

Elektrokémiai fémleválasztás

Ötvözetek képződése elektrokémiai leválasztás során Szerkezet és összetétel, összetételi moduláció

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 1
Péter László, MTA SZFKI

Fém párok egyensúlyi fázisdiagramjai és a fémleválasztás

Fém párok egyensúlyi fázisdiagramjai:

Általában pirometallurgiai úton előállított ötvözetek

Egyensúlyi körülmények között végzett vizsgálatok: metastabil tartományokat nem jelölnek.

Az egyensúlyi fázisok összetétele leolvasható róluk, de a fázisok rendezettségéről csak a kiegészítő adatok adnak információt!

A szilárd halmazállapotú tartományok jellege lehet:

Egyensúlyi elegyedést nem mutató tartományok

Intermetallikus vegyületek

Ötvöződés folyamatosan változó összetétellel

További tartományok: olvadék, két nem elegyedő olvadék

Elektrokémiai fémleválasztás:

Nem egyensúlyi megmunkálási technika.

Minél nagyobb (pozitív) az elegyedési szabadentalpia-változás, annál közelebb áll a leválasztás eredményeként kapott anyag az egyensúlyi rendszerhez.

Minél rendezettebb fázisnak kell létrejönnie, annál nehezebb ezt elektrokémiai leválasztással elérni.

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 2
Péter László, MTA SZFKI

A szerkezeti következtetések érvényessége

Bizonyos általános trendek megfogalmazhatók, de...

Legyünk óvatosak:

- Az egyensúlyi fázisok nagy biztonsággal meghatározhatók (elég hosszú hőkezelési idők stb.).

- A nemegyensúlyi fázisok létrejötte esetleges, és nagyban függhet a kísérlet minden körülményétől. Az összes közelítést kipróbálni meg nem lehet. Adott fürdőből, adott anion jelenlétében, adott adalék hatására, adott keverési viszonyok mellett egy bizonyos hőmérsékleten létrejövő fázisok nem jelentik azt, hogy minden más módon is ugyanazok a fázisok képződnének!

Ezért:

Olyan kijelentés nem tehető, hogy adott fém párból *nem lehet* metastabil ötvözetet létrehozni. Legfeljebb az elvégzett kísérletekben nem sikerült.

Ha új körülmények között választunk le ötvözetet, a szerkezeti sajátosságokat jellemző tartományokat egyedileg kell meghatározni.

Nem elegendő fémek, amelyeknél a szegregáció a fémleválasztáskor is fennáll

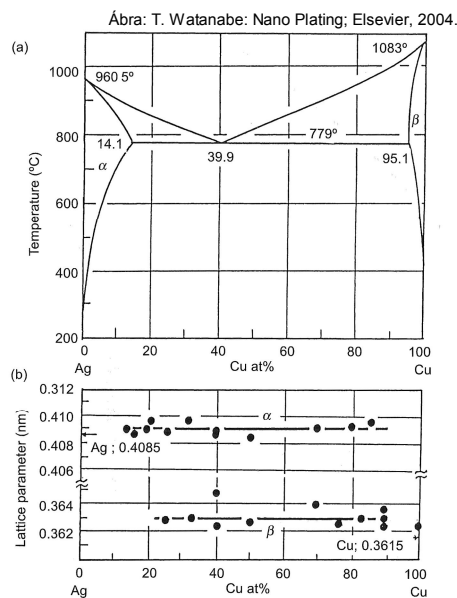
Angolul gyakran: „mechanical mixture”,
≈ elegy, szegregáltan leváló fémek.

Az ilyen módon leváló fém párok nem mindig képesek kompakt bevonatot képezni, mivel a laterálisan szegregált kristályok közötti adhézió kicsi. Akkor lesz a bevonat tömör, ha legalább az egyik fém perkoláló módon válik le.

Szerkezeti szempontból: a két fém külön-külön növeszt kristályokat, és ezek a kristályok szerkezeti szempontból pontosan olyanok, mint a tiszta fém kristályai (azonos kristályszerkezet, azonos rácsávolságok).
Kristályméret: nincs irányadó elv.

Röntgendiffrakciós analízis:

A vonalpozíciók az adott elemre jellemző helyen, az intenzitás-arányok az összetétellel változnak.



Korlátlanul elegyedő fémek

Mivel az elektrokémiai leválasztás az elegyképződés tartományát a stabil ötvözetekhez képest rendre kiszélesíti, az eleve korlátlan elegyedést mutató fém pároknál ez a jelleg a fémleválasztáskor is megmarad.

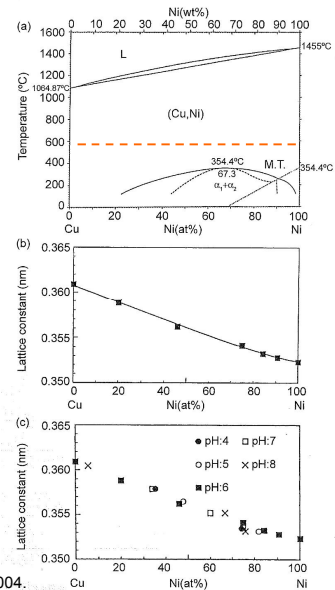
Az alacsony hőmérsékleti tartományban kísérleti vagy elméleti úton kimutatott korlátozott elegyedés sokszor nem jelentkezik a fémleválasztás során.

Ok: a növekvő kristály felületén a rendeződés lehet gátolt.

Máskor azonban éppen elektrokémiai úton lehet kimutatni azt, amit hagyományos metallurgiával nem. Ekkor: az atomoknak a kristályba történő beépülésekor a felületi diffúziójuk lényegesen gyorsabb, mint a szilárd fázisban ugyanazon a hőmérsékleten.

Példa: Cu-Ni

Ábra: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.



Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 5
Péter László, MTA SZFKI

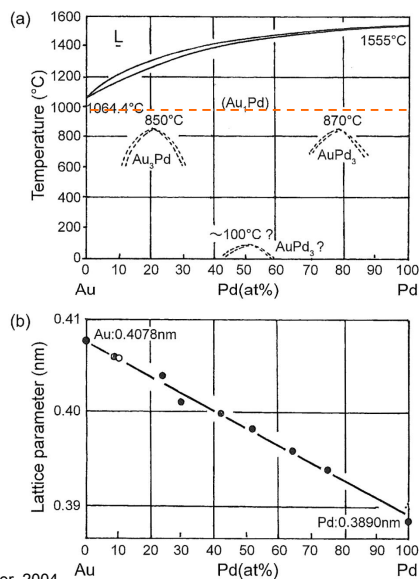
Korlátlanul elegyedő fémek: Vegard-szabály

Egy másik példa: Au-Pd

Vegard-szabály: Eredetileg NaCl-KCl elegyek segítségével kimutatott összefüggés.

Ha az azonos rács típusban kristályosodó és közeli rácsállandójú anyagok képesek elegykristályt alkotni, akkor az elegykristályban a rácsállandó az összetétel lineáris függvénye lesz.

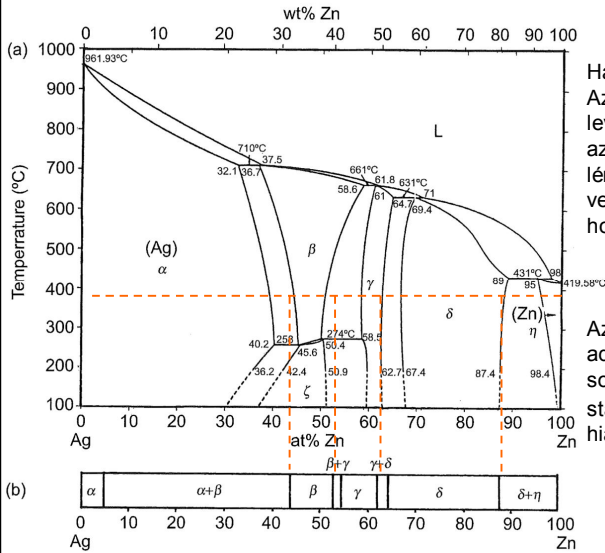
Ez jó közelítéssel alkalmazható számos ötvözetre is, de csak tömbfázisokra!



Ábra: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 6
Péter László, MTA SZFKI

Több elegyfázis vagy intermetallikus vegyületet képző fém-pár



Hasonlóan a Cu-Ni ötvözetekhez:
Az alacsony hőmérsékleten történő leválasztás nem a fázisdiagram azonos hőmérsékleten, hanem egy lényegesen magasabb hőmérsékleten vett metszeténél fellelhető fázisokat hozza létre.

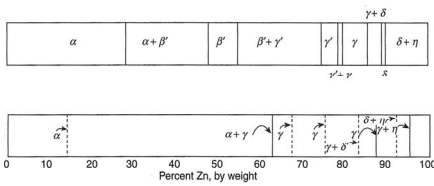
Az Ag-Zn rendszernél például az adott fűrdőből történő leválasztás során a 40-50 at% Zn-t tartalmazó stabil ζ fázis teljes egészében hiányzik.

Ábra: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 7
Péter László, MTA SZFKI

Több elegyfázis vagy intermetallikus vegyületet képző fém-pár

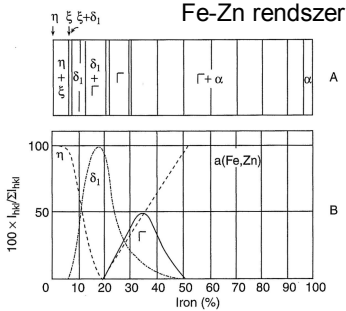
Ni-Zn rendszer



Metallurgiai úton létrehozott egyensúlyi fázisok

Elektrokémiai leválasztás során létrejövő fázisok

Fe-Zn rendszer

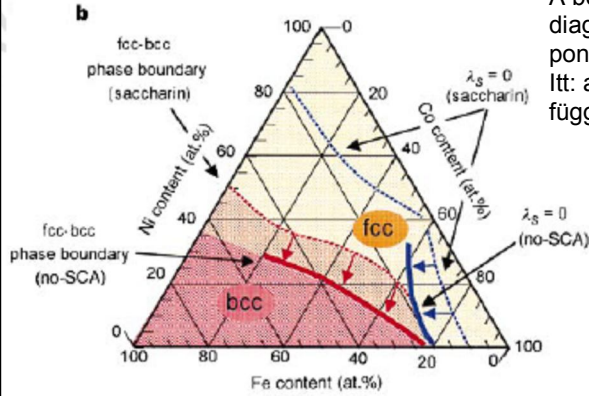


Az ábrán az egyes fázisokra utaló röntgendiffrakciós csúcsok relatív intenzitásainak eloszlásfüggvényei jól mutatják, hogy az elektrokémiai leválasztás során az adott fázis képződésének valószínűsége a stabilitási tartománytól távolodva csökken ugyan, de nem válik azonnal nullává a tartományon kívül!

Ábrák:
M. Schlesinger, M. Paunovic; Modern Electroplating Wiley, 2010.

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 8
Péter László, MTA SZFKI

Egy példa ternár rendszerre: Fe-Co-Ni

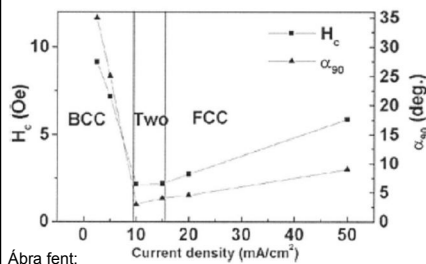


A bcc-fcc határvonal a ternár fázisdiagramon függ a fürdő egyéb komponenseitől is.
Itt: a szaharin koncentrációjától való függést látjuk.

A kobalt stabil fázisa hcp szerkezetű, de ezt ezen a diagramon gyakorlati okokból nem mutatják (bcc-fcc átmenet a fontos).

Ábra:
T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada,
Nature 392 (1998) 796-798.

Egy példa ternár rendszerre: Fe-Co-Ni

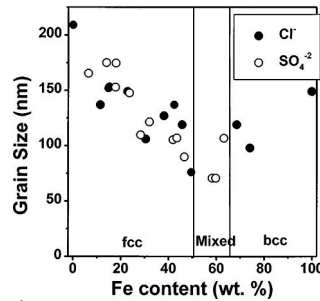
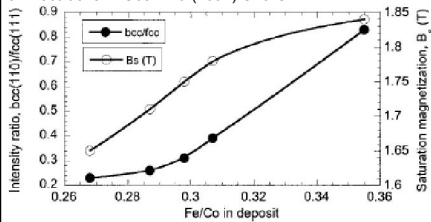


Ábra fent:
X. Liu, G. Zangari, M. Shamsuzzoha,
J. Electrochem. Soc. 150 (2003) C159-C168.

A különböző közlemények egyaránt legalább 10at%-os sávot jeleznek, amiben fáziskeverék alakul ki.

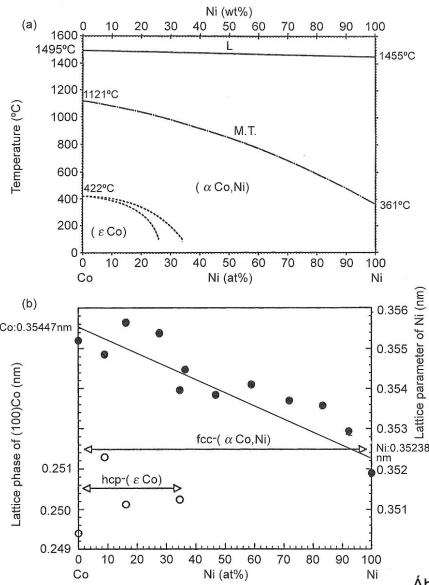
A szemcseméret minimuma a fáziskeverék tartományában van – ez nem véletlen:
A szerkezeti rendeződés is a leggátoltabb.

Ábra lent: I. Tabakovich, V. Inturi, S. Riemer,
J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C18-C22.



Ábra:
N. V. Myung, K. Nobe,
J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C136-C144.

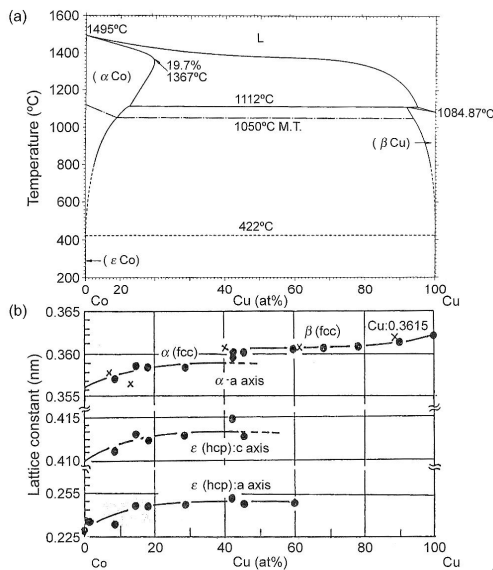
A korlátozott elegyedés további esetei



Az adott példában:
Ha képződik hcp Co fázis, akkor az jellemzően viszonylag tiszta; az fcc Ni-Co fázis viszont a Vegard-szabály szerint az összetétellel lineárisan változó rácsparaméereket mutat.

Ábra: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.

A korlátozott elegyedés további esetei



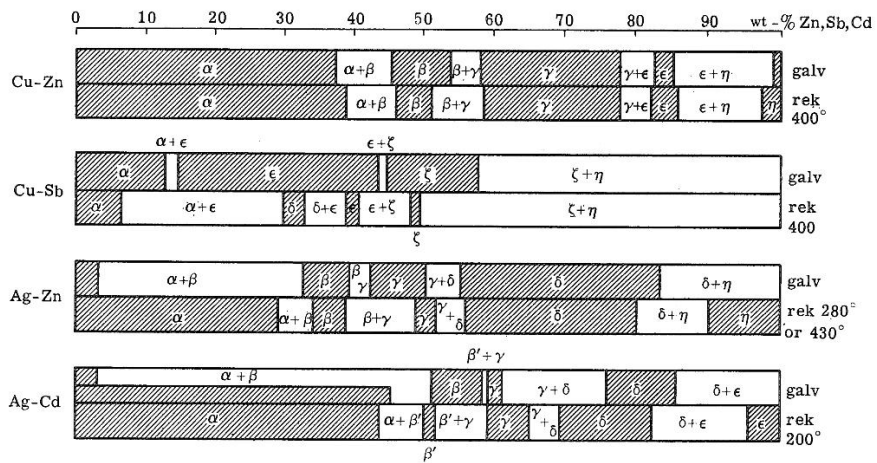
Co-Cu rendszer:

Az atomi méretek kis különbsége miatt könnyen létrejön az fcc Cu-Co és a hcp Co(Cu) metastabil fázis egyaránt.

Az alfa- és béta-fcc fázisok megkülönböztetése viszont nem indokolt.

Ábra: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.

A korlátozott elegyedés további esetei



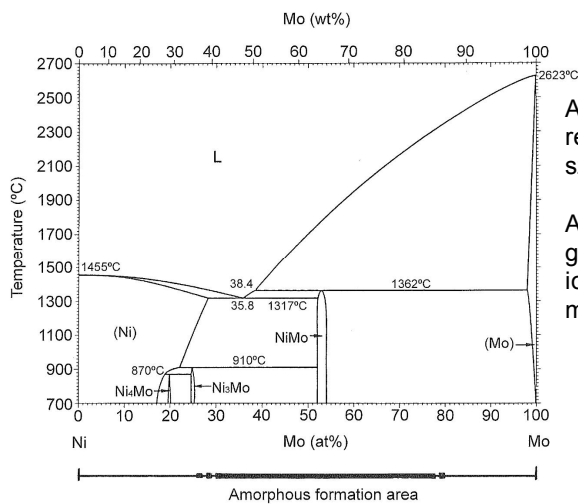
galv: galvántechnikai úton (elektrokémiai leválasztással) kapott ötvözetek
 rek: recrystallized (kristályosított, hőkezelt) ötvözetek

Ábra: A. Brenner: Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice; Academic Press, 1963.

Amorf ötvözetek képződése

Ni-Mo rendszer

A redukálható ionok: Ni^{2+} , MoO_4^{2-}

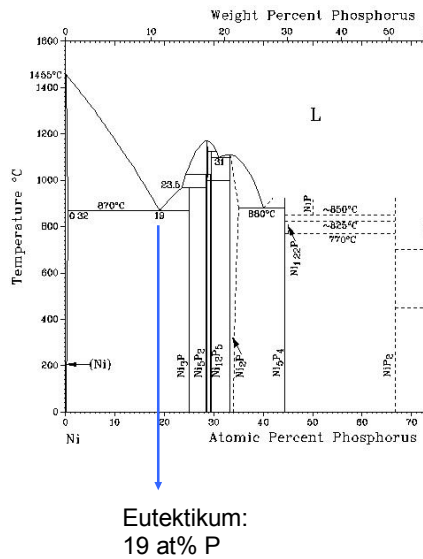


Amorf ötvözetek képződéséhez rendszerint eutektikus rendszer szükséges.

A kristályos rend kialakulásának gátlásában fontos lehet az MoO_4^{2-} ion nem teljes redukciója és a maradék oxigéntartalma is.

Ábra: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.

Egy fontos amorf ötvözet: Ni-P



Eutektikum:
19 at% P

Jelentőség:

Az egyik leggyakoribb amorf ötvözet. Felhasználás: korrózióvédelem; alapréteg ott, ahol „semleges” kristálytani orientációjú hordozóra van szükség, pl: merevlemezek mágneses rétegei alatt.

Egyéb előállítási eljárás: gyorshűtés.

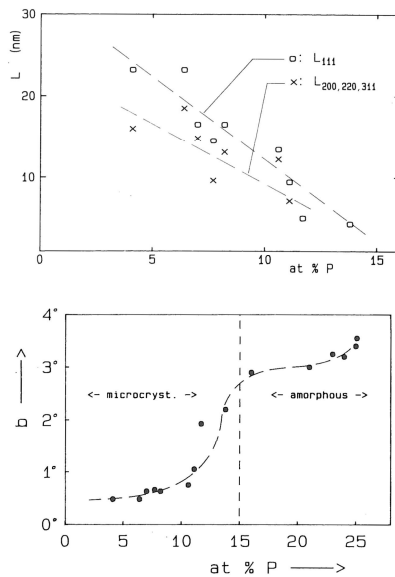
Ez egyben az összehasonlítás alapja is az amorf tartományok és a hűtési sebesség vonatkozásában.

Jellemző trend: gyorshűtéssel akkor állítható elő amorf ötvözet, ha van „mély eutektikum” és a hűtési sebesség elég nagy (10^6 K/s az eutektikumnál).

Ennek alapján az elektrokémiai fémleválasztáshoz „effektív hűtési sebességet” rendelnek hozzá (a hasonlat erősen sántít, de legalább mutatja a módszer nemegyen-súlyi jellegét.)

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 15
Péter László, MTA SZFKI

Egy fontos amorf ötvözet: Ni-P



Az amorf ötvözet összetételi tartományához közeledve a szemcseméret fokozatosan csökken. A röntgendiffrakciós csúcsok félértékszélessége fokozatosan nő, ez jelzi a koherensen szóró tartományok méretének csökkenését.

Az elektrokémiai úton leválasztott Ni-P ötvözetek majdnem kétszer olyan széles összetételi tartományban adnak amorf bevonatot, mint a gyorshűtéses módszer.

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 16
Péter László, MTA SZFKI

További trendek amorf és nanokristályos ötvözetek képződésével kapcsolatban

Minden olyan hatás a szemcseméret csökkenésének irányába hat, amely a szerkezeti rendeződést gátolja:

A komponensek számának növelésével a szemcseméret rendre csökken (egyéb paraméterek állandósága mellett, feltéve hogy egyfázisú rendszer képződik).

A metalloid komponens (P, B stb.) tartalmazó ötvözetek esetén a hőmérséklet hatása nem egyértelmű: a leválasztásokhoz rendre magasabb hőmérséklet kell, hogy a metalloid komponens redukciójához is meglegyen a kellő aktiválási energia. Jóllehet a hőmérséklet növelése általában a szemcseméret növekedésének kedvez, a Ni₃P fázis rendezettsége igen nagy, így ennek kialakulására eleve kicsi az esély még magasabb leválasztási hőmérsékleten is.

A csak fémekből kialakuló ötvözeteknél az adalékanyagok és az impulzusos leválasztás hatásai ugyanúgy érvényesülnek, mint egyetlen fémes elem esetén.

Ötvözet-leválási alaptípusok (Brenner nyomán)

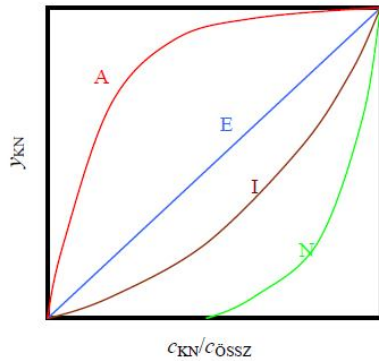
Az alábbi besorolás a leválasztáshoz használt fürdők összetételének és a leváló fém összetételének összehasonlításán alapul:

1. Reguláris (normális) együttleválás
2. Irreguláris együttleválás
3. Egyensúlyi együttleválás
4. Anomális együttleválás
5. Indukált együttleválás

Noha a fenti besorolást Brenner az 1960-as évek elején hozta létre, ma is jól lefedi az ötvözetleválás eseteinek legnagyobb részét. Az együttleválási típusok egyértelműen tapasztalati kategóriák.

A fenti besorolás **fém párokra** vonatkozik. Bár ternér rendszerekre vonatkozó besorolás tulajdonképpen nincs, érdekes módon három fém együttes leválása esetén a kölcsönös leválási preferenciák többnyire változatlanul érvényesülnek. Négy- és többkomponensű rendszerekre való általánosításhoz nincs elég kísérleti tapasztalat (ilyen sok komponensű ötvözet létrehozása elektrokémiai fémleválasztással nagyon ritka, és a teljes összetételi tartományt mutató fázisdiagram is legfeljebb 3 komponensre alkotható).

Az ötvözet-leválási alaptípusok jellemzése összetételei grafikonokkal



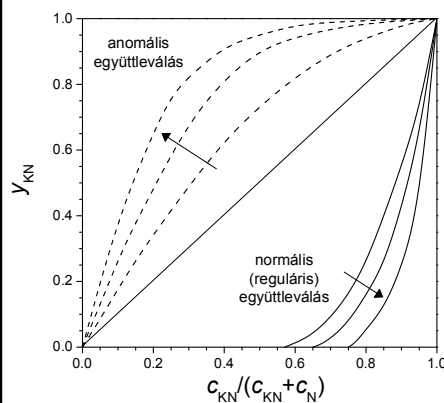
- N: Normális (reguláris) együttleválás
- I: Irreguláris együttleválás
- E: Egyensúlyi együttleválás
- A: Anomális együttleválás

KN az indexben: „kevésbé nemes” fémion, azaz negatívabb standardpotenciálú rendszer tagja

Állandóan tartott paraméterek: teljes fémion-koncentráció, áramsűrűség, hidrodinamikai viszonyok, hőmérséklet stb.

Egyensúlyi leválasztás: rendkívül ritka jelenség. Brenner példája: Cu-Bi rendszer meghatározott körülmények között. Szinte elhanyagolható gyakorlati jelentőség.

A transzportsebesség hatása az összetételei grafikonra



A keverési sebesség növelésével a preferáltan leváló fém ionjainak koncentrációgradiense a felület közelében megnő (csökken a diffúziós rétegvastagság), emiatt nőhet a leválási sebessége is.

Függetlenül attól, hogy a preferáltan leváló komponens nemesebb v. kevésbé nemes a másik fémhez képest, a levált anyagban a móltörtje mindenképpen nő a keverési sebesség növelésével (az összetételt mutató vonalak a referenciavonaltól távolodnak).

A nyilak a növekvő keverési sebesség mellett bekövetkező változásokat jelzik.

Együttléválási alaptípusok: a technikai változók nagy számának problémája

Az együttléválási jelenséget több módon is lehet tanulmányozni (állandó hőmérsékleten, azonos hidrodinamikai körülmények mellett):

Állandó teljes ionkoncentráció változó arányokkal (állandó még: áramsűrűség)

Az egyik fém ionjainak koncentrációja állandó, a másiké változik (állandó áramsűrűség)

A fürdő összetétele állandó, az áramsűrűség változik

A fürdő összetétele állandó, az elektródpotenciál változik

A különféle változók mellett felvett összetételi diagramok nem mindig összevethetők. Olykor vannak előnyei egy-egy változó állandóan tartásának:

Állandó teljes ionkoncentráció változó arányokkal: Ha a leválási alaptípusra vagyunk kíváncsiak, illetve a fürdőösszetétel optimalizálása a cél;

Állandó fürdő-összetétel és a leválasztás elektromos paramétereinek változtatása: Ha egyetlen fürdőből kell különféle összetételű anyagokat leválasztani (modulált összetételű anyagok, multirétegek);

Állandó oldatösszetétel és változó elektródpotenciál: Ha arra is kíváncsiak vagyunk, hogy az adott fém a saját leválási potenciáljához képest milyen potenciál-tartományban válik le mint ötvözetalkotó

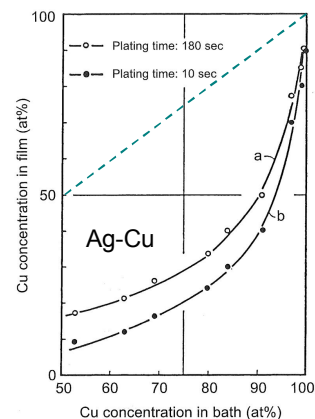
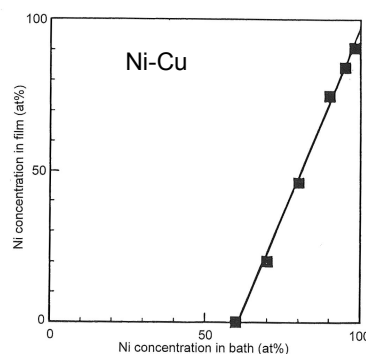
Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 21
Péter László, MTA SZFKI

Normális v. reguláris együttléválás

Brenner definíciója szerint:

Normális (reguláris) együttléválás esetén a két fémion semlegesítődésének folyamata egymástól független, és a leváló fém összetétele olyan, ahogyan a leválási preferencia és az anyagtranszport meghatározza. Nem kell a köztitermékek jellegével és a két fém egymást befolyásoló hatásával foglalkozni.

Példák:

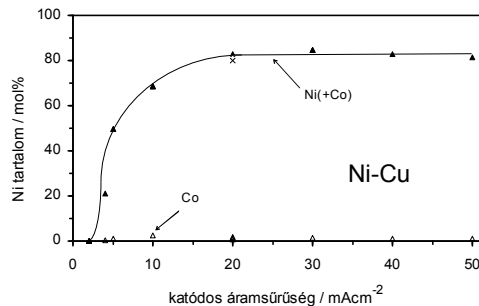


Ábrák: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.

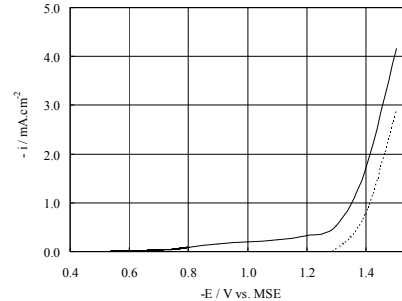
Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 22
Péter László, MTA SZFKI

Normális v. reguláris együttleválás

A normális együttleválási mód meghatározása más ismérvek alapján:



E. Tóth-Kádár et al.,
J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 3311.



W. R. A. Meuleman et al.,
J. Electrochem. Soc. **149** (2003) C479.

Kapcsolat az együttleválási módozatok és a kialakuló szerkezet között:

Ha a leváló fémek szegregáltak válnak le, akkor a leválási mód nem is lehet más, mint normális, hiszen ekkor nincs befolyása egyik leválási folyamatnak sem a másikra.

A normális leválási mód másik tipikus esete a korlátlan elegyedés.

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 23
Péter László, MTA SZFKI

Anomális együttleválás

Jellemző fémek: vascsoport + Zn (bármely csoportosításban)

Fémion/fém rendszer
standard potenciálja

Zn Fe Co Ni

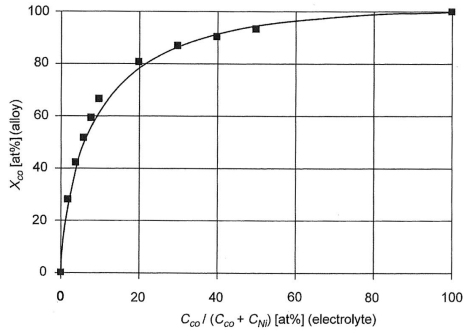
Leválási preferencia

A leválási preferencia részben a nemesebb fém leválásának visszaszorulásában nyilvánul meg: adott körülmények között a nemesebb fém leválási sebessége kisebb az ötvözet leválasztásakor, mint egymagában.

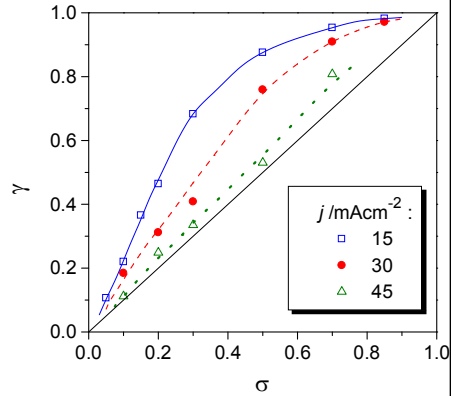
Az ötvözet leválasztásakor a mellékreakcióként jelentkező hidrogénfejlődés sebessége is más lesz, mint külön-külön történő leválasztásakor.

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 24
Péter László, MTA SZFKI

Anomális együttleválás: Co és Ni



Ábra: Walfried Plieth, Electrochemistry for Materials Science Elsevier, 2008.



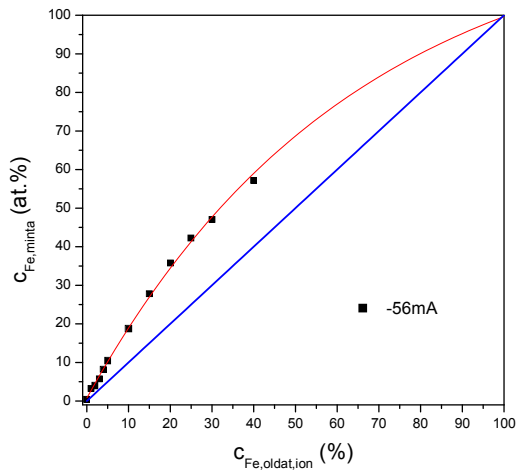
Kis leválási sebesség mellett főként kinetikai, nagyobb leválási sebességnél kinetikai és anyagtranszport hatások határozzák meg a leváló fém összetételét.

A grafikonok alakja a fürdőtől persze függ.

$$\sigma = \frac{x(\text{Co}^{2+})}{x(\text{Co}^{2+}) + x(\text{Ni}^{2+})} \quad \gamma = \frac{y(\text{Co})}{y(\text{Co}) + y(\text{Ni})}$$

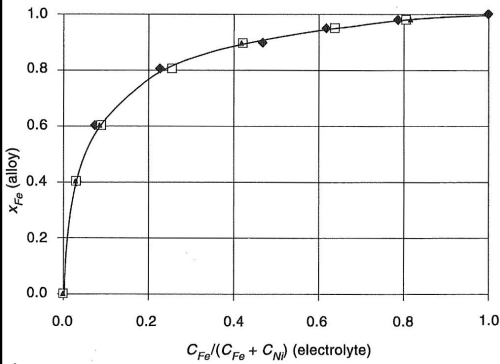
(saját adatok)

Anomális együttleválás: Fe és Co

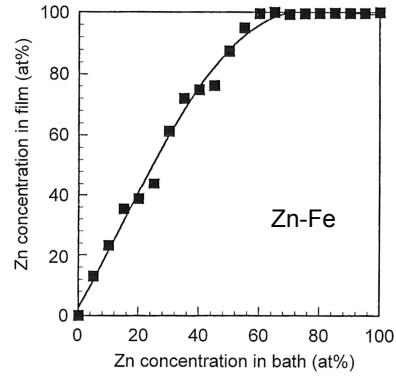


(saját adatok, Tóth Bence munkája)

Anomális együttleválás: más fém párok

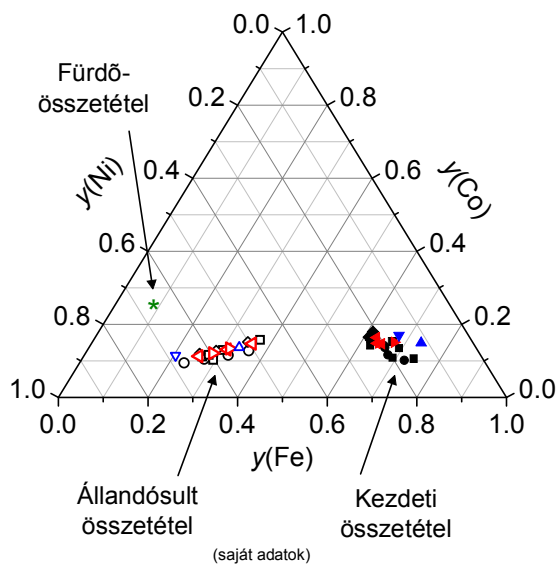


Ábra: Walfried Plieth, Electrochemistry for Materials Science Elsevier, 2008.



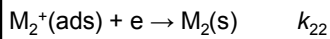
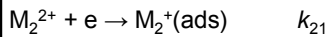
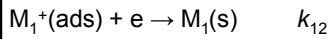
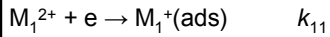
Ábrák: T. Watanabe: Nano Plating; Elsevier, 2004.

Anomális együttleválás: ternér rendszerek



Az anomális együtleválás kinetikai modelljei

Adszorpciós modell:



M. Matloz, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2272.

Kiegészítő megjegyzések a kinetikai sémához:
Az M^+ köztitermékek a felületen általában nem hordoznak töltést. Ésszerű borítottságokat feltételezve ugyanis olyan nagy felületi töltéssűrűség adódna, ami irreális elektrokémiai körülmények között. Az elfogadott feltételezés a köztitermékekre rendszerint $M(\text{OH})$.

A felületi borítottság: mindkét $M^+(\text{ads})$ köztitermék keletkezése növeli a felületi borítottságot, amelynek maximális értéke 1 lehet. Az első töltésátlépés sebességi állandóinak megfelelő megválasztásával elérhető, hogy a kevésbé nemes fémből keletkező köztitermék foglalja el a felület döntő részét.

Ezt a megközelítést támogató független kísérleti adat: az anomális együtleválásban érintett fémek csereáram-sűrűsége a standardpotenciál csökkenésével nő (azonos Me^{2+} koncentrációjú oldatokban): $j_{\text{Zn}} > j_{\text{Fe}} > j_{\text{Co}} > j_{\text{Ni}}$.

Amit a modell megmagyarázhat:

Leválási preferencia, a nemesebb fém leválási sebességének csökkenése.

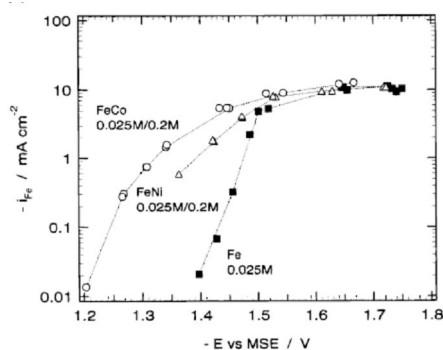
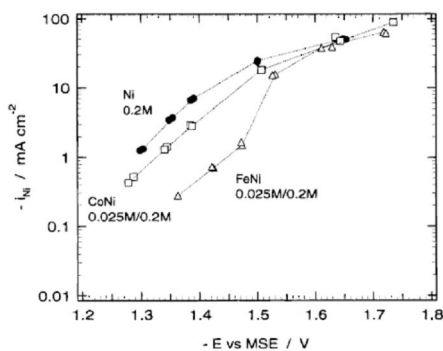
Amit a modell nem képes megmagyarázni:

A kevésbé nemes fém leválási sebességének növekedése

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 29
Péter László, MTA SZFKI

Az anomális együtleválás kinetikai modelljei

A nemesebb fém leválási sebességének csökkenése és a kevésbé nemes fém leválási sebességének növekedése anomális együtleválás során:



N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt,
J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2892.

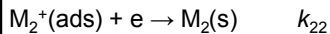
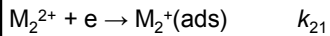
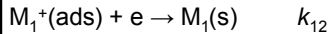
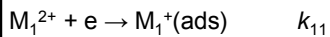
Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 30
Péter László, MTA SZFKI

Az anomális együtleválás kinetikai modelljei

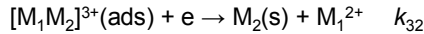
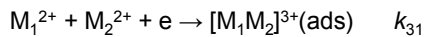
Szinergetikus modell (saját elnevezésem):

N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt,
J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2892.

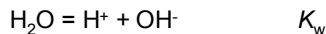
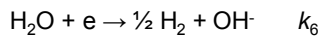
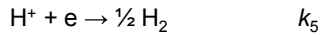
A korábban felírt reakcióutak:



További katalitikus reakció:



Mellékreakciók és a kapcsolódó egyensúly:



A felületi borítottság: hasonlóan vették figyelembe, mint az egyszerűbb modellben.

Amit a modell megmagyarázhat:

Leválási preferencia, a nemesebb fém leválási sebességének csökkenése, kevésbé nemes fém leválási sebességének növekedése a katalitikus hatás miatt.

Ami a modell hátulütőit illeti:

A kétféle fématomból álló köztitermékre semmilyen bizonyíték sincs, a független szimulációs változók száma óriási (legalább 22)

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 31
Péter László, MTA SZFKI

Az anomális együtleválás kinetikai modelljei

A Markov-láncok elméletén alapuló modell

Lásd: Walfried Plieth,
Electrochemistry for Materials Science; Elsevier, 2008.
és az ott hivatkozott szakirodalom

A modell azt veszi figyelembe, hogy milyen atom van a növekvő kristály sarokpontjában és milyen atom épülhet be oda. A kinetikai állandók arányából vezeti le a leválási lépés valószínűségét. A sorozatos töltésátlépés kinetikai vonatkozásaival, a mellékreakciókkal és a nukleációs jelenségekkel egyáltalán nem foglalkozik, kizárólag a kristálynövekedéssel. Ebből vezeti le a móltörtek arányait.

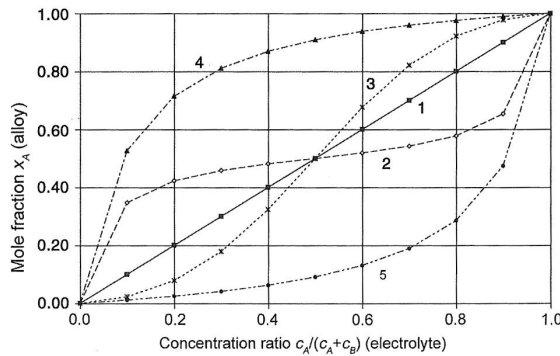
A modell jó vonása: a kísérleti adatok jól illeszthetők, a móltörtekből könnyű a leválási preferenciára vonatkozó jellegzetes változókat kiszámolni, a preferencia jó megválasztásával a modell az irreguláris együtleválásra jellemző komponens-arányokat is visszaadja.

A modell nagy hátránya: igen sok lényeges tényezőt elhanyagol (lásd fent), és az elektródpotenciáltól való függést sem igen lehet beilleszteni a változói közé...

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 32
Péter László, MTA SZFKI

Az anomális együttleválás kinetikai modelljei

A Markov-láncok elméletén alapuló modellből származtatott összetételi diagram a változók különféle értékei mellett



$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{c_A}{c_B} \frac{c_A g_{AB}^{-1} + c_B}{c_B c_B g_{BA}^{-1} + c_A}$$

- 1: $g_{AB} = g_{BA} = 1$
- 2: $g_{AB} = g_{BA} = 10$
- 3: $g_{AB} = g_{BA} = 0,1$
- 4: $g_{AB} = 0,1 ; g_{BA} = 10$
- 5: $g_{AB} = 10 ; g_{BA} = 0,1$

Indukált együttleválás

Jellemző fémek: vascsoport fémek + Mo és W

A vascsoport fémek önmagukban is leválaszthatók, a Mo és W nem.

Redukálható ionok: Me^{2+} (vascsoport), ill. TrO_4^{2-} (Mo és W)

Az oxoanion redukciója soklépéses folyamat, amely megfelelő katalízis hiányában rendre valamely közttes oxidációs állapotnál megáll és alacsonyabb vegyértékű oxid keletkezik (Pl. MoO_2).

Tipikus fürdő: vascsoportba tartozó fém(ek) ionja(i) + citrát ion + oxoanion

Jellemző trendek:

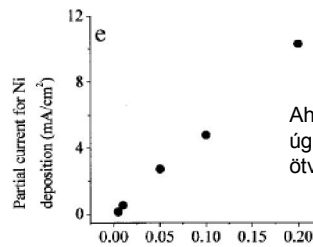
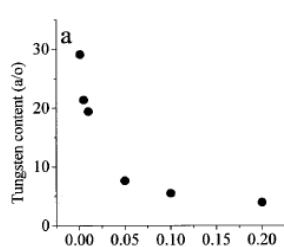
Vascsoport elem nélkül: igen kis leválási hatások (pár %), nagy Mo (W) tartalom

Növekvő Me^{2+} koncentráció: növekvő leválási hatások, de csökkenő Tr tartalom.

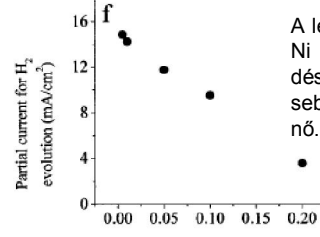
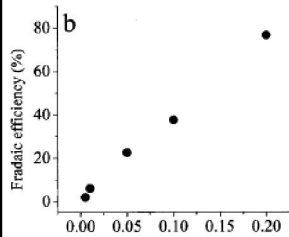
Elfogadott (bár alig alátámasztott) magyarázat az indukált együttleválásra:

A leváló Me fém citrátionnal olyan töltésátviteli komplexet alkot, ami segíti a Tr fém oxidjának redukcióját.

Indukált együttleválás: Egy példa (Ni^{2+} koncentrációjának hatása; j állandó)



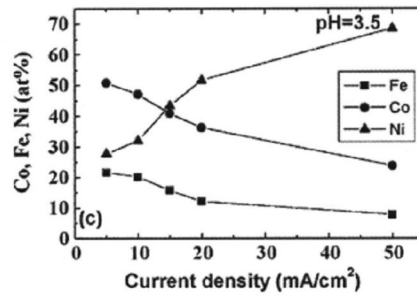
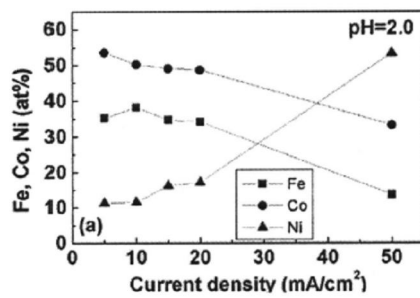
Ahogy a Ni leválási sebesség nő, úgy csökken a W tartalom az ötvözetben.



A leválás hatásfoka nem kizárólag a Ni leválási sebességének növekedése, hanem a hidrogén fejlődés sebességének csökkenése miatt is nő.

Ábrák: O. Yunes and E. Gileadi, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C100.

Egyéb paraméterek hatása a leváló ötvözet összetételére



A leválasztás legbonyolultabb kinetikai modelljeiben sem könnyű szerepeltetni például a pH hatását. A létrejövő összetételeket egyedileg kell kimérni. A galvánfűrdők üzemeltetésekor az ilyen „rejtett” paraméterek állandóságára is figyelni kell.

Összetételi modulációk létrehozása elektrokémiai leválasztással

Modulált összetételű anyagok előnyei általában:

Jobb mechanikai, kopási, korróziós vagy mágneses tulajdonságok. A kétféle réteg kedvező hatásai sokszor egyesíthetők.

Összetételi moduláció létrehozása többfürdős rendszerben:

A két fém nem kell tudni egyetlen fürdőből leválasztani. Mindkét fém (vagy ötvözet) tiszta formában leválasztható, ehhez a munkadarabot váltva kell meríteni az egyes fürdőkbe.

Ez a módszer akkor alkalmazható, ha az egyes rétegvastagságok elég nagyok, az átmenet során az öblítés biztosítható, és az áthelyezés során fellépő oxidáció nem befolyásolja érdemben a képződő anyag sajátosságait.

Összetételi moduláció létrehozása egyfürdős rendszerben:

Alapfeltétel: A két fém le kell tudni választani egyetlen fürdőből, és valamilyen fürdőüzemeltetési paraméter változásának hatására változnia kell a leváló anyag összetételének. A leggyakoribb esetben a modulált leválasztási paraméter az áramsűrűség vagy a potenciál, ritkábban más (pl. keverési sebesség).

Kis rétegvastagságok esetén (kb. $d < 50$ nm) csak ez alkalmazható!

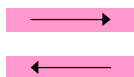
Mágneses/nemmágneses multirétegek

Az óriás mágneses ellenállás jelensége

Kiindulás: mágneses / nem-mágneses multiréteg 10 nm alatti ismétlődési távolsággal

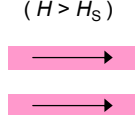
A szomszédos mágneses rétegek mágnesezettségének iránya...

ANTIPARALLEL
vagy VÉLETLEN
($H = 0$)



Nagy ellenállású állapot

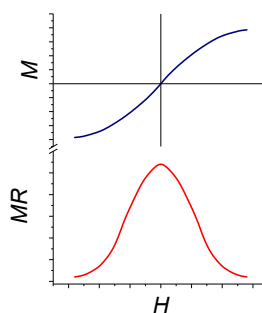
PARALLEL
($H > H_S$)



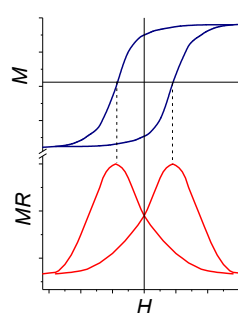
Kis ellenállású állapot

$$MR = (R(H) - R(H=0)) / R(H=0)$$

Erős AFM csatolás



Gyenge csatolás



A ma készülő merevlemezek olvasófeje majdnem kizárólag GMR elven működik. A GMR alapú érzékelők fizikai módszerekkel készülnek.

Mágneses/nemmágneses multirétegek

Óriás mágneses ellenállást mutató multirétegek előállításának módszerei
Az elektrokémiai leválasztás helye a módszerek sorában

	Fizikai módszerek (párologtatás, porlasztás, MBE)	Elektrokémiai leválasztás
Költség	nagy	alacsony
Hordozó elektromos vezetése	tetszőleges	fémes vagy félvezető
Rétegeképződés sebessége	kicsi	nagy
Mágneses réteg összetétele	mágneses fémek	nem-mágneses réteg anyaga is beépül
Mágneses rétegek közti csatolás	lehet	makroszkopikusan nem mutatható ki
Oscilláló mágneses ellenállás	lehet	esetleges
Mágneses ellenállás nagysága	az elméletnek megfelelő	legfeljebb fele a várt értéknek

Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 39
Péter László, MTA SZFKI

Mágneses/nemmágneses multirétegek elektrokémiai leválasztással

Az elektrokémiai leválasztás jellemzői

Az elektrolit:

- A kevésbé nemes fém (Fe, Ni, Co) sója nagy koncentrációban alkalmazva:
 $0,2 \text{ moldm}^{-3} < c_1 < 2,3 \text{ moldm}^{-3}$
- A nemesebb fém (Cu, Ag, Pt) sója 1-2 nagyságrenddel kisebb koncentrációban (c_2) alkalmazva; tipikus koncentráció arány: $7 < c_1/c_2 < 200$
- A kevésbé nemes fém leválasztásakor a nemesebb fém MINDIG leválik és stabil vagy metastabil elegyfázis keletkezik, melynek összetételét a leválasztás körülményei EGYÜTT szabják meg.

A szabályozott paraméter (p):

- | | | |
|--|------|--|
| - az elektródon átfolyó ÁRAM
(galvanosztikus módszer)
referenciaelektród nem szükséges,
az átfolyó töltést nem kell külön
mérni, a leválás sebességét az áram
közvetlenül szabályozza | vagy | - az elektród POTENCIÁLJA
(potenciosztatikus módszer)
referenciaelektród kell,
a leválás sebességét mérni
kell, a leválás hajtóerejét
lehet jól szabályozni |
|--|------|--|

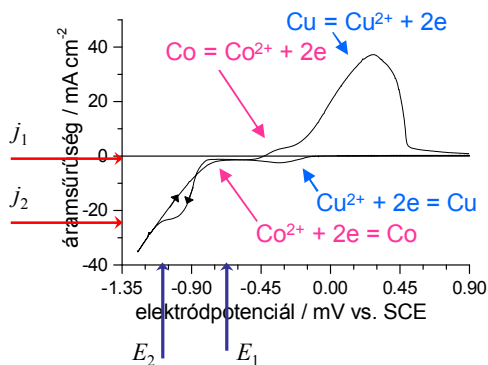
Elektrokémiai fémleválasztás – Ötvözetek leválasztása - 40
Péter László, MTA SZFKI

Multirétegek elektrokémiai leválasztása

Tájékozódás az elektrokémiai paraméterek között

Áramkontroll:

- jól meghatározott összetétel nagy áramok alkalmazásakor;
- rosszul definiált leválási potenciál kis áramok alkalmazásakor;
- a kevésbé nemes fém leválasztásakor nem érhető el a diffúziós határáram



Potenciálkontroll:

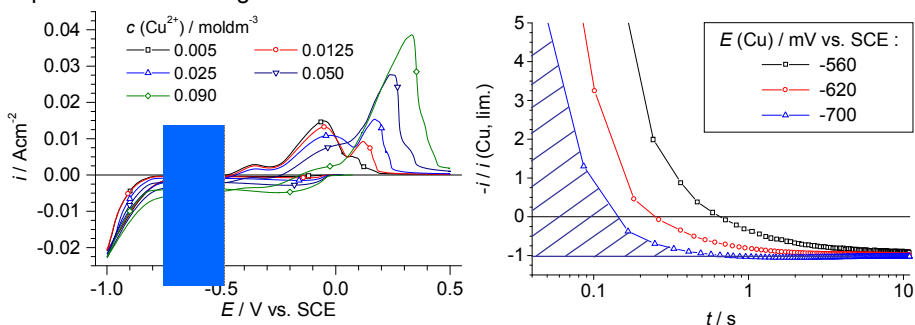
- jól definiált összetétel kis katódos potenciál alkalmazásakor;
- rosszul definiált áram nagy leválási potenciálon;
- a kevésbé nemes fém leválási sebessége mindig megegyezik a diffúziós határárammal

Saját fejlesztés: váltott üzemmódú leválasztás (G/P módszer)

Multirétegek elektrokémiai leválasztása: Optimalizálási problémák

Amikor a kevésbé nemes fém leválasztásáról áttérünk a nemesebb (nemmágneses) fém leválasztására: az addig leválasztott anyag nem feltétlenül marad intakt.

A potenciodynamikus görbék és a tranziensek információtartalma



A potenciodynamikus görbék csak a leválasztási paraméterek közelítőleges meghatározására alkalmasak. A potenciodynamikus görbék felvétele során a potenciál és az összetétel folyamatosan változik, míg impulzusos leválasztás során szinte „pillanatszerűen”.

Multirétegek elektrokémiai leválasztása: Optimalizálási problémák

Módszer:

Mérjük az áram-idő függvényt a kevésbé nemes fém leválasztásáról a nemesebb fém leválasztására való áttérés után

Az áramtranzienst a lehető legkisebb?

