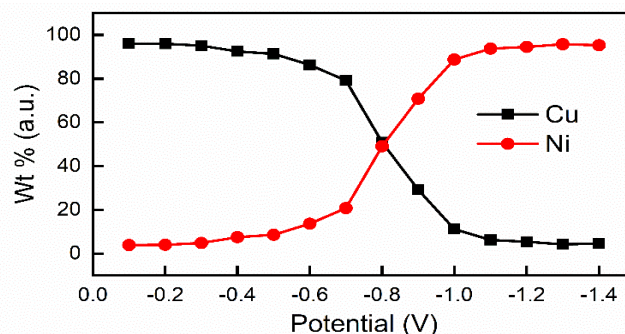
در شکل ۷ جریان‌های گذرای منطبق بر چگالی جریان احیای مس و نیکل از حمام نهایی آمده است. در تمام پتانسیل‌ها بهترین انطباق حاصل شده برای هر دو گونه‌ی مس و نیکل، جوانه‌زنی و رشد سه‌بعدی لحظه‌ای بوده است. تفاوت‌های حاصل شده در انطباق‌های این محلول نسبت به محلول نیکل



شکل ۷- منحنی‌های جریان گذرای منطبق شده بر رابطه جریان‌های جزئی برای حمام نهایی

کاتیون‌های مس به محدوده نفوذ کنترل است؛ به این صورت که با توجه به غلظت پایین مس در حمام، در پتانسیل‌های منفی‌تر سطح بلافاصله از کاتیون‌های مس تهی شده و ادامه احیای مس نیازمند نفوذ کاتیون‌های مس از محلول به سمت سطح کاتد است، در حالیکه غلظت کاتیون‌های نیکل در حمام زیاد بوده و با تامین نیرو محرکه به سرعت در سطح احیا می‌شود، در نتیجه درصد نیکل در رسوبات افزایش یافته و درصد مس کاهش می‌یابد.

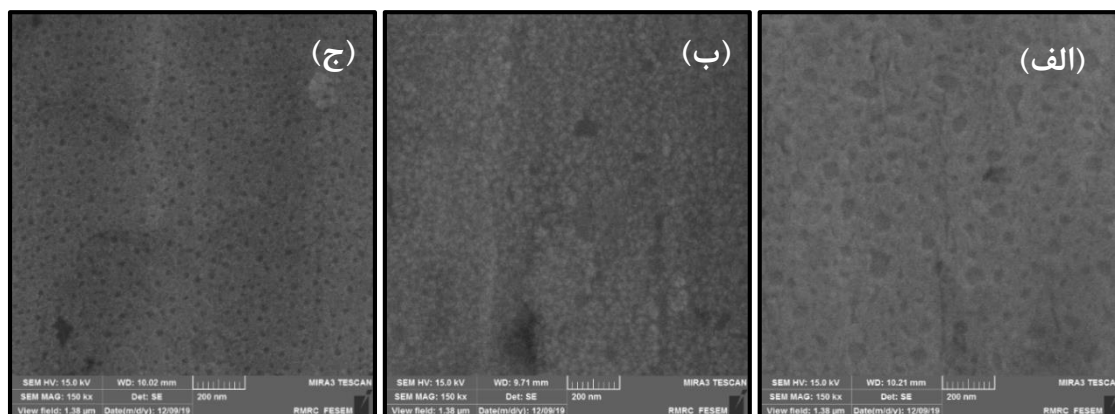
در شکل ۸ نتایج آنالیز AAS در محدوده پتانسیل ۰/۱V تا ۰/۴V و روند تغییر ترکیب شیمیایی با پتانسیل نشان داده شده است. در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۰/۸V رسوبات تشکیل شده غنی از مس بوده که علت آن کافی نبودن نیرو محرکه برای احیای نیکل است. در پتانسیل‌های کاتدی‌تر از ۰/۸V که در واقع محدوده‌ی احیای نیکل است، درصد نیکل در رسوبات به تدریج زیاد شده و درصد مس کم می‌شود که علت آن فراهم شدن نیرو محرکه احیای نیکل و وارد شدن



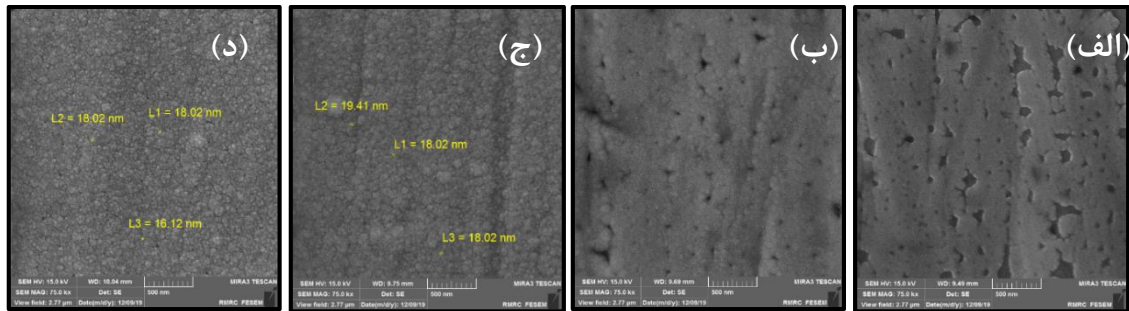
شکل ۸- منحنی تغییر درصد وزنی نیکل و مس رسوبات تهیه شده بر روی پلاتین بر حسب پتانسیل با استفاده از روش AAS

آماده‌سازی زیرلایه نبوده، بلکه به زیاد بودن پتانسیل اعمالی بستگی دارد. در مورد نیکل، رسوبات حاصل شده در تمام پتانسیل‌ها به صورت کروی و با اندازه یکسان هستند که مکانیزم جوانه‌زنی و رشد لحظه‌ای به‌دست آمده توسط مطالعات پله پتانسیل را تایید می‌کند. در پتانسیل -0.9 سطح کامل توسط جوانه‌ها پوشانده نشده، در پتانسیل -1.0 سطح بیشتری پوشانده شده، اما در محلی که جوانه‌ها به یکدیگر رسیده‌اند، هم‌چنان حفره‌هایی قابل مشاهده است. با افزایش ولتاژ اضافی (منفی‌تر شدن پتانسیل)، اندازه رسوبات کاهش یافته، سطح زیرلایه به صورت کامل توسط رسوبات پوشیده شده و در پتانسیل -1.17 چگال‌ترین پوشش حاصل شده، بدین صورت که اندازه دانه‌ها یکسان بوده و تخلخلی بین آن‌ها مشاهده نمی‌شود. با افزایش بیش‌تر ولتاژ اضافی (متعاقباً جریان اعمالی)، تخلخل‌های ریزی در رسوبات ظاهر شده است [۳۲].

برای بررسی مورفولوژی رسوبات حاصل از حمام نهایی، رسوبدهی در پتانسیل‌های -0.97 تا -1.2 (پتانسیل‌های احیای نیکل) به مدت 50 s و -0.27 ، -0.3 و -0.4 (پتانسیل‌های احیای مس) به مدت 80 s انجام شد. در شکل‌های ۹ و ۱۰ تصاویر FE-SEM سطح رسوبات حاصل آمده است. در پتانسیل -0.27 با توجه به کم بودن جریان‌های احیایی، در مدت زمان رسوبدهی، پوشش‌دهی سطح به صورت کامل انجام نشده است. در پتانسیل -0.37 جوانه‌های کروی تک‌اندازه تشکیل شده که ریزدانه‌ترین و کم‌تخلخل‌ترین ساختار را دارد. در این رسوبات، قسمت‌هایی که رسوب تشکیل نشده، به صورت چند ناحیه پراکنده است که نشان‌دهنده‌ی آینده‌ای نشدن کامل زیرلایه در مرحله آماده‌سازی سطح بوده است. در پتانسیل -0.47 با وجود حاصل شدن سطح یکنواخت‌تر، تخلخل‌ها در تمام قسمت‌ها به طور یکنواخت ایجاد شده که نشان می‌دهد از



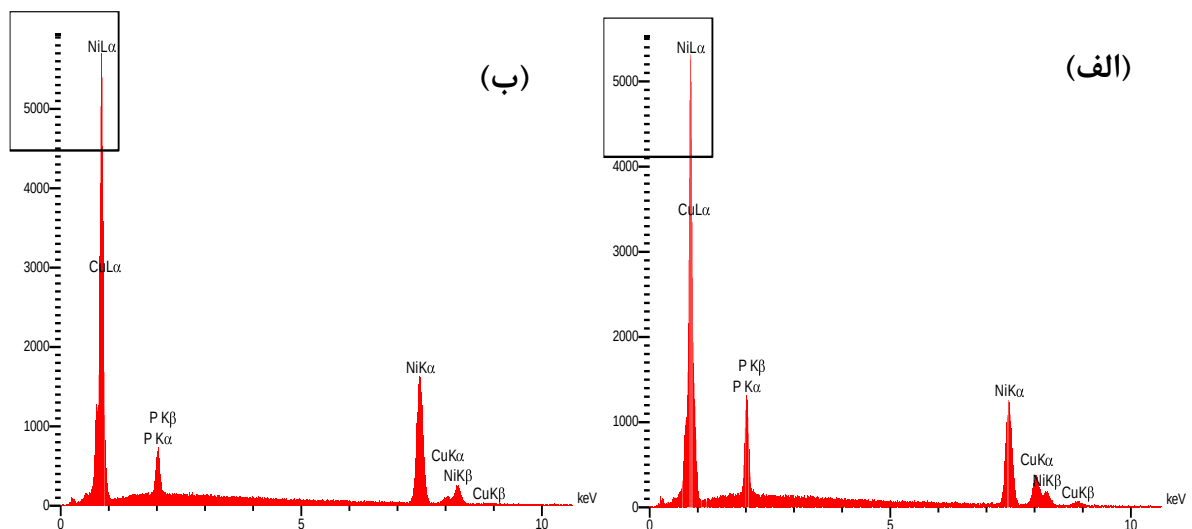
شکل ۹- تصاویر FESEM رسوبات مس تهیه شده در پتانسیل (الف) -0.27 ، (ب) -0.3 و (ج) -0.4 V vs. SCE از حمام نهایی



شکل ۱۰- تصاویر FESEM رسوبات غنی از نیکل تهیه شده در پتانسیل (الف) ۰/۹-، (ب) ۱/۰-، (ج) ۱/۱- و (د) ۱/۲- V vs SCE

نیکل و نیز درصد فسفر این رسوبات از نمونه‌های مربوط به شکل ۱۰ آنالیز EDX نیز صورت گرفت. این نمودارها در شکل ۱۱ آمده است.

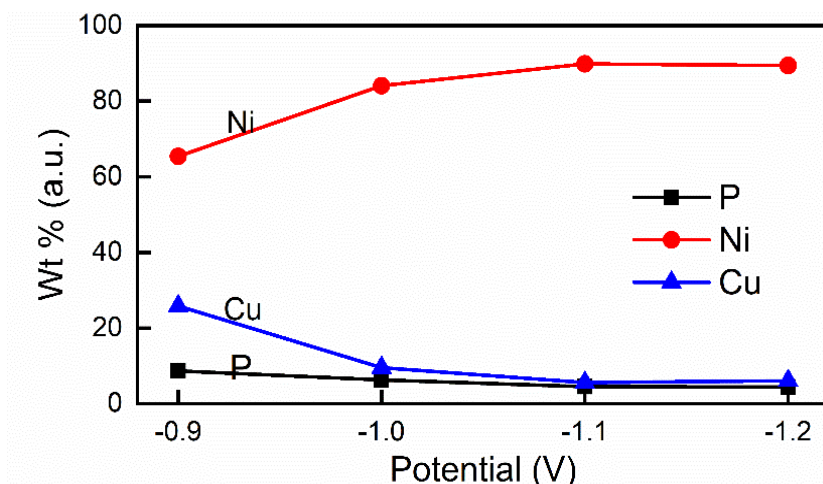
با توجه به خواص مورد انتظار از پوشش‌های چندلایه، برای هر کاربرد خاصی، محدوده‌ی عناصر موجود در تک‌لایه‌های پوشش چندلایه دارای اهمیت خاصی است [۳۳ و ۳۴]. برای بررسی میزان مس احیا شده در محدوده‌ی پتانسیل‌های احیای



شکل ۱۱- نمودار آنالیز فازی EDX رسوبات تشکیل شده در پتانسیل‌های: (الف) ۰/۹-، (ب) ۱/۲- V

همزمان با نیکل احیا شده است [۳۵]، اما لایه‌ها همواره غنی از مس باقی مانده است؛ ۳ با افزایش ولتاژ اضافی درصد نیکل افزایش و درصد فسفر و مس کاهش یافته و نسبت درصد وزنی مس به نیکل حاصل شده در این بخش با نتایج آنالیز AAS سازگار است.

برای نمایش بهتر نتایج آنالیز EDX، جمع‌بندی نتایج حاصل از نمودارهای شکل ۱۱ در شکل ۱۲ رسم شده است. با توجه به این نمودارها می‌توان دریافت: (۱) هم‌نشینی فسفر با نیکل در تمام پتانسیل‌ها اتفاق افتاده که با افزایش ولتاژ اضافی مقدار آن کم‌تر شده است؛ (۲) در تمام پتانسیل‌ها مقداری مس نیز



شکل ۱۲- نمودار درصد وزنی نیکل، مس و فسفر بر حسب پتانسیل رسوبدهی بر اساس آنالیز EDX

نتیجه گیری

در این پژوهش مکانیزم رسوبدهی الکتروشیمیایی پوشش چندلایه مس/نیکل - فسفر از روش تک - حمام با استفاده از روش کروماتوآمپرومتری بدست آمد. در این راستا اثر تک تک اجزای حمام مورد بررسی قرار گرفته و منحنی های جریان گذرای آنها با مدل های جوانه زنی دوبعدی و سه بعدی انطباق داده شد. نتایج حاصل از این انطباق ها نشان داد: (۱) مکانیزم جوانه زنی و رشد مس از حمام سولفاتی سه بعدی لحظه ای و از حمام سیتراتی مابین لحظه ای و پیش رونده بود که با افزایش ولتاژ اضافه به حالت لحظه ای نزدیک تر شد؛ (۲) احیای نیکل از حمام سولفاتی به صورت ترکیبی از جوانه زنی دوبعدی و سه بعدی بود که با افزودن سیرات سدیم جوانه زنی سه بعدی حاکم شد؛ (۳) در حمام سیتراتی حاوی هر دو عنصر مس و نیکل، مس دارای اثر تشویقی بر احیای نیکل بوده است؛ (۴) در حمام نهایی مکانیزم احیا در تمام پتانسیل ها سه بعدی لحظه ای نفوذ - کنترل بود که نشان دهنده اثر تشویقی مس و فسفر و اسید بر جوانه زنی سه بعدی لایه های غنی از نیکل است. از طرفی نتایج آزمون های AAS و EDX نشان داد که در پتانسیل های منفی تر از -۰/۸۷V امکان رسوبدهی لایه های غنی از نیکل فراهم بوده و هم نشینی فسفر با نیکل به مقدار ۹-۴ درصد وزنی رخ می دهد. در انتها مورفولوژی تک لایه های غنی از مس و غنی از نیکل توسط آنالیز FE-SEM بررسی شد که نتایج، تشکیل رسوبات هم اندازه و کروی شکل را نشان داده و صحت مکانیزم به دست آمده توسط روش کروماتوآمپرومتری را تایید نمود. در پتانسیل های به ترتیب -۰/۳۷V و -۱/۱V ریزدانه ترین، کم تخلخل ترین و یکنواخت ترین مورفولوژی برای رسوبات مس و نیکل بدست آمد.

مراجع

- [1] L. H. Bennett, D. S. Lashmore, M. P. Dariel, M. J. Kaufman, M. Rubinstein, and P. Lubitz, Magnetic properties of electrodeposited copper-nickel, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 67, 1987, pp. 239-245.
- [2] D.M.A. NabiRahni, P.T.Tang and P. Leisner, The electrolytic plating of compositionally modulated alloys and laminated metal nano-structures based on an automated computer-controlled dual-bath system, Nanotechnology, vol. 7, no. 2, 1996, pp. 134-143.
- [3] D.R. Gabe and W.A. Green, The mathematical modelling of CMA multilayered coatings, Surf. Coatings Technol., vol. 105, no. 3, 1998, pp. 195-201.
- [4] T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, D. P. Amalnerkar, and H. Minoura, Electrodeposition of Cu/Ni-P multilayers by a single bath technique, Thin Solid Films, vol. 397, no. 1-2, 2001, pp. 83-89.
- [5]

- [6] S. Mohan, R. Venkatachalam and K. Srividhya Studies on pulse plating of nickel with and without additives, bulletin of electrochemistry, vol. 15, 1999, pp. 257-261.
- [7] D. Landolt, Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition, Electrochim. Acta, vol. 39, no. 8-9, 1994, pp. 1075-1090.
- [8] G. L. Zhao, Y. Zou, Y. L. Hao, and Z. D. Zou, Corrosion resistance of electroless Ni-P/Cu/Ni-P multilayer coatings, Arch. Metall. Mater., vol. 60, no. 2A, 2015, pp. 1003-1008.
- [9] A. Hassanpouryouzband, M. Ghorbani, A. Dolati, K. Ahmadi, Poursadeghchelakdani, Investigation of Electrodeposition Mechanism of Copper / Nickel-Phosphorous Multilayer Coatings Using Cyclic Voltammetry and Speciation Diagram, 22th National Conference on Surface Engineering & 6th Conference on Laser Material Processing, 2022.
- [10] D. R. Crow and Principal, Principles and Applications of Electrochemistry. springer, 1974.
- [10] I. Petersson and E. Ahlberg, Kinetics of the electrodeposition of Pb-Sn alloys: Part II. At polycrystalline gold electrodes, J. Electroanal. Chem., vol. 485, 2000, pp. 178-187.
- [11] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Fundamentals and Fundamentals and Applications, vol. 8, no. c. 2015.
- [12] M. Rezaei, M. Ghorbani, and A. Dolati, Electrochemical investigation of electrodeposited Fe-Pd alloy thin films, Electrochim. Acta, vol. 56, no. 1, 2010, pp. 483-490.
- [13] A. Martínez-Ruiz, M. Palomar-Pardavé, and N. Batina, Overpotential deposition of copper on an iodine-modified Au(1 1 1) electrode, Electrochim. Acta, vol. 53, no. 5, 2008, pp. 2115-2120.
- [14] L. P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, and L. D'Urzo, A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition, Int. J. Electrochem. Sci., vol. 3, no. 4, 2008, pp. 356-408.
- [15] M. Rezaei, S. H. Tabaian, and D. F. Haghsheenas, Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite, Electrochim. Acta, vol. 59, 2012, pp. 360-366.
- [16] A. Afshar, A. G. Dolati, and M. Ghorbani, Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions, Mater. Chem. Phys., vol. 77, no. 2, 2003, pp. 352-358.
- [17] A. Milchev and T. Zapryanova, Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations-Part II, Electrochim. Acta, vol. 51, no. 23, 2006, pp. 4916-4921.
- [18] J. C. Ballesteros, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, and G. Trejo, Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000, Electrochim. Acta, vol. 52, no. 11, 2007, pp. 3686-3696.
- [19] M. Holzle, U. Retter, and D. Kolb, The Kinetics of Structural-Changes in Cu Adlayers on Au (111), J. Electroanal. Chem., vol. 371, no. 1-2, 1994, pp. 101-109.
- [20] L. Komsiyiska and G. Staikov, Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO₄ solution containing [AuCl₄]⁻, Electrochim. Acta, vol. 54, no. 2, 2008, pp. 168-172.
- [21] A. Radisic, P. M. Vereecken, J. B. Hannon, P. C. Searson, and F. M. Ross, Quantifying electrochemical nucleation and growth of nanoscale clusters using real-time kinetic data, Nano Lett., vol. 6, no. 2, 2006, pp. 238-242.
- [22] B. Scharifker and G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, Electrochim. Acta, vol. 28, no. 7, 1983, pp. 879-889.
- [23] J. Q. Ni, K. Q. Han, M. H. Yu, and C. Y. Zhang, Effect of sodium citrate on electrochemical behaviour of copper in acid bath, Mater. Sci. Forum, vol. 913, no. Cv, 2018, pp. 445-450.
- [24] D. Grujicic and B. Pesic, Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, Electrochim. Acta, vol. 47, 2002, pp. 2901-2912.
- [25] L. Bonou and Marielle Eyraud and J-P. Crousier, Nucleation and growth of copper on glassy carbon and steel, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 24, 1994, pp. 906-910.
- [26] J. Lei and J. G. Yang, Electrochemical mechanism of tin membrane electro-deposition in chloride solutions, J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 92, no. 4, 2017, pp. 861-867.
- [27] F. Kesri, A. M. Affoune, and I. Djaghout, Effects of thiourea on the kinetics and electrochemical nucleation of tin electrodeposition from stannous chloride bath in acidic medium, J. Serbian Chem. Soc., vol. 84, no. 1, 2019, pp. 41-53,
- [28] A. Gupta and C. Srivastava, Nucleation and growth mechanism of tin electrodeposition on graphene oxide: A kinetic, thermodynamic and microscopic study, J. Electroanal. Chem., vol. 861, 2020.
- [29] B. R. Scharifker and J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I Three-Dimensional Nucleation and Nucleation Rates per Site, J. Electroanal. Chem., vol. 177, 1984, pp. 13-23.
- [30] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-Romo, Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition, Electrochim. Acta, vol. 50, no. 24, 2005, pp. 4736-4745.

- [31] S. M. Janjan, F. Nasirpour, and M. G. Hosseini, Electrodeposition Mechanism of Nickel Films on Polycrystalline Copper from Dilute Simple Sulphate Solutions 1, Russian Journal of Electrochemistry, vol. 47, no. 7, 2011, pp. 839–844.
- [32] L. Mattarozzi et al., Electrodeposition of Cu-Ni alloy electrodes with bimodal porosity and their use for nitrate reduction, ECS Electrochem. Lett., vol. 2, no. 11, 2013, pp. 58–60.
- [33] J. Celis, K. Van Acker, K. Callewaert, and P. Van Houtte, Residual Stress Measurements in Electrolytic Copper-Nickel Compositionally Modulated Multilayers, j. Electrochem. Soc. vol. 142, no. I, 1995.
- [34] R. Taheri, Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings Permission to Use, Ph.D. thesis, University of Saskatchewan, the Department of Mechanical Engineering, 2003.
- [35] T. Mahalingam et al., Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films, Mater. Charact., vol. 58, no. 8-9 SPEC. ISS., 2007, pp. 800–8

