

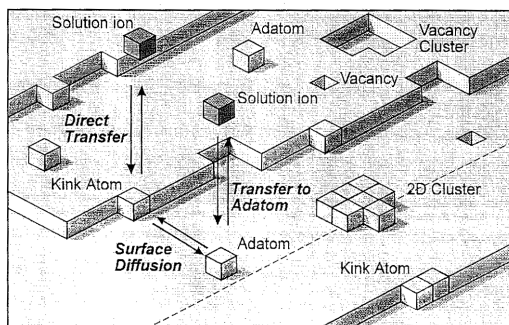
Elektrokémiai fémleválasztás

Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 1
Péter László, MTA SZFKI

Kiindulás: a felület atomi szintű szerkezetéről alkotott kép



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

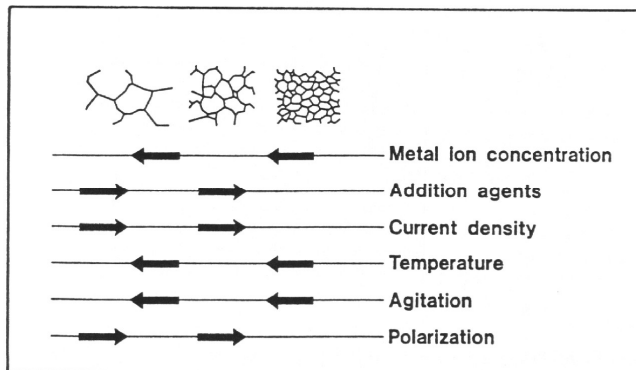
Fémleválás kis sebességgel (közel egyensúlyi körülmények):
Az egyensúlyhoz közeli felületi adatom koncentráció, tipikus beépülési pont a teraszlépcső mentén

Leválás nagy sebességgel, azaz:
egyensúlytól távoli körülmények, a teraszlépcsők közötti adatom koncentráció lényegesen nagyobb az egyensúlyi értéknél: a nukleáció valószínűsége nő

Általában: minden más körülmény állandóan tartása mellett a leválási sebesség növelése a szemcseméret csökkenését eredményezi a nukleációsebesség növekedése miatt.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 2
Péter László, MTA SZFKI

Fémleválasztás és szemcseméret: a felületi fémion-koncentráció



J. W. Dini: Electrodeposition
Noyes Publication, USA, 1993.

Általános elv:

minden olyan hatás, ami a fémionok koncentrációját a felületen megnöveli, a szemcseméret növekedése irányába hat.

Eszerint értékelhető a fenti diagramom szinte minden trend.

Kivétel: adalékanyagok hatása (lásd a következő diákon)

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 3
Péter László, MTA SZFKI

Fémleválasztás: Az adalékanyagok

Adalékanyagok: összefoglaló név. Minden olyan vegyület ide tartozik, amelyet az elektrokémiai leválasztáskor a fürdőhöz adunk, koncentrációjuk lényegesen kisebb a fémionokénál, és szerepüket nem az elektrokémiai átalakulás által fejtik ki. Kissé hasonlóak a katalízisben megszokott inhibitorokhoz (kis koncentráció, közvetlen átalakulás hiánya, reakciósebesség-csökkentő hatás).

Az adalékanyagok rendszerint szerves anyagok különféle funkciós csoportokkal. Kémiai szerkezetüket tekintve sokfélék, csoportosításuk a hatás és nem a szerkezet alapján történhet. Az adalékok kutatása erősen tapasztalati jellegű, jó tudományos vezérelv alig van.

Hatások:

„Levelling” ~ kiegyenlítés: A felület (mikroszkopikus) egyenlenségeinek kiegyenlítése és egyenletes, kis érdességű felszín biztosítása

„Brightening” ~ fényesítés: Optikailag kedvező, fényes felület biztosítása

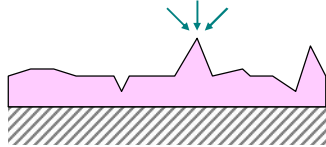
Továbbá: a bevonat mechanikai feszültségére gyakorolt hatás

Egy érdekes összefoglaló a témában:
L. Oniciu and M. Muresan; J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 4
Péter László, MTA SZFKI

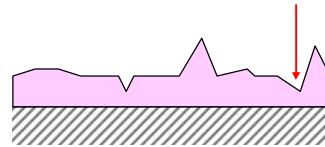
Fémleválasztás: Az elektromos vezetés és a leváló atom energiájának paradoxona

anyagtranszport szempontjából preferált pont, ellenállás kicsi, de: a nagy görbület miatt a beépülő atom energiája kisebb, mint a tömbfázisban



leváló fém
hordozó

anyagtranszport szempontjából diszpreferált pont, ellenállás nagy, de: a negatív görbület miatt a beépülő atom energiája viszonylag nagy a síma felülethez képest



Az adalékanyagok szerepe:

A mikroszkopikus kiemelkedéseken az adszorpció lényegesen nagyobb valószínűségű, mint a felület bemélyedő pontjain. A növekedés a kiemelkedéseknél blokkolható.

Fémleválasztás: Az adalékanyagok további hatásai

Az adalékanyagok a felületnek ugyanazon a pontjain adszorbeálódnak, mint amelyek a növekedés szempontjából preferáltak (teraszlépcsők sarokpontjai, csavardiszlokációk stb.). Az adalékanyagok jelenléte ...

- adott áramsűrűség mellett növeli a túlfeszültséget, növeli az adatom koncentrációt a felületen, ezáltal növeli a nukleáció valószínűségét, továbbá csökkenti a kristály-növekedés sebességét;

- adott potenciál mellett csökkenti az áramsűrűséget, de a többi hatás a fentiekkel megegyezik.

Eredmény:

A megfelelően megválasztott adalékanyagok szemcsefinomodáshoz vezetnek.

A leválási gátlás és az áramsűrűség együttes hatása a leváló fém szemcsézetére

		J / C MeZ+				
		Very low	Low	Medium	High	Very high
Inhibition intensity	Very low	No deposit or FI or screw dislocation No nucleation	BR	BR	FI dendrites	FI powder
	Low	BR	BR	BR	FI or UD if bad crystallization	FI powder or UD
	Medium	BR	BR	Z or FT	FT	UD
	High	Z	FT	FT	UD	UD in powder
	Very high	FT	UD	UD	hydrogen evolution or discharge of another ion	hydrogen evolution or discharge of another ion

A jelölések kifejtése és magyarázatuk:

FI: field-oriented isolated crystals (térorientált elkülönült kristályok)

BR: basis-oriented reproduction (bázis-orientált növekedés)

Z: twinning intermediate type (átmeneti ikerkristályos)

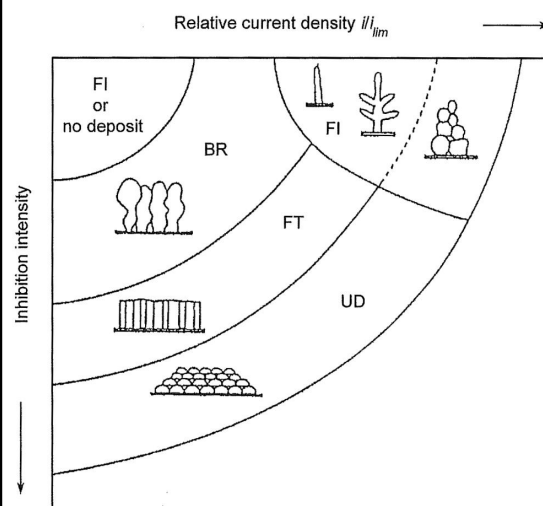
FT: field-oriented texture (tér-orientált textúralt)

UD: unoriented dispersion type (orientálatlan diszperziós típus)

René Winand,
Electrochim. Acta 39 (1994) 1091.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 7
Péter László, MTA SZFKI

A Winand-féle diagram egy másik reprezentációja



Az ilyen típusú diagramok közös problémája:

Az „inhibíció mértéke” nem jól meghatározott fogalom, nem mérhető mennyiség, inkább csak a leválasztásból magából következtethető ki.

Általánosan:

Nagyobb adalék koncentrációhoz, erősebb felületi kötéshez nagyobb inhibíciós intenzitás tartozik.

Komplekképzők: hasonló hatás!

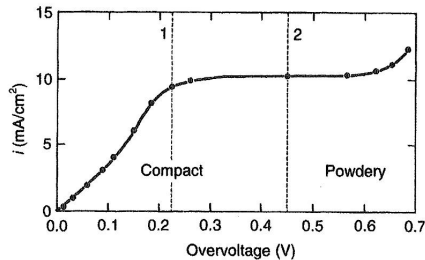
Komplekképzőt tartalmazó fürdőből mindig sokkal finomabb szemcsézetű fémeket lehet leválasztani, mint egyszerű savas fürdőből.

(Lásd: Au, Ag cianidos fürdők)

Walfried Plieth,
Electrochemistry for Materials Science
Elsevier, 2008.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 8
Péter László, MTA SZFKI

Egy konkrét példa az áramsűrűség hatására



N. Ibl, in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol 2.; Wiley, New York, 1962.

Cu leválása savas réz-szulfát oldatból
 0,1 M CuSO₄ + 0,5 M H₂SO₄
 (ma is a savas Cu fürdők egyik alaptípusa)

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 9
 Péter László, MTA SZFKI

A stabil szemcse fogalma

Kísérleti feltételek: Fémleválás inert (idegen) hordozón, kis túlfeszültség mellett.

A felületen fématomokból álló klaszterek (gócok) keletkeznek a termikus fluktuációk következtében. A gócsorsó méretüktől függ: a túlságosan kicsi gócsorsók instabilak és feloldódnak, a megfelelően nagy gócsorsók képesek növekedni.

(Hasonló jelenség a kémiában másutt: kis csapadékszemcsék oldódása és az anyag kiválása nagyobb szemcsék felületén; kis gőzcseppek izoterm desztillációja a nagy cseppekbe; Ostwald-érés)

$$A = aN^{2/3}$$

N: a felületi gócot alkotó atomok száma
 A: a góc felülete

$$\Delta G(N) = N_A(Nze\eta + \gamma aN^{2/3})$$

A góképződéssel járó teljes szabadentalpia-változás egy térfogati és egy felületi tag összege.

A térfogati tag a szabadentalpia-változásban megfelel az elektrokémiai potenciálok különbségének a góc/elektrolit, illetve a stabil fém/elektrolit eseteket tekintve. A kémiai tagok értelemszerűen kiesnek, és a stabil fémfelületre mint referenciára viszonyítva marad a túlfeszültség. Ebből a szélsőérték hely megkeresésével:

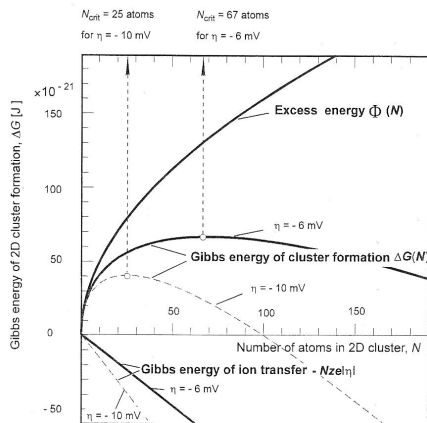
$$N_{KRIT} = -\left(\frac{2\gamma a}{3ze\eta}\right)^3$$

γ: összetett kifejezés a felületi szabadentalpiák különbségéből

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 10
 Péter László, MTA SZFKI

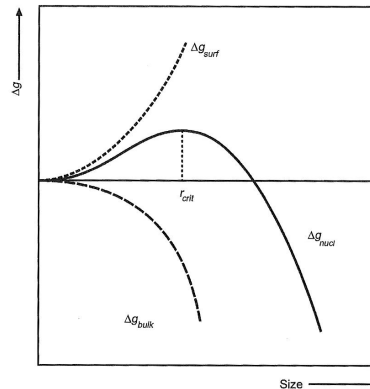
A stabil szemcse fogalma

A gócméretet az alkotó atomok számával kifejezve:



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

A gócméretet a gócmérettel kifejezve:



Walfried Plieth,
Electrochemistry for Materials Science
Elsevier, 2008.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fördőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 11
Péter László, MTA SZFKI

A szemcsemérettel kapcsolatos elterjedt tévedések

$$N_{KRIT} = - \left(\frac{2\gamma a}{3ze\eta} \right)^3$$

A fenti összefüggés **egyensúlyra vonatkozik**, és olyan esetet ír le, amikor a góc **idegen hordozón** jön létre. A kialakuló egyensúlyi helyzet **metastabil**. A gócképződéssel járó túlfeszültséggel és reális felületi energia adatokkal kapott kritikus gócméret értékek a **10¹-10² atom** tartományába esnek.

Ezzel szemben:

Amikor kis szemcseméretű anyag leválasztása érdekében a túlfeszültséget növeljük, akkor **egyensúlytól igen távoli helyzet** valósul meg, és a tartós leválás a hordozó befedése után a **saját anyafém**en megy végbe.

A szemcseméret a néhány száz nanométeres tartományban is legalább **5x10⁴ atom**.

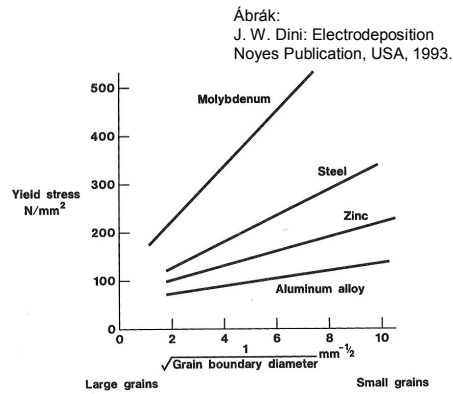
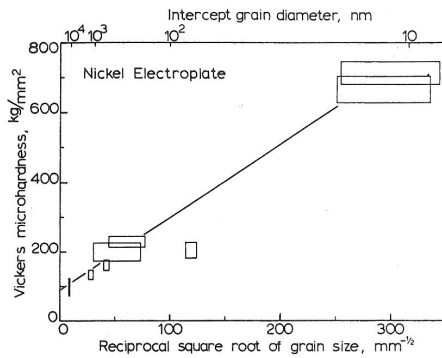
A kritikus gócméretre kapott összefüggés a szemcseméret változását a túlfeszültséggel egyetlen gyakorlatban előforduló esetben sem magyarázza meg. A két esetet szigorúan el kell különíteni.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fördőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 12
Péter László, MTA SZFKI

A szemcseméret jelentősége

Hall-Petch egyenlet: összefüggés a szemcseméret és a keménység között

$$H = H_0 + Kd^{-1/2}$$

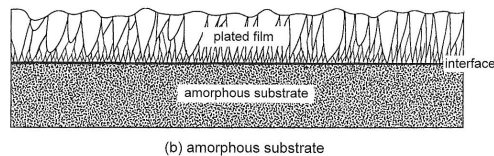
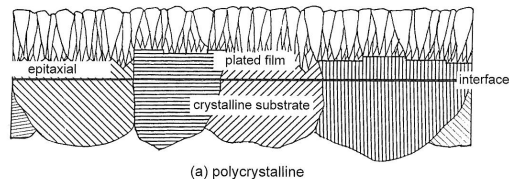
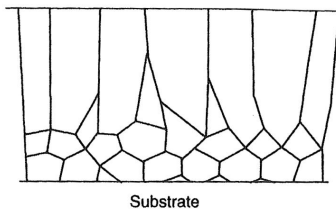


Ábrák:
J. W. Dini: Electrodeposition
Noyes Publication, USA, 1993.

A szemcseméretnek egyéb tulajdonságokban is komoly szerepe lehet, pl. mágneses permeabilitás.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 13
Péter László, MTA SZFKI

A szemcseméret alakulása a leválasztás előrehaladtával



Általános tapasztalat:
Idegen hordozón a kialakuló szemcseméret kis bevonat vastagság esetén a rétegvastagsággal skálázható.
(Lásd: pára az ablaküvegen)

T. Watanabe: Nano Plating
Elsevier, 2004.

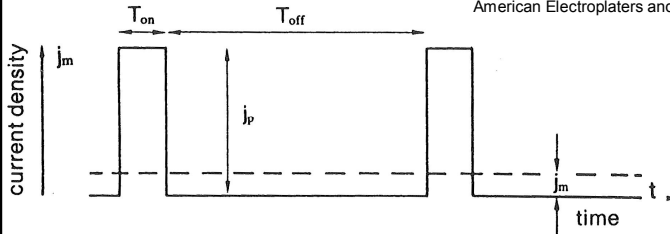
Elektrokémiai fémleválasztás: A kezdeti kis szemcseméret után olyan stabil növekedési szakasz következik, amelyben a szemcseméret és a szemcseorientáció a hordozótól független, és egyértelműen jellemző a leválasztás körülményeire.

A növekedés irányában a szemcseméret szempontjából a bevonat rendre inhomogén.

Elektrokémiai fémleválasztás – Fürdőkomponensek és leválasztási módok hatása a szemcseméretre - 14
Péter László, MTA SZFKI

Impulzusos levásztás mint a kristályméret befolyásolásának egy eszköze

A tárgyalás alapja és az ábrák forrása:
J.-C. Puype and F. Leaman, Theory and practice of pulse plating
American Electroplaters and Surface Finishers Society; USA, 1986.



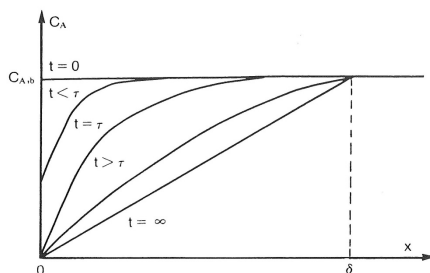
T_{ON} : impulzusidő; T_{OFF} : impulzusok közötti szünet időtartama

$T = T_{ON} + T_{OFF}$: ciklusidő; $\eta = T_{ON} / (T_{ON} + T_{OFF})$: cikluskitöltési tényező (duty cycle)

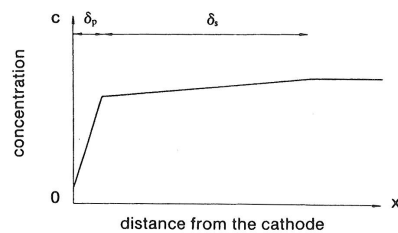
j_p : impulzus (vagy csúcs-) áramsűrűség; $j_m = j_{ON} * \eta$ átlagos áramsűrűség

Bonyolultabb esetben több impulzus is lehet; ha az áram az impulzussor egy részében pozitív (anódos): fordított impulzusos levásztás (reverse pulse plating) stb.

A fémionok diffúziója impulzusos levásztás során



Alkalmos impulzushossz: a fémion felületi koncentrációja a tömbi koncentrációnál mindig kisebb, de sohasem lesz nulla.

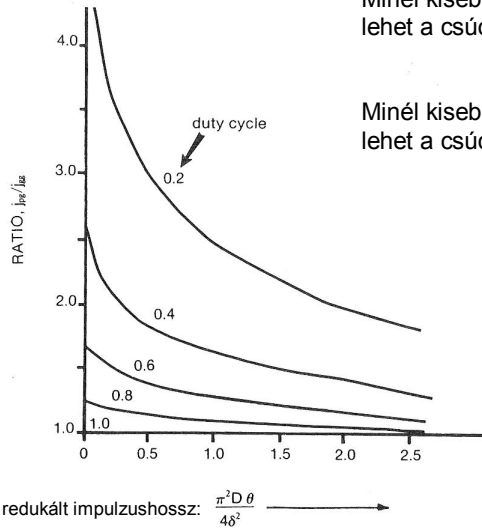


δ_p : thickness of the pulsating diffusion layer

δ_s : thickness of the stationary diffusion layer

Impulzusos levásztás során a diffúziós réteget két alrétegre bontjuk: stacionárius és pulzáló diffúziós rétegre.

A megfelelő csúcsáram a diffúzió sebessége és a cikluskitöltés függvényében

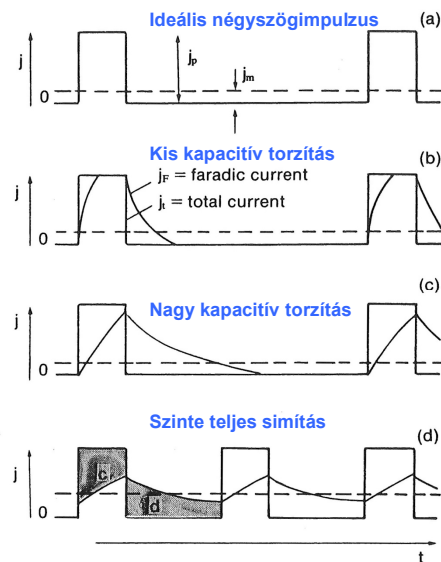


Minél kisebb a cikluskitöltési tényező, annál nagyobb lehet a csúcsáram a diffúziós határáramhoz képest.

Minél kisebb a teljes impulzushossz, annál nagyobb lehet a csúcsáram a diffúziós határáramhoz képest.

Figyelem: Az átlagos áram sosem lesz nagyobb a diffúziós határáramnál. De az impulzusos leválasztásnak nem is ez a célja, hanem részben a szemcseméret hangolása, részben a felület borítottságának egyenletesebbé tétele.

A megfelelő impulzushossz tartománya impulzusos leválasztáskor



Amit figyelembe kell venni:
a kapacitív járuléka a teljes áramhoz képest

A kapacitív áram lecsengésének időállandója: $t = R_S C_{DL}$, ahol:
 R_S oldatellenállás
 C_{DL} felületi kettősréteg-kapacitás

Ha T túl nagy:
Megszakított egyenáramú leválasztás, az impulzusos leválasztás előnyei nem érvényesülnek.

Ha T túl kicsi:
A kapacitív hatások kisítmják az impulzust, és az olyaná válik, mint egy kissé modulált egyenáramú leválasztás.

Jellemző helyes impulzushossz:

$T_{ON} = 1-100$ ms

Jellemző cikluskitöltési tényező: 0,05-0,4