

Elektrokémiai fémleválasztás

Kristálytani alapok

A kristályos állapot szerepe a fémleválásban

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 1
Péter László, MTA SZFKI

Kristályok

Kristály: olyan szilárd test, amelyben az elemi alkotók egy térrács szerint definiált periodikus rendben helyezkednek el.

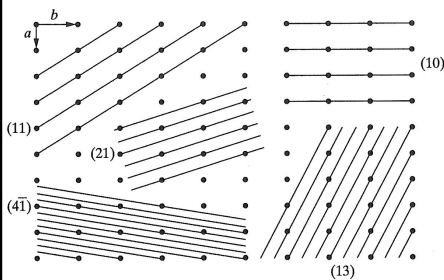
Periodicitás fémeknél:

- hatszöges rács (hexagonális rács; hexagonal close-packed, hcp)
- lapcentrált köbös rács (face centered cubic, fcc)
- tércentrált köbös rács (body centered cubic, bcc)
- egyszerű köbös rács (csak Po)

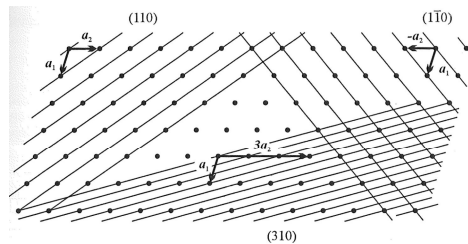
Elemi cella: a kristály olyan alapegysége, amelynek sokszori felhasználásával és szabályos periodicitás alkalmazásával az egész kristály létrehozható. (Egyféle kristály többféle elemi cella felhasználásával is kirakható.)

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 2
Péter László, MTA SZFKI

Kristályok metszetei, kristálysíkok, Miller-index



Derékszögű rács
Bázisvektorok: a , b



Ferdészögű rács
Bázisvektorok: a_1 , a_2

5.10. ábra. A Bravais-rács rácspontjaira illeszkedő síkok a (hkl) Miller-indexek különböző megválasztása esetén

Miller index:

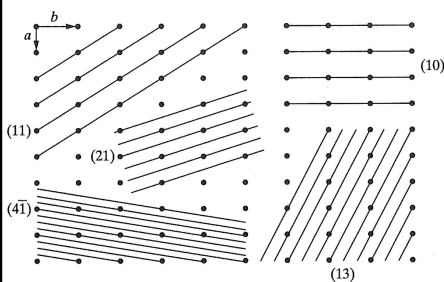
Tekintsük a kristály egy síkját, amely a koordináta-tengelyeket a rácsállandó egész számú többszörösénél metszi (p , q , r).

Vegyük a rácsállandó egységében mért metszési koordináták reciprok értékét ($1/p$, $1/q$, $1/r$).

Vegyük azt az egész számokból álló számhármast (h , k , l), amelynek arányai megegyeznek a reciprok értékek arányaival, és értékük a lehető a legkisebb.

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 3
Péter László, MTA SZFKI

Néhány általános elv a kristálylapokkal kapcsolatban



Minél kisebbek a Miller-indexet alkotó számok, annál nagyobb az azonos helyzetű rácssíkok közötti távolság és annál nagyobb az atomok sűrűsége a rácssík mentén.

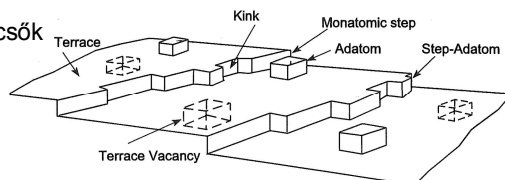
Fordítva is: minél nagyobb a Miller-index, annál ritkábbak az atomok a rácssík mentén.

B. D. Cullity and S. R. Stock,
Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition
Prentice Hall, 2001.

Igen nagy Miller-indexű rácssíkok: rendszerint nem használjuk őket, különösen valós kristályok felületének jellemzésekor.

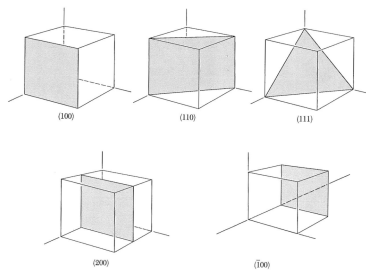
Helyettük:

kis Miller-indexű síkok + teraszlépcsők



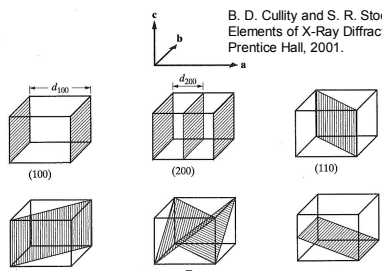
Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 4
Péter László, MTA SZFKI

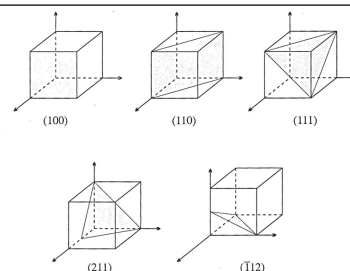
Háromdimenziós kristályok: köbös kristályok metszetei



Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th ed. Wiley and Sons, 1986.

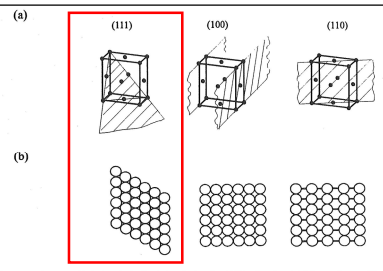
B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition Prentice Hall, 2001.





5.11. ábra. A köbös rács néhány jellegzetes atomi síkja a Miller-indexével

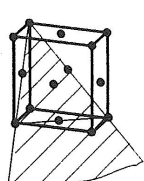
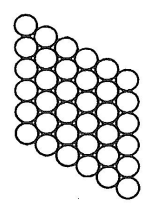
2.2.1. ábra. Egy lapcentrált köbös kristály (pl. Pt) elemi cellájának rajza (a) három fontosabb metszet és (b) a megfelelő egykristálylapok felépítésének bemutatásával



Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 5
Péter László, MTA SZFKI

Lapcentrált köbös kristály, 111 metszet: hatszöges illeszkedés!

(111)

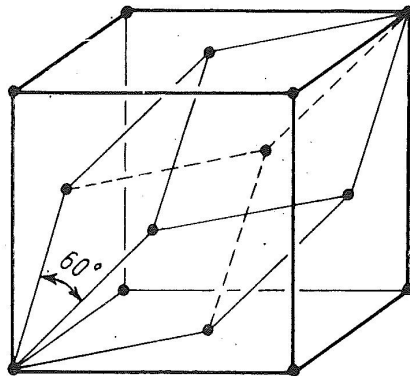
A lapcentrált köbös kristály (111) Miller-indexű rácssíkján belül az atomi elrendeződés hatszöges rendet követ: egyetlen rácssíkból nem lehet megítélni, hogy milyen kristályról van szó!
12-es koordináció mind az fcc, mind a hcp rácsban.

A hatszöges elrendeződésnek később jelentősége lesz: fcc-hcp átmenet és kristályok illeszkedése polikristályos anyagokban.

Köbös kristályok Miller-indexeihez lásd például:
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/lattice_index.php

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 6
Péter László, MTA SZFKI

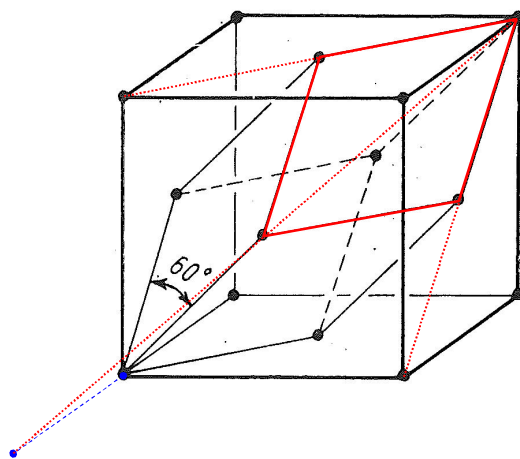
Lapcentrált köbös kristály, romboéderes elemi cella



A primitív cella kiválasztása általában többféle módon is lehetséges.

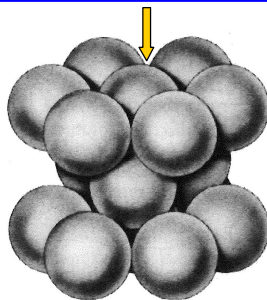
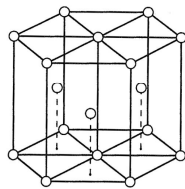
Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 7
Péter László, MTA SZFKI

Lapcentrált köbös kristály, romboéderes elemi cella



Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 8
Péter László, MTA SZFKI

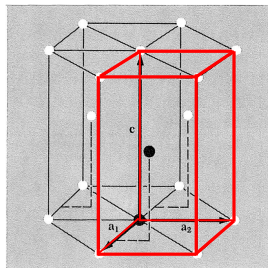
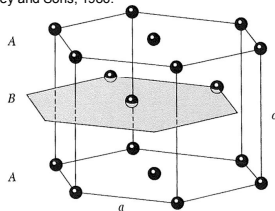
Hexagonális kristályok



A középen ábrázolt rácssíkot a felső sík fölé helyezve látszik pontosan a felső sík középső atomjának 12-es koordinációja.

B. D. Cullity and S. R. Stock,
Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition
Prentice Hall, 2001.

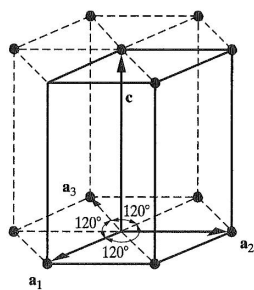
Ch. Kittel,
Introduction to Solid State Physics, 6th ed.
Wiley and Sons, 1986.



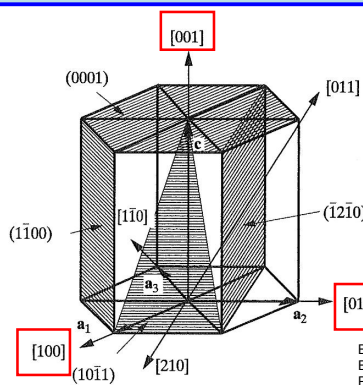
A hatszögös rács rombuszos hasáb alakú elemi cellából is felépíthető, amely nem centrális pozícióban is tartalmaz egy atomot a hasáb belsejében. Ez az elemi cella nem tükrözi igazán az atomok helyzetének szimmetriáját.

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 9
Péter László, MTA SZFKI

Hexagonális kristályok: a Miller-index megadása



(a)



(b)

B. D. Cullity and S. R. Stock,
Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition
Prentice Hall, 2001.

Hexagonális kristályoknál gyakori 3 helyett 4 index megadása, de abból csak 3 lehet független!

Négyjegyű Miller-index hexagonális kristályra: $(hkil)$

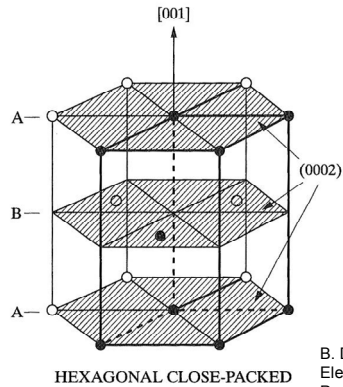
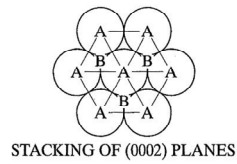
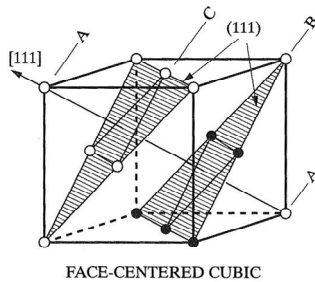
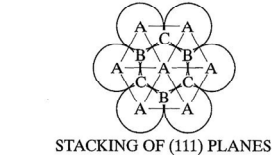
De: $h + k = -i$

Az a_3 bázisvektor nem független.

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 10
Péter László, MTA SZFKI

Hatszöges rácssíkok hexagonális és lapcentrált köbös kristályokban

Lapcentrált köbös rács:
háromféle rácssík szabályos
ismétlődése az $[111]$ irány
mentén



Hatszöges rács:
kétféle rácssík szabályos
ismétlődése az $[111]$ irány
mentén

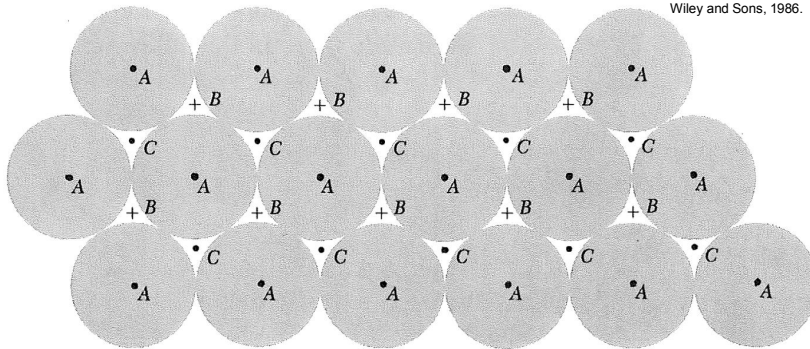
B. D. Cullity and S. R. Stock,
Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition
Prentice Hall, 2001.

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 11
Péter László, MTA SZFKI

Hatszöges rácssíkok hexagonális és lapcentrált köbös kristályokban

Ábrázolás az $[111]$ irányból nézve:

Ch. Kittel,
Introduction to Solid State Physics, 6th ed.
Wiley and Sons, 1986.



Jelentőség fémek elektrokémiai leválasztásánál:

Az elektrokémiai leválasztás nemegyensúlyi megmunkálási technika, és az atomi elrendeződések emiatt sokszor bizonyos mértékig véletlenszerűek. Ahol megvan rá a lehetőség, metastabil hcp és fcc kristályok is keletkezhetnek.

Példa: Co Stabil módosulat: hcp (szobahőmérsékleten), fcc (422 °C felett)
elenyésző különbség az atomi távolságokban és minimális különbség az első koordinációs szférában

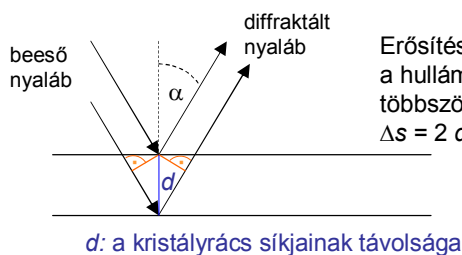
Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 12
Péter László, MTA SZFKI

Alapvető szerkezetvizsgálati módszerek

Diffrakciós eljárások:

Eltérítésen alapuló módszerek, ahol a beeső nyalábra (röntgensugárzás, elektronsugár vagy neutronnyaláb) nézve a kristálysíkok mint kis hatásfokú „tükrök” működnek.

Szóráselmélet: Együtt tárgyalja az eltérítés irányát és az eltérített nyaláb intenzitását. Ismert szerkezetekre alapuló szerkezet azonosítás során elegendő a kevésbé igényes eredeti Bragg-féle közelítésre hagyatkozni:



Erősítés esetén az útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse:

$$\Delta s = 2 d \sin \alpha = k \lambda$$

Amit mér: beesési merőleges irányában vett rácssík-távolságok.

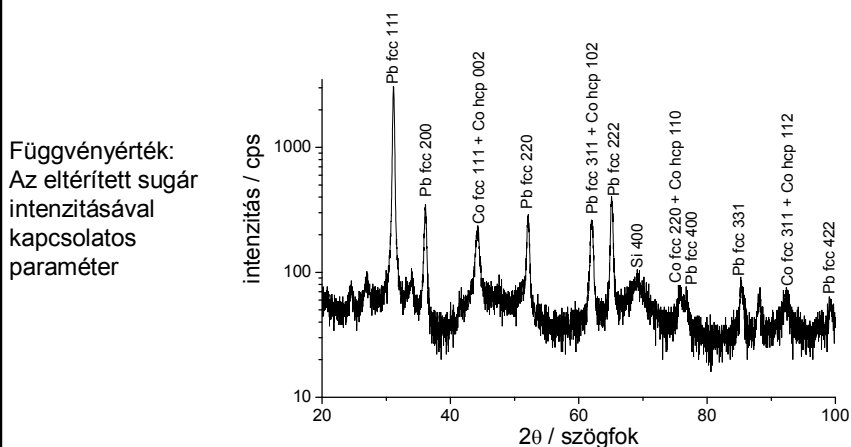
Pordiffrakciós elrendezés:

A minta fix helyzetben, a sugárforrás és a detektor goniométeren.

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 13
Péter László, MTA SZFKI

Diffraktogramok

Pordiffrakciós elrendezésben mért adatok Co-Pb ötvözetre:



Függvényérték:
Az eltérített sugár
intenzitásával
kapcsolatos
paraméter

Független változó: eltérítési szöggel kapcsolatos paraméter

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 14
Péter László, MTA SZFKI

Valós (nem ideális) kristályos anyagok

Textúra

Általánosan (nemcsak elektrokémiában): Az a jelenség, hogy valós anyagokban (nem ideális egykristályokban) az anyagot alkotó kristályoknak lehet jellemző orientációjuk. Gyakori jelenség: minden irányított (anizotrop) megmunkálási eljárásnál felléphet (pl. hengerlés, elektrokémiai leválasztás stb.)

A textúra nehezen ragadható meg kvantitatív módon. Egy példa relatív textúraindex számolására:

$$RTC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_{hkl} I(hkl) / \sum_{hkl} I_0(hkl)}$$

A számolási mód egyértelműen a pordiffrakciós eljáráshoz kötődő számolási módszert ad. Ugyanakkor még e módszeren belül sem általános érvényű, mivel a kiszámolt paraméter függ a figyelembe vett diffrakciós csúcsok számától.

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 15
Péter László, MTA SZFKI

Valós (nem ideális) kristályos anyagok

Kristályhibák

Vakancia: egy atom hiánya a szabályos kristályos rendből

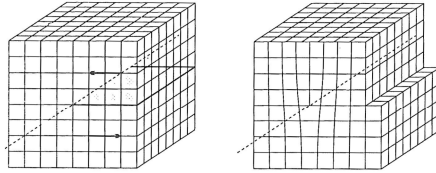
Helyettesítő atom által okozott rácshiba: a rács a helyettesítő atom eltérő atomi térfogata miatt torzul

Diszlokáció: nem pontszerű, hanem a rácssíkok illeszkedését befolyásoló hiba

Egyéb jellegzetességek: szemcsehatárok (lehet kisszögű vagy nagyszögű)

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 16
Péter László, MTA SZFKI

Diszlokációk

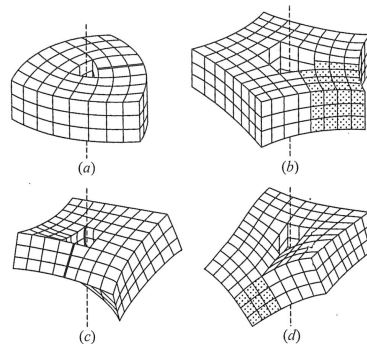


9.6. ábra. Éldislokáció kialakulása a kristály egy részének elmozdításával egy vágás mer tén. A nyíl mutatja a vágás utáni elmozdítás irányát

Éldislokáció

Sólyom Jenő
A modern szilárdtestfizika alapjai 1.
ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2002.

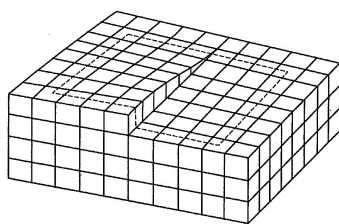
Ékdiszlokáció



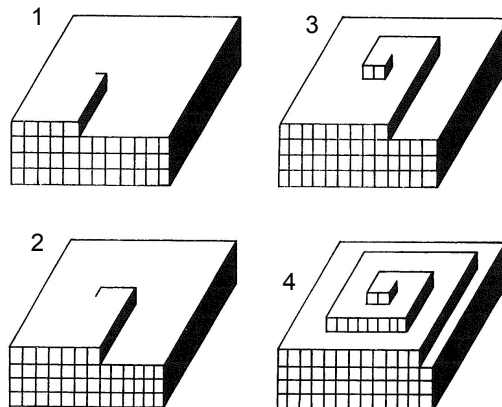
Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 17
Péter László, MTA SZFKI

Diszlokációk

Csavardiszlokáció



A csavardiszlokáció a kristály növekedésének jellegzetes kezdőpontja minden kristálynövesztési eljárásban.

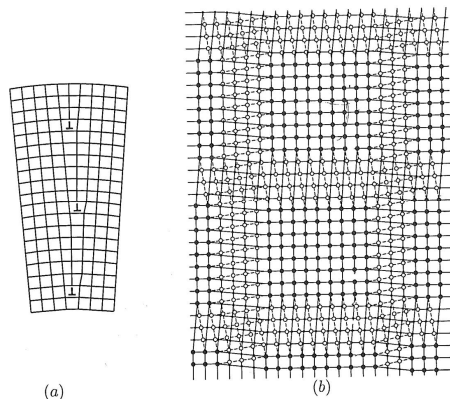


A csavardiszlokáció menti növekedés a kristály orientációján nem változtat, de közben új kristálylapok megjelenését eredményezi.

A csavardiszlokáció menti növekedés megőrzi a növekedés gócpontját.

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 18
Péter László, MTA SZFKI

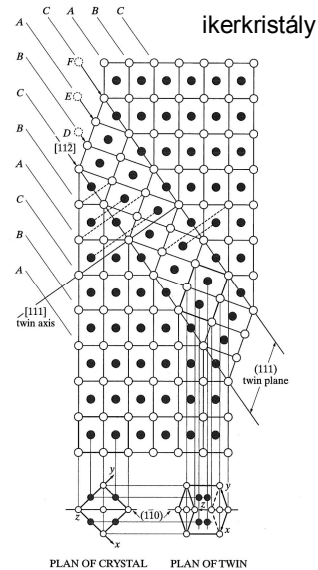
Kristályok illeszkedése polikristályos anyagban



kisszögű szemcsehatár

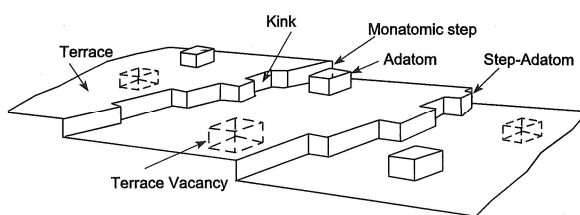
rácssík elcsúszás

B. D. Cullity and S. R. Stock,
Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition
Prentice Hall, 2001.



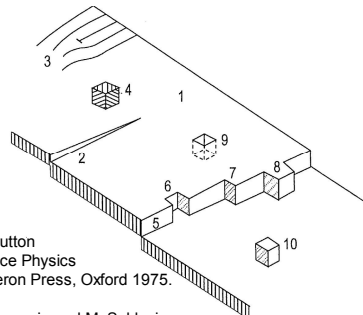
Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 19
Péter László, MTA SZFKI

Egykristály felület tipikus ábrázolása és jellegzetes elemei

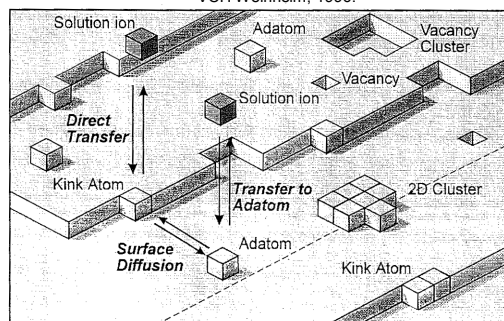


G. A. Somorjai
Introduction to Surface Chemistry and Catalysis
Wiley, New York, 1994.
és
M. Paunovic and M. Schlesinger
Fundamentals of Electrochemical Deposition
John Wiley and Sons, 1998.

E. Budevski, G. Saikov, W. J. Lorenz
Electrochemical Phase Formation and Growth
VCH Weinheim, 1996.

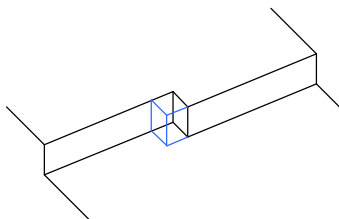


M. Prutton
Surface Physics
Calderon Press, Oxford 1975.
és
M. Paunovic and M. Schlesinger
Fundamentals of Electrochemical Deposition
John Wiley and Sons, 1998.



Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 20
Péter László, MTA SZFKI

Növekedés jellegzetes pontjai egykristály felületen



„Félkristály-pozíció”: a tér 3 irányából a kristály, másik 3 irányból a közeg veszi körbe.

„Önreprodukáló” felületi elem (hasonló volt a jellegzetes növekedési elem a csavardiszlokációnál is)

Energetikailag: a felületi energia nem változik.

Látszólagos kép a növekedés / oldódás során:
a teraszlépcső kiszögellésének előrehaladása a teraszlépcső mentén
(a felületi atomok „mozgása” csak látszólagos!)

Cu oldódásáról készült STM sorozatfelvételhez lásd:

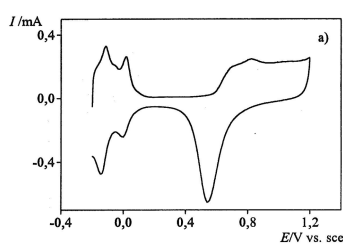
<http://www.atomic-movies.uni-kiel.de/images/Cu-dissolution.mp4>

Itt megfigyelhető a teraszlépcsők menti változás.

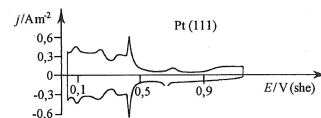
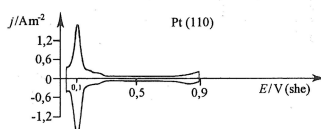
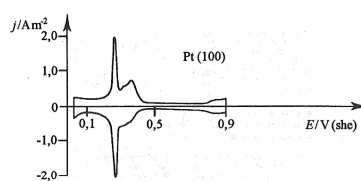
Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 21
Péter László, MTA SZFKI

Kristályorientáció hatása elektrokémiai jelenségekre

Nemesfém elektródok (nem egyensúlyi rendszerek)



Platina



2.2.2. ábra. Platinaegykristályokra 1 mol dm⁻³ kénsavoldatban kapott ciklikus voltammogramok; polarizációssebesség: 1 V s⁻¹. (S.G. SUN, J. CLAVILIER, 1980–1981.)

Elektrokémiai fémleválasztás – Kristálytani alapok - 22
Péter László, MTA SZFKI