

dc_92_10

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

**ELEKTROKÉMIAI ÚTON LEVÁLASZTOTT
FÉMES NANOSZERKEZETEK**

**Az értekezést készítette:
Péter László, Ph.D.**

MTA WIGNER FIZIKAI KUTATÓKÖZPONT
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet
Fémkutatási Osztály

Budapest
2012.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom elsősorban szüleimnek, akik tiszteletben tartották pályaválasztásomat, tanulmányaimhoz ideális feltételeket biztosítottak, és kicsi koromtól fogva alaposra és igényességre neveltek. Köszönöm nekik azt is, hogy kitartó segítségükkel felnőtt életem válságos időszakában is lehetővé tették, hogy választott pályámat folytassam.

Köszönöm feleségemnek, Erikának, hogy mellettem állt, biztatott és türelemmel támogatott a munkában, viselte a családról való gondoskodás összes nehézségét távollétem idején, töretlenül bízott munkám sikerében és segített átlendülnöm az utóbbi évtized számos nehéz időszakán.

Szeretném megköszönni mindazon tanárainknak a munkáját, akik hozzásegítettek a tudomány alapjainak elsajátításához és megismertették velem a tudomány csodálatos világát. Kiemelt köszönettel tartozom középiskolai kémiatanáromnak, néhai dr. Varga Ernőnek, továbbá diplomamunka és doktori témavezetőmnek, Láng Győzőnek.

Köszönöm munkahelyi vezetőmnek, Bakonyi Imrének, hogy 1998-ban a hazatérés és a tudományos életpálya lehetőségét kínálta nekem. Hálaival tartozom továbbá kitartó támogatásért és temérdek segítségért, ami meghatározó hatást gyakorolt szakmai kibontakozásomra. Köszönöm az MTA SZFKI (ma: MTA Wigner FK SZFI) kiváló szakmai közösségének és az intézet vezetésének a hozzájárulását munkám sikeréhez.

Köszönöm mindazon kollégák támogatását, akik szakmai tanácsokkal, mérési eljárásokhoz való hozzáférés biztosításával és bátorításukkal segítséget nyújtottak. Kiemelt köszönettel tartozom Vad Kálmánnak (MTA ATOMKI Elekronspektroszkópiai és Anyagtudományi Osztály) a mélységprofil-analitikai mérésekért és a példaértékű önzetlen együttműködésért.

Név szerint is szeretnék köszönetet mondani mindazon további kollégáknak, akikkel az itt bemutatandó munka egyes részterületein hosszabban is együttműködhettem:

Tóthné Kádár Enikő (MTA SZFKI, elektrokémiai labor), Tóth József (MTA SZFKI, transzport mérések), Pádár József, Pogány Lajos, Dégi Júlia (MTA SZFKI elektronmikroszkóp labor), Cziráki Ágnes (ELTE Szilárdtestfizikai Tanszék, diffrakciós mérések), Csík Attila, Katona Gábor (MTA ATOMKI, mélységprofil-analitika), David Rafaja, Christian Schimpf és Torsten Schucknecht (TU Bergakademie Freiberg, Németország, szerkezetvizsgálatok), Kiss László (MTA SZFKI, mágneses mérések), Pekker Áron (MTA SZFKI, atomerő-mikroszkópia), Kerner Zsolt (KFKI AEKI, mérőprogramok), Horváth Zsolt (MTA MFA, röntgendiffrakció), Molnár György (MTA MFA, hordozók előkészítése).

Köszönöm továbbá azon diákok és posztdoktorok hozzájárulását is, akik az utóbbi években részben vagy egészében az én irányításommal dolgoztak a csoportban:

Qun-Xian Liu, Volker Weichnacht és Josep M. Montero-Moreno (posztdoktor munkatársak), Neuróhr Katalin, Tóth Bence, José Manuel García-Torres, Szász Krisztián, Tim Böhnert és Marjan Jafari Fesharaki (doktorandusz hallgatók), Bartók András, Kupay Zita, Almási Balázs, Poór Veronika, Simon Eszter, Dolgos Miklós (diplomamunkások), Szűcs Edina, Filák László, Rolik Zoltán és Kis-Szabó Krisztián (nyári gyakorlatos hallgatók).

Ugyancsak köszönettel tartozom mindazért a sok-sok technikai segítségért, amivel a technikus kollégák járultak hozzá munkám sikeréhez.

TARTALOMJEGYZÉK

Az értekezésben használt jelölések jegyzéke	3
I. Bevezetés, előzmények	6
I.1. Magnetotranszport jelenségek	8
I.2. Mágneses ellenállás elektrokémiai úton leválasztott fémekben	11
I.3. Mágneses nanoszerkezetek leválasztásának járulékos elektrokémiai problémái	12
II. Célkitűzések	14
III. A kutatómunkában alkalmazott módszerek	16
IV. Multiréteges minták leválasztása és azok fizikai tulajdonságai	18
IV.1. Az elektrolit oldatok összetételének közös vonásai és a leválasztás lehetséges módjai	18
IV.2. Áramkontroll segítségével készült multiréteg minták (G/G módszer)	21
IV.3. A leválasztás optimalizálása a nemmágneses réteg leválasztásakor alkalmazott állandó potenciállal	28
IV.4. Az elektrolitoldatok komponenseinek szerepe a multirétegek leválasztásában	39
IV.5. Az elektrokémiai leválasztással létrehozott multirétegek szerkezeti jellemzői	42
IV.6. Elektrokémiai leválasztással készült Co/Cu minták magnetotranszport sajátosságai szobahőmérsékleten	47
IV.7. Elektrokémiai leválasztással készült multirétegek mágneses ellenállásának hőmérsékletfüggése	55
V. Elektrokémiai úton leválasztott multirétegek komponens-eloszlása	63
V.1. Kétkomponensű multirétegek mélységprofil-analitikai vizsgálata	65
V.2. Háromkomponensű multirétegek összetételi és mélységprofil-analitikai vizsgálata	67
V.3. Mintakészítés fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatokhoz	76
V.4. Az elektrolitikus multirétegek mélységprofil-analitikai vizsgálata fordított irányú porlasztással	79
VI. Elektrokémiai úton leválasztott ötvözetek komponens-eloszlása	86
VI.1. Egy preferáltan leváló ötvöző mélységi eloszlása Ni-X ötvözetekben	87
VI.2. Két preferáltan leváló kis koncentrációjú ötvöző mélységi eloszlása Ni ötvözetekben	92
VI.3. Elektrolitikus Ni-Fe-Co ötvözetek fordított mélységprofil analízise	94
VI.4. Preferáltan leváló komponensek mélységi eloszlásában kimutatott korrelációk	101
VII. Az eredmények gyakorlati hasznosításának lehetőségei és a további kutatási irányok	105
VIII. Az új eredmények összefoglalása (tézisek)	108
IX. Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények	113
X. Az értekezés témájához kapcsolódó egyéb saját publikációs tevékenység	116
XI. Felhasznált szakirodalom	121

AZ ÉRTEKEZÉSBEN HASZNÁLT JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

A jelölések magyarázata az első előfordulás helyén külön-külön is szerepel. A dolgozat egységes jelölésrendszere érdekében az alkalmazott jelölések az eredeti közlemények jelöléseitől helyenként eltérnek. (Zárójelben az angol kifejezést adtam meg, ahonnan a rövidítés ered.)

Rövidítések, betűszók, indexek

AP	antiparallel
C	koercitív; csak mágneses térnél, illetve koercitív erőnél (coercive)
CALC	számított (calculated)
CC	állandó áramra utaló index (constant current)
CP	állandó potenciálra utaló index (constant potential)
FM	ferromágneses
fcc	lapcentrált köbös (face-centered cubic)
G	galvanosztatikus (ill. áramkontrollra utaló)
GMR	óriás mágneses ellenállás (giant magnetoresistance)
H	hordozó
hcp	hexagonális (hexagonal close-packed)
LIM	határ-; határáramra utaló index (limiting)
LMR	longitudinális mágneses ellenállás
M	mágneses
NM	nemmágneses
NOM	névleges (nominal)
P	parallel vagy potenciosztatikus (potenciálkontrollra utaló)
R	relatív vagy relaxáció (impulzusok közötti szünetre utalóan)
S	telítési (saturation)
SP	porlasztási, porlasztásra vonatkozó (sputtering)
SPM	szuperparamágneses
SHE	standard hidrogénelektrod
SCE	telített kalomelelektrod (saturated calomel electrode)
SNMS	szekunder semleges tömegspektrometria (secondary neutral mass spectrometry)
TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp (transmission electron microscope)
TMR	transzverzális mágneses ellenállás
X	kémiai elem általában

Mennyiségek latin betűs jelölései: nagybetűk

E	elektródpotenciál
$FWHM$	valószínűség-sűrűség függvény félérték-szélessége (full width at half maximum)
F	Faraday-állandó (96485 C mol^{-1})
D	diffúziós együttható
H	mágneses tér
I	jelintenzitás (beütésszám/idő)
J	csatolási állandó a szomszédos mágneses rétegek között
M	mágnesezettség; moláris tömeg
MR	mágneses ellenállás (magnetoresistance)
N	rétegpárok száma; mágneses tartomány nagysága Bohr-magneton egységben
Q	töltés, ill. felületegységre jutó töltés (felületi töltéssűrűség)
R	elektromos ellenállás
T	impulzushossz vagy periódusidő

Mennyiségek latin betűs jelölései: kisbetűk

c	koncentráció oldatban (molaritás, mol dm^{-3})
d	vastagság, rétegvastagság (multirétegnél), mélység (porlasztásnál)
f	arányossági tényező
i	sorszám (komponensé, reflexió rendjéé stb.)
j	áramsűrűség
k	sebességi állandó általában vagy Boltzmann-állandó
l	távolság (jellemzően a hordozótól vagy a megelőző réteghatártól)
m	meredekség (függvényé)
n	töltésszám-változás elektrokémiai reakcióban
q	felületegységre jutó töltés (felületi töltéssűrűség)
t	idő
x	a nemmágneses fém móltörtje a leválasztott multiréteg mágneses rétegében
y	móltört a leválasztott anyagban (átlagos érték)

Mennyiségek görög betűs jelölései: nagybetű

Λ multiréteg periodicitása (rétegpár-vastagság)

Θ szög

Mennyiségek görög betűs jelölései: kisbetűk

γ kevésbé nemes mágneses fém móltörtje a szilárd fázisban az összes mágneses fémre vonatkoztatva

η áramkihasználás

λ hullámhossz (röntgensugáré röntgendiffrakciós módszernél) *vagy* a magnetotranszport függvény illesztésekor bevezetett új változó

μ mágneses momentum

μ_B Bohr-mageton

ρ sűrűség

σ kevésbé nemes mágneses fém ionjának koncentrációja az összes mágneses fém ionkoncentrációjára vonatkoztatva *vagy* Gauss-eloszlás szélességét megadó paraméter (szórás)

Az ötvözetek jelölésénél általában, ahol konkrét összetételről nem esik szó, kötőjeles írásmódot alkalmaztam, és a komponensek felsorolásánál igyekeztem a csökkenő móltört szerinti sorrendet követni (például: Ni-Fe-Co ötvözet). Az indexekkel vagy kötőjel nélkül megadott szilárd fázisú összetételek egyben az adott fázis mennyiségi összetételét is jelölik (például: Cd_5Ni , CdNi).

I. BEVEZETÉS, ELŐZMÉNYEK

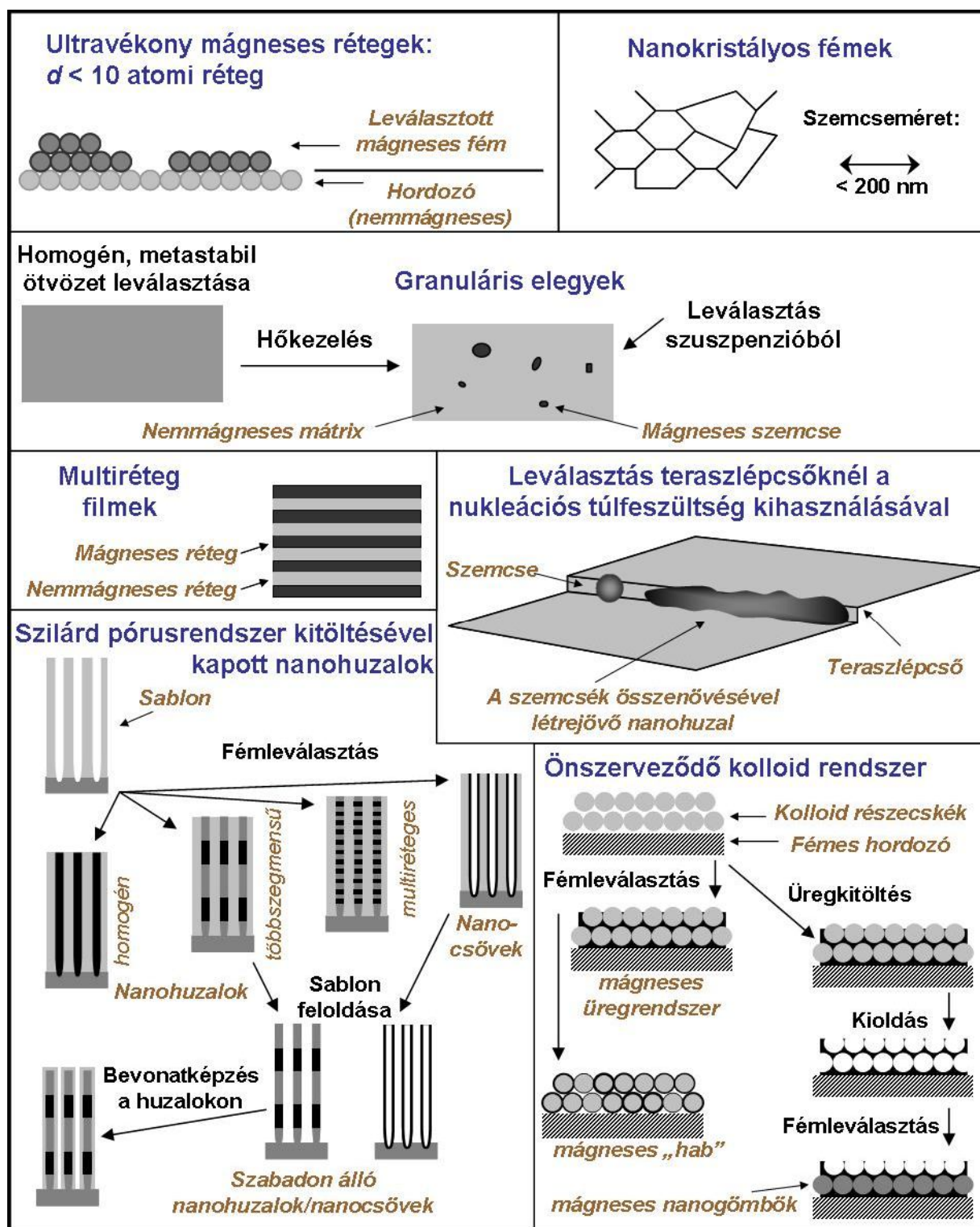
Az anyagtudományokhoz kapcsolódó megmunkálási módszerekben folyamatos változás figyelhető meg az elmúlt évtizedekben, melynek során a homogén és termodinamikai értelemben stabil fázissal rendelkező anyagok helyébe nemegyensúlyi eljárással készült metastabil és egyre kisebb méretskálákon tagolt anyagok lépnek. Szálerősítésű műanyagok, nanokristályos vagy amorf fémötvözetek, kompozit anyagok és igen nagy diszperzitású részecskéket tartalmazó rendszerek váltják fel a korábban használt homogén anyagokat. A változások hajtóereje sokrétű: felöleli a mechanikai tulajdonságok széles körét (mint például a szakítószilárdság, keménység, kopásállóság növelése), a korrózióval szembeni ellenállást, a megnövelt fajlagos felület igényét (például katalizátoroknál vagy adszorbenseknél), a kis koercitív térrel rendelkező mágneses anyagok létrehozását, de kiterjedhet az időbeni stabilitás növelésére is (például olyan többkomponensű diszperz rendszereknél mint a kozmetikai termékek sokasága).

A technológiai fejlesztések során előtérbe kerültek azok az anyagok, amelyeknek nagysága vagy az őket alkotó homogén tartományoknak legalább a tér egyik irányában vett mérete az 1-100 nm-es tartományba esik. Ezeket az anyagokat összefoglaló néven nanoszerkezetű anyagoknak vagy nanostruktúráknak, az előállításukat biztosító eljárásokat összességében nanotechnológiának szokás nevezni. [1]

Az elektrokémiai fémleválasztás önmagában is igen változatos lehetőségeket kínál mágneses nanostruktúrák kialakítására [2]. Az elektrokémiai fémleválasztással létrehozható mágneses nanostruktúrákról az 1. ábra mutat be egy összeállítást (ez az E17 közlemény összefoglaló ábrája alapján készült; a kivonat alapjául szolgáló szakirodalmi háttér ugyanott megtalálható). Amellett, hogy a vázolt módszerek némelyike egyelőre inkább tudományos kuriózumnak számít, fontos megemlíteni az elektrokémiai fémleválasztás három olyan sajátosságát, ami versenyképessé teszi a fizikai előállítási módszerekkel:

1. Az elektrokémiai leválasztás legalább egy nagyságrenddel nagyobb növesztési sebességet tesz lehetővé, mint a vákuumtechnikán alapuló fizikai eljárások (párologtatás, porlasztás, molekulásugaras epitaxia).
2. Elektrokémiai rendszerben a leválasztás és a réteg eltávolítása (anódos oldódás) változatlan körülmények között, egyetlen kísérleti összeállítás keretében valósítható meg.
3. Olyan rendszereknél, ahol a kitöltendő tér igen nagy mélység/átmérő aránnyal rendelkezik – sok nanopórusos anyag ilyen –, az elektrokémiai fémleválasztás az egyedüli lehetőség a póruskitöltésre és fémes nanoszerkezet létrehozására.

dc_92_10



1 ábra:

Mágneses nanostruktúrák létrehozásának különféle útjai elektrokémiai fémleválasztás segítségével ([E17] alapján).

I.1. MAGNETOTRANSZPORT JELENSÉGEK

A nanoszerkezetű anyagok tág csoportjából számomra elsősorban a fémek, illetve a fémek családján belül a mágneses fémeket is tartalmazó nanoszerkezetek voltak fontosak. A hagyományos mikrokristályos fémek esetén az elektrontranszportot jellemző jellegzetes távolságok (úgy mint a közepes szabad úthossz és a spindiffúziós távolság) a kristálméretnél jellemzően kisebbek [3]. Ezzel szemben a fémes nanoszerkezeteknél az összetételi moduláció távolságskálája legalább a tér egyik irányában kisebb, mint az elektrontranszportot jellemző jellegzetes távolságok. Emiatt a nanoszerkezetek esetében a közel egyensúlyi szerkezetű mikrokristályos anyagokhoz képest új típusú transzport-jelenségek tapasztalhatók.

A nanométer közeli összetételi modulációval rendelkező ferromágneses/nemmágneses struktúrák esetén fellépő egyik új jelenség az *óriás mágneses ellenállás* (giant magnetoresistance, elterjedt rövidítésével GMR). Az 1980-as évek legvégén felfedezett effektus kimutatásáért és értelmezéséért [4,5] 2007-ben Albert Fert és Peter Grünberg megkapta a fizikai Nobel-díjat.

Mágneses ellenállásról természetesen nemcsak nanoszerkezetek esetén beszélhetünk. A legtöbb fémes anyag elektromos ellenállása megváltozik külső mágneses tér hatására, ez a változás azonban csak a ferromágneses fémek esetében válik viszonylag jelentőssé és könnyen mérhetővé. A jelenséget elsőként Thomson (a későbbi Lord Kelvin) írta le [6]. A jelenség megértéséhez a mágneses fémek elektron sávszerkezetét kell alapul venni [7,8].

A mágneses ellenállás (MR) mint fizikai mennyiség többféle definícióval is megadható [3,S20,E40]. Ezek közül a jelen munkában csak az ún. konzervatív definíciót fogom használni:

$$MR(H) = \frac{R(H) - R_0}{R_0} \quad (1)$$

ahol H a külső mágneses tér, R az ellenállás, R_0 pedig az anyag zérus külső mágneses térben mért ellenállása. R_0 -nak sokszor célszerűbb a zérus külső mágneses térben vett ellenállás helyett az ellenállás nulla külső mágneses tér *közelében* tapasztalt szélsőértékét venni. A mágneses ellenállás konzervatív definíciójának előnye, hogy ha az ellenállás mágneses térben csökken – mint az a mágneses nanostruktúráknál szinte mindig történik –, akkor MR abszolút értéke legfeljebb 100% lehet.

A mágneses ellenállás számos módon mérhető. Ha az ellenállás méréséhez alkalmazott áram és a külső mágneses tér párhuzamos, akkor longitudinális, ha viszont az áram és a mágneses tér merőlegesek, akkor transzverzális mágneses ellenállásról beszélünk. A kétféle komponensre gyakran használjuk az *LMR* és *TMR* rövidítést is. A két komponens telítési értékének különbségével definiáljuk az anizotrop mágneses ellenállást: $AMR = LMR - TMR$.

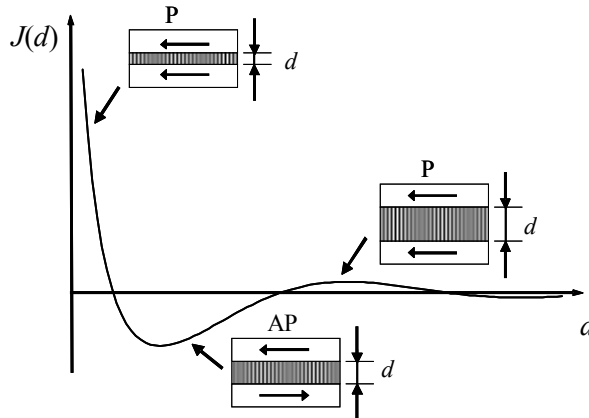
Ferromágneses fém elemek (Co, Ni, Fe) esetén fennáll az $LMR > 0$ és $TMR < 0$ összefüggés. Ezeknél az *AMR* értéke szobahőmérsékleten rendre kisebb, mint 2 %, és ötvözeteknél is legfeljebb 6 %-ot ér el (pl. Co-Ni ötvözeteknél [E10,9-11]).

Noha a GMR jelenség a nevét eredetileg az effektus nagyságáról kapta, a név jelentése mégis elsősorban a spinfüggő szórás mechanizmusára utal. A mágneses/nemmágneses nanostruktúrákban fellépő GMR jelenség lényege röviden a következő [7,8]:

Egy mágneses tartományban az elektronok szóródásának valószínűsége függ a elektron spinje és az adott helyen vett mágnesezettség viszonylagos irányától. A helyi mágnesezettség szempontjából kedvező spinorientációval rendelkező elektronok mágneses eredetű szórás nélkül haladhatnak az adott mágneses tartományban, míg a kedvezőtlen spinorientáció mágneses eredetű szórás fellépéséhez vezet. A teljes elektrontranszportot Mott nyomán két párhuzamos spincsatornán történő vezetésként tekintjük. A mágneses eredetű szórás hozzájárul az adott anyag teljes ellenállásához. Egymással váltakozó ferromágneses és nemmágneses[#] rétegeket tartalmazó anyagban a szomszédos mágneses rétegek mágnesezettségének iránya különféle módokon állhat be. Rendkívül kis rétegvastagság-fluktuációval rendelkező multirétegek esetén a nemmágneses réteg vastagságától függően mind parallel (azaz ferromágneses), mind antiparallel (azaz antiferromágneses) csatolás megvalósulhat a szomszédos mágneses rétegek mágnesezettsége között. A csatolás jellege a nemmágneses réteg vastagságának oszcilláló függvénye, míg a csatolási erősség a mágneses rétegek közötti elválasztó réteg vastagságának növelésével monoton csökken (lásd a 2. ábrát). Amennyiben az adott multirétegben a rétegvastagságok fluktuációja vagy más szerkezeti tényező nem teszi lehetővé az egyöntetű csatolás kialakulását, a szomszédos mágneses rétegek mágnesezettsége még rendszerint rendelkezik kisebb arányú antiparallel komponenssel. A nagy

[#] A mágneses térrel kölcsönhatásba kerülő anyag mágnesezettsége természetesen sohasem lesz szigorúan zérus. A nemmágneses anyag, nemmágneses réteg kifejezéseket e munka keretei között a nem ferromágneses, azaz diamágneses vagy paramágneses anyagoknak tartom fenn, igazodva a szakirodalomban megszokott egyszerű, de lényegretörő szóhasználathoz. A tárgyalt jelenségekben a nem ferromágneses fémek esetén a mágnesezettség irányának és nagyságának nincs jelentősége.

antiparallel mágnesezettség komponens a spindiffúziós távolságon belüli mágneses tartományoknál nagy ellenállású állapothoz vezet, mivel bármilyen spinű elektron transzportja során felléphet a mágneses eredetű elektronszórás is.



2. ábra:

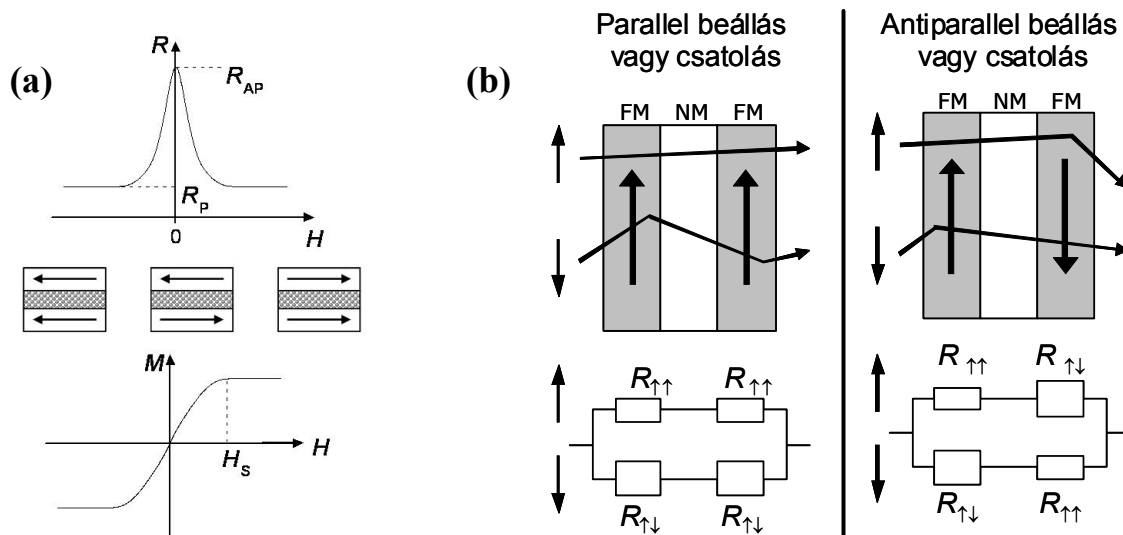
Mágneses/nemmágneses multiréteg mágneses rétegei között fellépő csatolás jellege és erőssége a nemmágneses réteg vastagságának függvényében (vázlatos ábra).

d : a nemmágneses réteg vastagsága,

$J(d)$: csatolási állandó

A "P" és "AP" jelölések a parallel, illetve antiparallel csatolásra utalnak.

Kellően nagy külső mágneses térbe helyezve a mágneses/nemmágneses multiréteget elérhető, hogy az összes mágneses réteg (ill. tartomány vagy domén) mágnesezettsége a külső tér irányába mutasson. Ilyenkor az ellenállás mindig csökken, mivel a két spincsatorna közül az egyik nem érintett a mágneses eredetű szórási eseményekben. A rétegek mágnesezettségének, a mágnesezési és magnetotranszport függvénynek alakulását és a jelenség egyszerűsített helyettesítő áramköri modelljét a 3. ábra mutatja be.



3. ábra:

(a) A mágneses ellenállás (fent) és a mágnesezettség térfüggése (lent) mágneses/nemmágneses multirétegnél, ha zérus külső mágneses térben antiparallel csatolás áll fenn a szomszédos rétegek mágnesezettsége között. A középső rész a rétegek vázlatos ábrázolását mutatja (világos: mágneses réteg; sötét: nemmágneses réteg), és a nyilak a mágnesezettség irányát jelzik az adott külső mágneses tér mellett. R_{AP} és R_P : ellenállás antiparallel, illetve parallel mágnesezettség beállás mellett; H_s : telítési tér.

(b) A mágneses/nemmágneses multiréteg ellenállását bemutató egyszerű helyettesítő áramkör ([12], [S20] és [E40] alapján).

A GMR jelenség felhasználható mágneses tér érzékelésére is. A GMR jelenség, illetve az annak elvi hátterén alapuló többrétegű egység, az ún. spinszelep [7,13] igen hamar teret nyert a mágneses adathordozók kiolvasó egységében. Ez ugyanis mind az érzékenység, mind a sebesség, mind a méret szempontjából előnyökkel rendelkezett a tekercsek segítségével történő kiolvasáshoz képest.

I.2. MÁGNESES ELLENÁLLÁS ELEKTROKÉMIAI ÚTON LEVÁLASZTOTT FÉMEKBEN

A GMR jelenség tanulmányozása fizikai módszerekkel (pl. vákuumpárologatással, porlasztással) előállított multirétegeken kezdődött meg. Hamar kiderült, hogy elektrokémiai fémleválasztással is létrehozhatók olyan anyagok, amelyekben megvan a megfelelő összetételi moduláció a GMR jelenség észleléséhez. Az első közlemény a GMR-t mutató elektrolitikus multirétegek tárgyában 1993-ban jelent meg [14], és azóta kb. 170 közlemény foglalkozott a témával. A GMR-t mutató multirétegek elektrokémiai fémleválasztással történő létrehozását az első sikeres próbálkozástól kezdve mint a vákuumrendszereken alapuló előállítási eljárások költséghatékony alternatívát tartják számon. A téma teljes szakirodalmát az S20 jelű közlemény tekinti át.

A témában megjelent közlemények számottevő része demonstrációs jellegű esettanulmány annak érzékeltetésére, hogy lehetséges különféle összetételű GMR-t mutató multirétegek előállítása elektrokémiai fémleválasztással is. A teljes szakirodalmi palettának csak kis része az, amely vállalkozik akár az elektrokémiai fémleválasztás paramétereinek szisztematikus tanulmányozására, akár a kapott multiréteg mintákban a "leválasztási körülmények → szerkezet → mágneses és magnetotranszport sajátságok" hatáslánc részletes feltárására. Az ilyen tanulmányok következetes elvégzése azonban elengedhetetlen annak tisztázásához, hogy az elektrolitikus GMR multirétegek miért mutatnak egyrészt kisebb mágneses ellenállást a fizikai módszerekkel előállított hasonló mintákhoz képest, illetve miért nem találunk megfelelő antiparallel csatolást az elektrolitikus multirétegek mágneses rétegei között [E9]. Hasonlóképpen csak a rendszerezett vizsgálat képes megválaszolni azt a kérdést, hogy az elektrolitikus multirétegek esetén a telítés eléréséhez szükséges mágneses tér miért válik a ferromágneses anyagoknál megszokott 1-2 kOe-es tér helyett sok esetben néhányszor 10 kOe-es nagyságúvá, és mi okozza a szuperparamágneses jellegű viselkedés fellépését. (Szuperparamágneses viselkedésről akkor beszélünk, ha az anyag adott tartományában a spinek

közötti csatolás ferromágneses jellegű, de a rendszer kicsi mérete és a termikus fluktuáció miatt a mágnesezettség iránya időben véletlenszerűen változik.)

Mindezek a jelenségek szorosan összefüggenek azzal, hogy a fémleválasztás során alkalmazott fürdő milyen anyagokat tartalmaz és milyen kémiai jelenségekre kell számítani a fémionok redukcióján kívül. A fellépő jelenségek komplex értelmezéséhez szükség van az elektrolitban fellépő fémiontranszport figyelembevételére, a mágneses és nemmágneses fémek egymás felületén történő nukleációjának megértésére, a rácsillesztetlenség szerepének magyarázatára a nukleáció és a folytonos réteg kialakulásának vonatkozásában, a kevésbé nemes mágneses fém viselkedésének leírására a nemesebb nemmágneses fém ionjának jelenlétében, a nemelegyedő fémek szegregációjának felismerére, továbbá a galvántechnikából sokszor csupán a hagyomány alapján átvett, de a kialakuló szerkezet sajátosságait erősen befolyásoló adalékanyagoknak a leválasztási folyamatban játszott szerepének megértésére is. A fent említett jelenségek körét kiegészítve a mágneses és magnetotranszport sajátosságok tanulmányozásával olyan interdiszciplináris területre érünk, amelynek kémiai vonatkozásai a fizikusok, míg fizikai háttere a vegyészek számára jelent nehézséget, de kellő fizikai-kémiai ismeretek birtokában az egész jelenségkör együttesen és egységesen kezelhető. A fent vázolt és tudományágak közötti határterületeket is részben átívelő kutatómunka számomra igazi kihívást jelentett, és munkám számottevő részét képezte az elmúlt másfél évtizedben.

Az elektrolitikus multirétegek fizikai jellegű vizsgálatait számos analitikai jellegű eljárás alkalmazása teheti teljesebbé. Így például sor került az elektrolitikus multiréteg minták felületi érdességének tanulmányozására vagy viszonylag nagy rétegpár-vastagsággal rendelkező minták mélységprofil-analitikai vizsgálatára is. Ezen eljárások alkalmazása korábban elszigetelt próbálkozások keretein belül történt [15,16], és a vizsgálatokat végző kutatók nem törekedtek arra, hogy az ezekből kapott eredményeket egységbe foglalják. Ez utóbbi törekvés vonult végig azokon a munkáimon, amik az elektrolitikus multiréteg minták mélységi komponens-eloszlásának tanulmányozásával függenek össze.

I.3. MÁGNESES NANOSZERKEZETEK LEVÁLASZTÁSÁNAK JÁRULÉKOS ELEKTROKÉMIAI PROBLÉMÁI

A mágneses/nemmágneses multirétegek tanulmányozása akaratlanul is felszínre hozott számos olyan kérdést, amelyek maguknak a tömbi (azaz: nem szándékoltan nanoszerkezetű és nem a nanoszerkezetek leválasztásánál megszokott impulzusos, hanem egyenáramú leválasztással létrehozott) mágneses anyagoknak és egyéb ötvözeteknek a leválasztás-

tásával függenek össze. A több mágneses fémot tartalmazó ötvözetek gyakorlati jelentősége abban áll, hogy a megfelelő ötvözés nagyobb telítési indukcióhoz és kisebb koercitív térhez vezet, mint elemi mágneses fémeknél, így ezek elektrokémiai leválasztása fontos lehet a mágneses adathordozók és szenzorok fejlesztésénél. Elektrokémiai leválasztással létrehozott mágneses ötvözetekről számos tanulmány készült, amelyekben a leválasztott rétegek vastagsága 1 μm körüli, azaz mind a mágneses tulajdonságok, mint az elektromos transzport szempontjából tömbi anyagnak tekinthetők. A szakirodalom rendezett és szisztematikus ismereteket közöl a mágneses tulajdonságoknak az előállítási paraméterektől való függése tekintetében, ugyanakkor kisebb ellentmondások lelhetők fel a leválasztott anyagok (pl. Ni-Fe-Co ötvözetek) összetételének vastagság mentén történő változása terén [17-20]. Az ultravékony elektrolitikus mágneses rétegekre vonatkozó eredmények azonban a mágneses tulajdonságok szempontjából sem egységesek, és az összetételi vizsgálatok is rendre hiányoznak. Mindezek felvetik annak a kérdését, hogy valóban elhanyagolható-e a leválasztási folyamat kezdetén fellépő tranziens jelenségek, és valóban homogén anyagokat kapunk-e már néhányszor 10 nm-es vastagság-skálán is, ha állandó leválasztási körülményeket alkalmazunk. E vonatkozásokban célszerűnek látszott a multirétegek esetén is hasznos információt nyújtó mélységprofil-analitikai módszerek alkalmazása tömbi, illetve egyenáram alkalmazásával leválasztott anyagokra. A mágneses fémötvözetekkel kapcsolatban megkezdett mélységprofil vizsgálatok igen hamar felvetették azt az igényt, hogy a mágneses sajátságoktól teljesen függetlenül a különféle elektrokémiai együttleválási módozatokat is jellemezni kell aszerint, hogy milyen komponens-eloszláshoz vezetnek a leválás kezdeti szakaszában.

A mélységprofil-analitikai módszerek alkalmazását összekapcsoltam egy olyan technikai újítással, ami lehetővé tette a leválasztott anyagok hordozó közeli zónáinak tanulmányozását. Ennek azért van jelentősége, mert a nagy mintamélységből származó jel minden roncsolásos mélységi analitikai eljárás során a roncsolásos eljárás okozta felületi érdesség növekedés és a kiindulási érdesség egymásra hatásának eredményeként alakul ki. Emiatt a nagy mélységben levő zónák észlelése során a módszerek mélységi feloldása már jóval kisebb, mint a felület közeli rétegeknél volt az eljárás megkezdésekor. Ezek a problémák az elektrokémiai leválasztással készített minták analízisében azért különösen jelentősek, mert a felületi érdesség növekedése a mintavastagsággal egyenáramú elektrokémiai fémleválasztás során rendszerint viszonylag gyors, így a leválási folyamat nem írható le egyetlen térbeli változó segítségével (ami a kiindulási hordozótól mért merőleges távolság, ill. a mintavastagság lehetne, ha a minta közben végig planáris maradna).

II. CÉLKITŰZÉSEK

Dolgozatomban olyan anyagokkal foglalkozom, amelyekben az elektrokémiai leválasztás során vagy szándékosan alakítjuk ki a néhány nanométeres ismétlődési távolságú összetételi modulációt a leválasztási paraméterek megfelelő változtatásával (modulációjával), vagy az összetételi változások spontán jönnek létre a leválasztási paraméterek konstans értéke mellett jellemzően 200 nm-nél nem nagyobb távolságokon. A célkitűzések az anyagcsoportok előállításának, fizikai tulajdonságainak és összetételi változásainak vizsgálata szerint három csoportba különíthetők el.

Az elektrokémiai leválasztással létrehozott mágneses/nemmágneses multirétegek előállításával és fizikai tulajdonságainak vizsgálatával kapcsolatban célom volt magának a leválasztási eljárásnak a megértése annak fényében, hogy a leválasztás során a létrehozott fémes nanoszerkezet magával az elektrolitoldattal, azaz egy reaktív közeggel végig érintkezésben marad. Ez olyan lényeges különbséget jelent a vákuumtechnikán alapuló fizikai módszerrel történő leválasztásokhoz képest, ami a korábbiakban nem kapott a szakirodalomban megfelelő figyelmet. Az elektrokémiai leválasztási folyamat megértésétől aztán egyenes út vezet azon módszerek felé, amik lehetővé teszik a leválasztási eljárás paramétereinek optimális megválasztását. Az optimalizációs eljárás célja egyrészt az, hogy a nominális összetétel és a ténylegesen meghatározható összetétel azonos legyen, másrészt az, hogy a leválasztás során olyan morfológiai változások se történjenek, amik rontják a multiréteges minták tulajdonságait, ezek között is elsősorban a fő vizsgálati paraméternek tekintett mágneses ellenállást. Ugyancsak célom volt egységes értelmezést adni a leválasztás folyamatát befolyásoló különféle körülményeknek, úgy mint a pH és az adalékanyagok hatása különösen a minták mágneses ellenállására. A kapott mágneses/nemmágneses multirétegek fizikai tulajdonságainak vizsgálata során a fő törekvésem az volt, hogy világos szabályszerűségeket állapítsak meg az "előállítási paraméterek → szerkezeti tulajdonságok → transzport sajátságok" ok-okozati láncolatában.

Az elektrokémiai leválasztással létrehozott multirétegek összetételi változásának vizsgálatával kapcsolatban az a cél vezérelt, hogy megfelelő analitikai eljárás alkalmazásával a kapott anyagok mélységi komponens-eloszlását a nanométeres méretskálán jellemezni tudjam. Nagyon érdekes problémának találtam, hogy az összetételi változásokat összefüggésbe lehet-e hozni a leválasztás során fellépő morfológiai változásokkal, illetve a minőségi megállapításokon túl ezeket lehetséges-e egységes kvantitatív módszerrel is kezelni.

Az *egyenáramú elektrokémiai leválasztással előállított ötvözetekkel* kapcsolatban több két- és háromkomponensű rendszert vizsgáltam meg. Ezeket az ötvözeteket korábban a növekedési irányban nézve homogénnek gondolták (vagy legalább is az adott összetételű anyagokra nézve nem volt szakirodalmi adat a növekedés kezdeti szakaszában a felület normálisa mentén kialakuló inhomogenitásról, az elektrokémiai leválasztással készült más összetételű anyagokra vonatkozó szórványos adatokból pedig nem vontak le általános következtetéseket [21,22]). Mivel ezen ötvözeteknél az összetételi változások nem a leválasztási paraméterek modulációjának eredményeként, hanem spontán jönnek létre, a célom a megfelelő nanoanalitikai módszer kiválasztása és alkalmazása volt annak érdekében, hogy a minták kvantitatív jellemzése is lehetővé váljék. Elsősorban mélységprofil-analitikai módszer alkalmazásával kívántam vizsgálni a fémleválasztás során a hordozó közelében kialakuló összetételi zónákat, és olyan módszert igyekeztem kifejleszteni, hogy a hordozó közelében is nagy felbontással jellemezhessem a leváló fémötvözetet. Igyekeztem általános érvényű választ találni arra, hogy az elektrokémiai fémleválasztás kezdeti szakaszában az oldatbeli fémionok transzportja miként vehető figyelembe a leváló fém összetételének kialakításában, és mi a szerepe a leválási preferenciának a hordozó közeli zóna összetételének változásaiban. Az utóbbi kérdést több együttleválási módozat esetén is igyekeztem tanulmányozni.

III. A KUTATÓMUNKÁBAN ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

Az elektrokémiai fémleválasztással kapcsolatos kísérleteket és a minták készítését nagyrészt EF453 típusú elektrokémiai munkaállomással, majd 2010-től részben Ivium CompactStat berendezéssel végeztem. Az egyenletes árameloszlást és anyagtranszportot, illetve ezen keresztül egyenletes laterális komponenseloszlást biztosító elektrokémiai cellákat saját magam terveztem. A cellában a katód a cella alján vízszintesen foglalt helyet és kitöltötte a cella alsó szakaszának teljes keresztmetszetét, ami segítette mind a szélhatás kiküszöbölését, mind az egyenletes árameloszlás biztosítását. Ez a cellatípus szolgált a legtöbb minta előállításához [S5, S7-S24]. Ahol ennek jelentősége lesz, ott az ettől való eltérést külön is megemlítem. Önhordó minták előállításához olyan katódot alkalmaztam (Ti lemez vagy amorf gyorshűtött fémötvözet szalag), amiről a minták károsodás nélkül elválaszthatók voltak a mintakészítés után. A magnetotranszport mérések céljára készített vékony (nem önhordó), továbbá a mélységprofil-analitikai vizsgálatok legnagyobb részéhez leválasztott mintáknál a katód Si lemezre párologatott vékony fémréteg volt (rendre Cr(5nm)/Cu(20nm)).

A minták készítéséhez a szakirodalomban részletesen leírt egyfűrdős eljárást alkalmaztam, amelyben az összes reaktáns egyetlen elektrolitoldatban van jelen, az összetételi modulációt pedig a leválasztás elektromos paraméterének (áram vagy potenciál) váltakozása idézi elő. Impulzusos leválasztáskor az áramkontroll alkalmazására (galvanosztatikus módszer) G, potenciálkontroll alkalmazásakor (potenciosztatikus módszer) P jelzéssel utalok. Például, a „G/G módszer” két egymást követő áramimpulzusból felépülő periódust jelöl.

Az egyes mintacsoportok előállításához használt elektrolit oldatok összetételét az adott mintacsoport tárgyalásánál tüntetem fel, ahol a konkrét adatoknak jelentősége van, illetve az ábrafeliratokban utalok rájuk. A multiréteg szerkezetű mintáknál a mágneses rétegben kisebbségi komponensként mindig jelen lévő nemesebb fémeket az egyszerűség kedvéért nem tüntetem fel azokban az esetekben, ahol ennek nincsen kifejezett jelentősége (pl. Co-Cu/Cu helyett röviden Co/Cu jelölés áll). A réteghatárok megadásánál a „//” jelölést ott alkalmazom, ahol a szomszédos rétegek más módszerrel (pl. párologtatást követően elektrokémiai leválasztással) vagy más elektrolitoldat felhasználásával készültek, míg az egyszeres „/” jelölés áll minden olyan helyen, ahol a réteghatár azonos módszerrel történő leválasztás során vagy azonos elektrolitból a leválasztási paraméter modulációjának eredményeként jön létre.

A minták bruttó összetételének elemzése egy JEOL-840 típusú pásztázó elektronmikroszkóp RÖNTEC gyártmányú elemző feltétjének segítségével történt.

Magnetotranszport vizsgálatokhoz egy házi építésű, a kutatómunka során alegységeiben és programozásában többször továbbfejlesztett mérőrendszert használtam, amely elektromágnesből, annak tápegységéből, a mágneses tér mérésére szolgáló Hall-szondából, áramgenerátorból, nanovoltmérőből (Keithley), számítógép-vezérelt méréspontváltóból és számítógépes adatgyűjtő rendszerből állt. A mágneses ellenállás mérésekor a külső mágneses tér iránya a minta síkjában volt, és a mágneses ellenállást mind longitudinális, mind transzverzális helyzetben megmértem (előbbinél a mérőáram a mágneses térrel párhuzamos, utóbbinál a kettő egymásra merőleges). Az alacsony hőmérsékleten végzett magnetotranszport vizsgálatokat egy Leybold gyártmányú zárt ciklusú hélium-kriosztát és a fent ismertetett mérőállomás együttes használatával oldottam meg. A magnetotranszport adatokat minden esetben négy pontos lineáris módszerrel mértem. A mágneses mérések egy Foner típusú vibrációs magnetométer, illetve egy Quantum Design gyártmányú SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) magnetométer segítségével történtek. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat az együttműködő partnereink által üzemeltetett különféle típusú (jellemzően Philips, ill. Bruker gyártmányú) diffraktométerek segítségével sikerült megoldani. Ugyancsak külső együttműködések keretében volt lehetőségem a minták transzmissziós elektronmikroszkóppal történő tanulmányozására.

A minták mélységi komponens-eloszlásának vizsgálata a debreceni ATOMKI Elektronspektroszkópiai és Anyagtudományi Osztályán üzemeltetett szekunder semleges tömegspektrometriás (Secondary Neutral Mass Spectrometry, SNMS) készülék használatával történtek (típus: INA-X, gyártó: SPECS GmbH). A porlasztáshoz használt Ar^+ ionok energiája 350 eV volt, amely elég kicsi ahhoz, hogy a mintában a porlasztás nem okoz számottevő komponens-keveredést. A detektált nuklidok a különféle elemekre a következők voltak: ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{58}Ni , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{106}Pd . A mélységprofil függvények ($\nu_i(d_{\text{SP}})$) számolásának módját a primer $I(t_{\text{SP}})$ függvényből az S13 közleményben részletesen megadtuk. A mélységi komponens-eloszlással kapcsolatos bonyolultabb számításokat egy MAPLE programban futtatott algoritmus segítségével oldottuk meg [23].

Az atomerő mikroszkópi mérésekhez a Veeco Metrology cég MultiMode AFM készülékét használtuk. Az értekezésben felhasznált felületi durvaság adatok mind telítési értékek, azaz olyan nagy távolság-skálán (5-20 μm) meghatározott adatok, amelynél a felületi durvaság már nem változik.

IV. MULTIRÉTEGES MINTÁK LEVÁLASZTÁSA ÉS AZOK FIZIKAI SAJÁTSÁGAI

IV.1. AZ ELEKTROLIT OLDATOK ÖSSZETÉTELÉNEK KÖZÖS VONÁSAI ÉS A LEVÁLASZTÁS LEHETSÉGES MÓDJAI

A mágneses/nemmágneses multirétegek elektrokémiai leválasztásához az ún. egyfűrdős módszert alkalmaztuk [24]. Ez annyit jelent, hogy egyazon elektrolit oldat tartalmazza mind a mágneses, mind a nemmágneses fém ionjait. Az egyfűrdős rendszerek alkalmazásakor az összetételi modulációt a leválasztás valamely elektromos paraméterének, azaz a leválasztásra használt áramnak vagy a potenciálnak a modulációjával érjük el. A többfűrdős rendszerekben a minták váltakozva érintkeznek a különféle anyagok sóit tartalmazó fűrdőkkel. Noha a többfűrdős rendszer nagyobb szabadságot ad a felhasználónak az oldatok összetételének és a leválasztás paramétereinek meghatározásában, a váltakozó merítés, az oldatsere vagy az áramló oldat összetételi modulációjának technikai megvalósítása igen bonyolult feladat, és a kapott anyagok sajátságai rendre nem jobbak az egyfűrdős rendszerekkel kapott mintákhoz képest [25].

Az egyfűrdős rendszerek alkalmazásának az alapelve az, hogy a mágneses fém sója nagy, míg a nemmágneses fém sója kis koncentrációban van jelen a fűrdőben. A „nagy” koncentráció néhány tized mol/liter értéktől a vascsoporthoz tartozó fémek sóinak telítési koncentrációjáig, azaz pl. nikkel-szulfamát esetén 2,3 mol/liter értékig terjedő tartományt jelent. A nemmágneses fém sóját rendre mintegy másfél-két nagyságrenddel kisebb koncentrációban alkalmazzák (lásd pl. az [S20] közlemény 2., 3. és 4. összefoglaló táblázatát). A gyakorlatban előforduló nemmágneses fémek (túlnyomórészt Cu, illetve alkalmanként Ag, Pd, Pt vagy Au) mind nemesebbek, mint a mágneses fémek, azaz a megfelelő fémion/fém rendszerek standardpotenciálja lényegesen pozitívabb, mint a mágneses fémek és azok kationjai által alkotott rendszereké. A mágneses tulajdonságoktól és a fémion/fém redoxirendszerek standardpotenciáljától független hasonlóság, hogy a fent említett nemmágneses fémek és a vascsoporthoz tartozó fémek egymással ún. normális együttleválási viszonyban vannak. A normális együttleválás alatt Brenner nyomán [26] azt értjük, hogy a kevésbé nemes fém a nemesebb fém leválása során biztosan nem épül be ötvözőként a leváló fémbe addig, amíg a leválasztás során alkalmazott potenciál el nem éri a kevésbé nemes fém ionjának a saját anyafémén történő leválasztásához szükséges értéket. Áramkontroll esetére megfogalmazva az előző állítást ez egyenértékű azzal, hogy amíg a nemesebb fém ionjának transzportja biztosítja

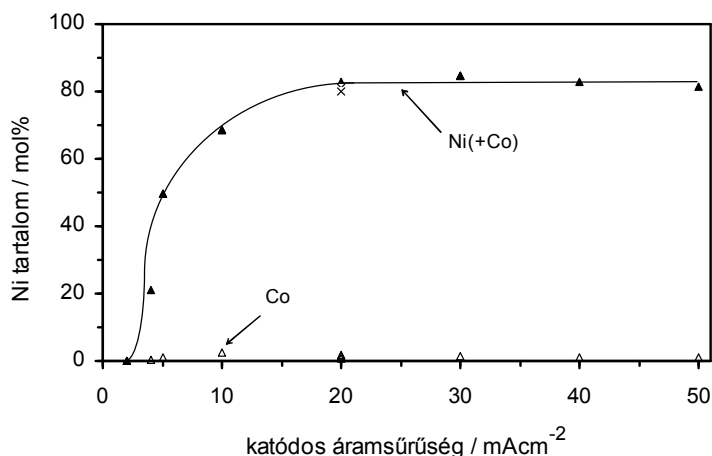
az alkalmazott áram fenntartásához szükséges iontranszportot, addig a nemesebb fém lesz az egyedüli leváló komponens.

A normális együttleválási mód fennállása lehetővé teszi, hogy a nemesebb (nemmágneses) fém tisztán leválasztható legyen akkor is, amikor a mágneses fém ionjai sokkalta nagyobb koncentrációban jelen vannak az alkalmazott oldatban. Ugyanakkor a kevésbé nemes mágneses fém leválasztása során akár a potenciál, akár az áram a szabályozott paraméter, a nemesebb fém leválása nyilvánvalóan nem küszöbölhető ki. Ennek megfelelően a mágneses fém az egyfűrdős rendszerekben sosem egykomponensű anyagként, hanem mindig ötvözetként válik le. A mágneses fém összetételét az elektrolit tulajdonságai (elsősorban a fémion-koncentrációk és a pH), a leválasztás elektromos paraméterei és a hidrodinamikai viszonyok együttesen határozzák meg, de a mágneses fém móltörtje elérheti akár a 0,99-et is.

Nyilvánvaló, hogy minél nagyobb a fémion-koncentrációk aránya és a mágneses fém leválasztásához használt áram, annál tisztább mágneses fémet kapunk. A nemmágneses fém sóját azonban gyakorlati okokból nem alkalmazhatjuk tetszőlegesen kis koncentrációban. Egyrészt minél kisebb a koncentráció, annál lassúbb lesz a nemmágneses fém leválása, és emiatt a koncentrációval fordított arányban nő a mintakészítési idő. Másrészt a fűrdő kimerülése a nemmágneses fém sójára annál hamarabb következik be, minél kisebb a fémion koncentrációja. Ezek a tényezők rendszerint kb. 10 mmol/liter körüli optimális koncentrációt határoznak meg a nemmágneses fém sójára nézve. (Az egyéb szempontok részletes kifejtése megtalálható az S20 közlemény 4. fejezetében.)

A nemmágneses és mágneses fém együttleválásának normális jellegét kétféle módon szokás ellenőrizni. Az első módszer szerint adott leválasztási paraméterekkel (pl. adott áramsűrűség alkalmazásával) készített tömbi minták összetételének meghatározása kijelöli azt a paraméter-tartományt, ahol a tiszta nemmágneses fém leválására számíthatunk. Ez esetben „tömbi” mintának minősül a mikrométeres teljes mintavastagság is, a kifejezés itt a multirétegekben alkalmazott nanométeres rétegvastagságoktól való megkülönböztetést szolgálja. Egy ilyen típusú vizsgálat eredményét mutatja be a 4. ábra az Ni-Cu elempárra vonatkozóan. Egy másik elterjedt módszer szerint felvesszük a rendszer polarizációs görbét, illetve az ennek jó közelítését jelentő potenciodynamikus görbét a potenciállal negatív irányba haladva. Hasonlóképpen megfelel a teljes ciklikus voltammogram felvétele is, ez esetben az oldódási folyamatokról is képet alkothatunk. A görbén a kis koncentrációban jelen lévő nemmágneses fémionok redukcióját a kis katódos polarizáció mellett észleljük, és a mágneses és nemmágneses fém leválási potenciáljának különbségétől függően hosszabb-rövidebb

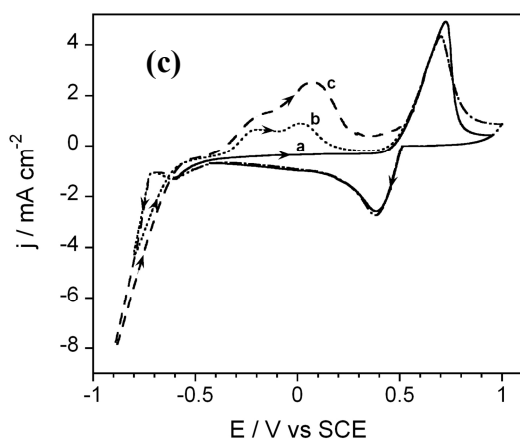
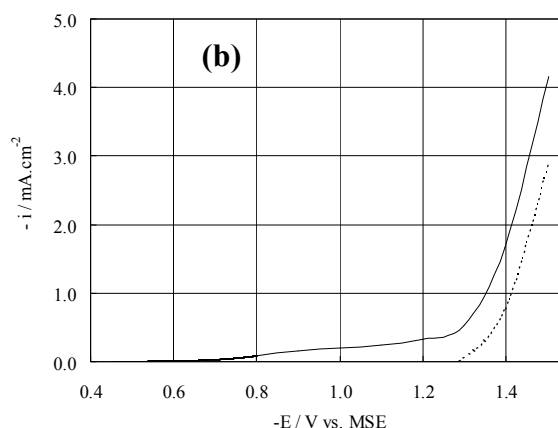
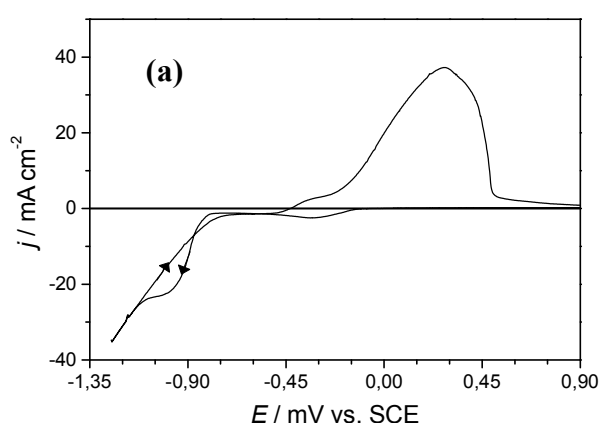
diffúziós határáram szakaszt tapasztalhatunk (rendszerint még akkor is, ha nyugvó oldattal dolgozunk). Néhány rendszer ilyen módon felvett potenciodynamikus görbéit az 5. ábra mutatja be.



4. ábra:

Nikkel és réz együttleválása során kapott bevonat-összetétel egyenáramú leválasztás esetére a katódos áram-sűrűség függvényében [S1]

Példa hasonló vizsgálatokra más elem-párnál: Fe-Pt [27], illetve más mágneses/nemmágneses multirétegeknél: Ni-Fe/Cu [28]



5. ábra:

Fémek együttes leválásának vizsgálata és a normális együttleválási mód ellenőrzése voltammetria alkalmazásával.

(a): Co és Cu [S3]

(b): Ni és Cu [S4]; a szaggatott vonal a Ni leválásához rendelt részáram-sűrűséget mutatja a levált ötvözet összetételéből számolva

(c): Co és Ag [S17]; az anódos irányba történő pásztázás során a különbség a katódos határok eltérése-ből adódik.

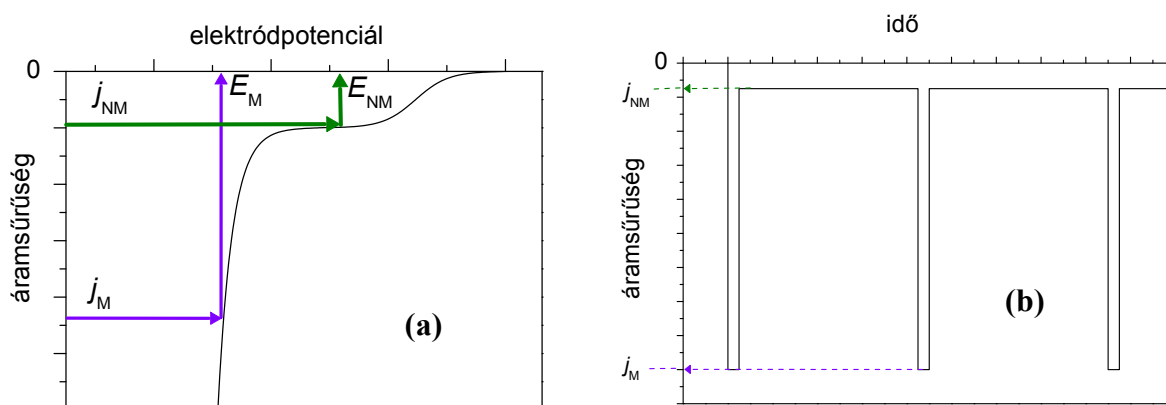
Egyéb példák a módszer alkalmazására:

Ni-Cd [29], Co-Pt [30], Fe-Cu [31], Ni-P/Cu [32], Fe-Co-Ni/Cu [33]

Multirétegek egyfűrdős rendszerben történő leválasztása a megfelelő elektromos paraméter (áram vagy potenciál) modulálásával történik. Formailag ez analóg a galvánteknikában impulzusos leválasztásnak nevezett folyamattal [34]. A galvánteknikában az impulzusidő rendszerint az 1-50 ms tartományba esik, a cikluskitöltési tényező 5-40 %, és az impulzusos leválasztás előnyei elsősorban a szemcseméret csökkenésében és a szóróképesség növekedésében nyilvánulnak meg. Ezzel szemben a multirétegek létrehozásakor a mágneses fém leválasztásának ideje 0,1-2 s, a nemmágneses fém leválasztásának időtartama 5-50 s, és az elektromos paraméterek vezérlése kizárólag az elérendő rétegvastagságtól függ.

IV.2. ÁRAMKONTROLL SEGÍTSÉGÉVEL KÉSZÜLT MULTIRÉTEG MINTÁK (G/G MÓDSZER)

Az áramkontroll alkalmazása a műszer egyszerűsége miatt vonzó megoldást kínál a mágneses/nemmágneses multirétegek leválasztására. Az áramkontroll során alkalmazandó áramsűrűség értékek megválasztásának elvét és az alkalmazott impulzus-kombinációt a 6. ábra mutatja be.



6. ábra:

(a) Az áramsűrűség megválasztásának elve multirétegek G/G módban történő leválasztásakor, feltüntetve a kialakuló elektrodpotenciált is.

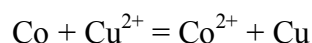
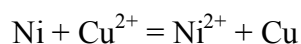
(b) Az impulzusos leválasztás impulzusrendje G/G módban.

(A tengelyeken feltüntetett mennyiségek értékei a vázlatos ábrákon az áramsűrűség nulla értékét leszámítva önkényesek. Az M index a mágneses, az NM index a nemmágneses rétegre utal.)

Az áramkontroll alkalmazása során a nemmágneses fém leválasztásához olyan áramsűrűséget kell alkalmazni, hogy a mágneses fém ionjai semmiképpen ne redukálódjanak. Amennyiben ugyanis a nemmágneses fémbe mágneses szennyező kerül, akkor a vezetési elektronok a szomszédos mágneses rétegek között is spinfüggő szórást szenvedhetnek a lokalizált mágneses momentumokon. Emiatt a spinmemóriahossz túlságosan kicsi lesz, és a célparaméterként kezelt mágneses ellenállás értéke drasztikusan csökken. Ezért az

áramkontroll alkalmazása során a nemmágneses fém leválasztásához választott áramsűrűségnek tartósan kisebbnek kell lennie annál, mint amit a nemmágneses fém ionjának fluxusa elvben lehetővé tenne (az S4 közleményben ez az érték például a ciklikus voltammetriás elővizsgálat alapján becsült határáram 90%-a volt). A nemmágneses fém leválasztása során a transzportkontrollált áramsűrűséget (diffúziós határáram-sűrűséget) azért nem lehet elérni, mert az kismértékben változik a viszonylag nagy (rendszerint legalább 1-3 óras) mintakészítési idő során. Míg egyterű cellában a nemesebb nemmágneses fémből készült oldódó anód alkalmazásakor a nemmágneses fém ionjának feldúsulása miatt a határáram nő, addig osztott cella vagy inert segédelektrod alkalmazásakor a fürdő kimerülése miatt az előzővel ellentétes változás tapasztalható. Ugyancsak változik a határáram értéke a kísérlet során a minta tényleges felületének változása miatt, mivel a felületi érdesség a leválasztás előrehaladtával növekszik. Ezért a diffúziós határáramot a kísérlet teljes időtartamára egységesen definiálni sem lehet, így annak pontos beállítására sincs mód.

A diffúziós határáramot alulról közelítő áramérték választásakor a nemmágneses fém biztosan a mágneses szennyezőtől mentes, tiszta formában válik le. A leválási folyamat során azonban a diffúziós határáramnál kisebb áramérték alkalmazásakor figyelembe kell venni, hogy ez miként hat a nemmágneses fém ionjának koncentrációjára a munkaelektrod felülete közelében. Mivel a katód közelében a diffúziós határáram-sűrűségnél kisebb áramsűrűséget tudunk csak elérni, a nemmágneses fém ionjai feleslegben vannak a felület közelében. Az alkalmazott impulzussorendből kifolyólag viszont a nemmágneses réteg leválasztásának kezdetekor az elektrod felület nem inert, hanem azt a mágneses fém alkotja. Mivel a nemmágneses réteg leválása és a teljes felület lefedése a nemmágneses fémmel a kis ionkoncentráció miatt viszonylag lassú folyamat, a felületen tartósan jelen vannak a mágneses fém atomjai, amelyeket a nemmágneses fém ionjai oxidálhatnak. A reakciókat a következőképpen írhatjuk fel:



A fenti reakciót a tudományos szakirodalom rendszerint cserereakciónak nevezi, és hajtóerejét tekintve analóg a technológiában cementálásnak is nevezett folyamattal.

A cserereakció következményei többféle módon is megnyilvánulhatnak. A szakirodalomból jól ismert, hogy Co-Cu ötvözetek impulzusos leválasztása során az áramimpulzusok közötti szakaszban (off-time) az oldat reagál a levált fémmel, és a kapott bevonat összetétele

erősen függ a leválasztás paramétereitől, de különösen az impulzusok között eltelt időtől [35]. A jelenséget Ni-Cu ötvözetek impulzusos leválasztása során is tapasztalhatjuk, igaz, a nikkelnél a kobaltnál lényegesen kisebb reakciósebessége miatt a reakció viszonylag lassú.

Az áramkontrollal végzett kísérletekben az 1. táblázatban bemutatott fürdőket alkalmaztam. A nátrium-citrát alkalmazását nikkeltartalmú mintáknál az a tapasztalat indokolta, hogy a Ni-Cu ötvözetek leválasztása komplexképzőtől mentes fürdőből a leválási potenciálok nagy különbsége miatt gátolt, és számottevő szegregáció lép fel.

1. táblázat

Áramkontrollal készült Ni-Cu/Cu és Co-Cu/Cu minták leválasztásának körülményei

		Elektrolitoldat összetétele	Egyéb körülmények
1	Ni-Cu/Cu [S1]	NiSO ₄ 0,3 mol dm ⁻³ CuSO ₄ 0,041 mol dm ⁻³ trinátrium-citrát 0,2 mol dm ⁻³ NaCl 0,034 mol dm ⁻³	leválasztás 50±1 °C hőmérsékleten, nyugvó elektrolit oldatból; önhordó minták (átlagosan 5 µm vastagsággal)
2	Ni-Cu/Cu [S4]	NiSO ₄ 0,7 mol dm ⁻³ CuSO ₄ 0,025 mol dm ⁻³ trinátrium-citrát 0,25 mol dm ⁻³	pH beállítás NaOH oldattal: pH = 6,0 ; elektrolit oldat áramlási sebessége a cellában: 26,7 cm s ⁻¹ ; leválasztás szobahőmérsékleten; hordozó: üveg/Ti(18nm)/Au(30nm)
3	Co-Cu/Cu [S5]	CoSO ₄ 1,0 mol dm ⁻³ CuSO ₄ 0,025 mol dm ⁻³	leválasztás szobahőmérsékleten, nyugvó elektrolit oldatból; önhordó minták (átlagosan 10 µm vastagsággal)

Ni-Cu minták leválasztása során a cserereakció fellépése miatt a következő eltéréseket tapasztaljuk a névleges mintaösszetételekhez és az ennek megfelelő mintasajátságokhoz képest:

A, Impulzusos módszerrel leválasztott Ni-Cu minták esetén az impulzusok között eltelt idő növelésének hatására a homogén ferromágneses ötvözetekre jellemző magnetotranszport görbék a multirétegekre jellemző magnetotranszport függvények irányába tolódnak el [S1] (a mágneses ellenállás görbe longitudinális ága pozitív előjelűből negatív előjelűvé válik). A magnetotranszport sajátosságokban beálló változás jelzi, hogy az impulzusos leválasztás szüneteiben (off-time) a réz nemcsak leválik a nikkel oldódása közben, hanem a réz növekedése réteges jellegű is lesz, aminek eredményeként elhatárolt Ni rétegek jönnek létre.

B, A cserereakció kimutatására és kvantitatív jellemzésére áramkontrollal leválasztott Ni-Cu minták esetén egy háromimpulzusos kombináció bizonyult hatékonynak. Az impulzus-

kombinációt az eredeti közleményben CC/R/CC jelöléssel adtuk meg [S4], ahol a CC jelölés az állandó áramra (constant current), míg az R jelölés az impulzusok közötti szünetre utal (rest potential vagy relaxation). A $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} = \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$ reakció lassú végbemenetelét világosan jelzi, hogy az alkalmazott 80 s hosszúságú szünet a galvanosztatikus Ni és Cu impulzusok között mindössze 1,4 nm rétegvastagságú Cu felhalmozódásához vezetett, noha a kísérleteket jól kevert oldatban, áramló reaktorban végeztük [S4]. A 80 s hosszúságú impulzusszünet végére a munkaelektrod potenciálja kb. 80 mV-tal volt csak negatívabb, mint a Cu leválási potenciálja, jelezve, hogy a felület borítottsága Cu atomokkal csaknem teljessé vált. Ugyanezt jelzi a munkaelektrod potenciáljának igen lassú változása az adott időtartam végére.

A Ni és Cu közötti cserereakció által eredményezett összetétel-változás mértékének becsléséhez a következő számítási eljárást dolgoztam ki. Az eredeti számolás az adott impulzusok során áthaladó töltéseket tartalmazza, és mivel mindkét fém két vegyértékű, az anyagmennyiségre való áttérés és a zF értékkel való osztás a hányadosképzés miatt nem változtat az eredményen. Nem azonos töltésszámú ionok esetén természetesen a számolást az anyagmennyiségekkel lehetne csak elvégezni.

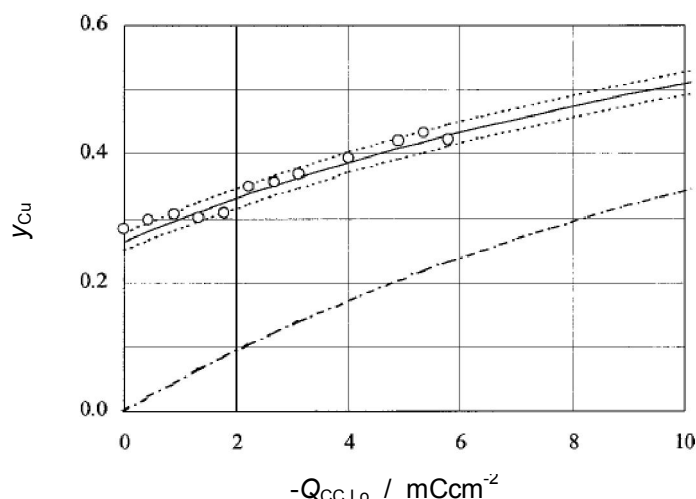
A számolás során a következő mennyiségeket vettem figyelembe (az eredeti közlemény [S4] jelöléseit követve):

- Q_S a hordozón kialakított Cu alapréteg leválasztásához szükséges töltés
- $Q_{CC,Lo}$ a kisebb áramú impulzus során áthaladó töltés (Cu réteg leválasztás)
- $Q_{CC,Hi}$ a nagyobb áramú impulzus során áthaladó töltés (Ni-Cu réteg leválasztás)
- x_{Cu} a réz móltörtje a mágneses rétegben
- N a rétegpárok száma
- q' a cserereakcióban átalakuló Ni leválasztásához szükséges töltés

A modellben az előkísérletek tapasztalatainak megfelelően mindkét réteg leválási hatásfokát egységnyiinek vettem. A fentiek alapján a réz móltörtje (y_{Cu}) a mintában:

$$y_{Cu} = \frac{Q_S + N(Q_{CC,Lo} + Q_{CC,Hi}x_{Cu} + q')}{Q_S + N(Q_{CC,Lo} + Q_{CC,Hi})} \quad (2)$$

A módszer alkalmazása során számos mintát készítettem, és az adott mintasorozatban a Cu réteg vastagsága változott ($Q_{CC,Lo}$). A roncsolásmentes analízissel meghatározott y_{Cu} vs. $Q_{CC,Lo}$ függvényre x_{Cu} és q' mint szabad paraméterek változtatásával illesztettem az (2) egyenletet (7. ábra). A CC/R/CC mintasorozatra kapott eredményeket fentebb már megadtam. A modell a leválasztási módszerre jellemző specifikus adatot lényegében nem tartalmaz, így más impulzussorozat esetén is alkalmazható (lásd később más Ni-Cu mintasorozatoknál).



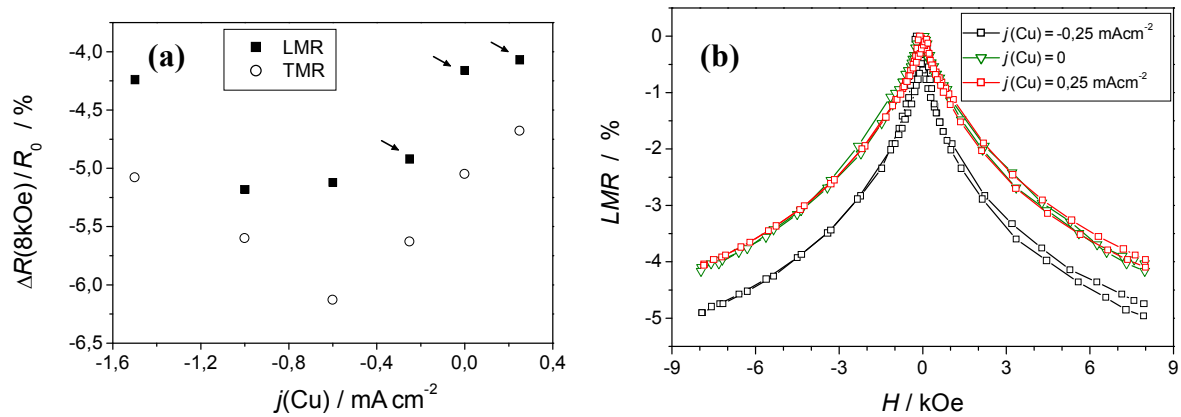
7. ábra:

CC/R/CC impulzusrenddel leválasztott Ni-Cu/Cu multiréteg minták összetétele a Cu leválasztására használt impulzus során áthaladt töltés függvényében. Folytonos vonal: a (2) egyenlet legjobb illeszkedése a kísérleti adatokra, $x_{\text{Cu}} = 0,02$ és $q' = -4 \text{ mCcm}^{-2}$ értékeknél. A pontozott vonalakkal jelzett sáv a $q' = (-4,0 \pm 0,1) \text{ mCcm}^{-2}$ tartományra vonatkozó számítást, a szaggatott vonal a $q' = 0 \text{ mCcm}^{-2}$ -re vonatkozó számítást mutatja (szintén a (2) egyenletet felhasználva). [S4]

A minták összetételéből levont indirekt következtetés mellett igyekeztem a Ni és Cu^{2+} közötti cserereakciót közvetlenül is kimutatni kvarckristály mikromérleg (Quartz Crystal Microbalance, QCM) segítségével [S1]. Mivel a QCM segítségével nem sikerült kvantitatív értelemben is bizonyító erejű adatokhoz jutni, a tapasztalatokat csak röviden ismertetem. A kísérletekhez az 1. táblázat 1. sorában bemutatott oldatot használtuk CuSO_4 nélkül. A Ni leválását a QCM frekvencia-csökkenése jelezte, és a frekvenciaváltozás sebessége összhangban volt az alkalmazott katódos árammal. A leválasztási szakaszt követően az áramot kikapcsoltuk. Ezután a leválasztott Ni réteg lassan korrodált az alkalmazott oldatban, amit a potenciál pozitív irányú változása és a frekvencia növekedése jelzett. Később a potenciál további gyors növekedését a QCM frekvenciájának újbóli csökkenése kísérte, amiből a Ni réteg passzíválódására következtettünk, a megkötött oxid vagy hidroxid ionoknak tulajdonítva a tömegnövekedést. Az ezt követő kísérletben CuSO_4 tartalmú oldatot adtunk a rendszerhez a Ni réteg leválasztását követően, amikor a passzivitás még nem következett be. Ekkor potenciál hirtelen anódos irányba változott, a QCM pedig tömegnövekedést mutatott, jelezvén a Ni atomok lecserélődését a nagyobb tömegű Cu atomokra. A kísérlet azonban viszonylag érzéketlen volt, mivel a Ni és a Cu atomok közötti tömegkülönbség kicsi, és a kísérletet nehéz úgy vezetni, hogy a CuSO_4 tartalmú oldatot egyenletesen juttassuk a rendszerbe. A kísérletet továbbá az oldat befecskendezés miatt az oldatréteg magasságának változása is befolyásolja.

A Co-Cu/Cu multiréteg minták készítésénél az jelenti a fő különbséget a Ni-Cu/Cu mintákhoz képest, hogy a kobalt oldódása lényegesen kevésbé gátolt folyamat, mint Ni esetén. A polarizációs görbéken a leválási és oldódási potenciálok közötti különbség Co esetén jóval kisebb, mint Ni esetén. Kloridion távollétében a Co és Cu^{2+} közötti cserereakció sokkalta gyorsabb, mint Ni és Cu^{2+} között, és emiatt közvetlen méréssel a leválasztás során követni is jóval nehezebb. Ezért impulzusok közötti szünet alkalmazása a leválasztás optimalizálása

érdekében szóba sem jöhet, mivel a minták Co tartalma ennek hatására drasztikusan csökken, és emiatt a minták mágneses ellenállása is nagymértékben megváltozik az ideális körülmények között készült multirétegéhez viszonyítva [E12]. A cserereakció a Co-Cu rétegben olyan gyors, hogy még akkor is számottevő mértékben végbemegy, ha a mágneses rétegek leválasztásához alkalmazott nagy negatív áramsűrűségű impulzusok között a rézréteg leválasztására egyébként alkalmazott kis negatív áramsűrűség helyett pozitív áramsűrűséget állítunk be [S2]. A minták még ilyen esetben is multiréteges szerkezetűek lettek, amit mind a röntgendiffrakciós adatok, mind pedig a mágneses ellenállás görbék megerősítettek. Például, az alkalmazott fürdőből a Cu réteg leválasztásának optimális körülményei között ($j_{\text{Cu}} = -0,6 \text{ mAcm}^{-2}$) a minták 6%-os GMR-t mutattak, de pozitív áramot alkalmazva a rézleválasztás negatív árama helyett ($j_{\text{Cu}} = 0,25 \text{ mA cm}^{-2}$) a GMR értéke csak kb. 4%-ra csökkent (lásd a 8. ábrát).



8. ábra:

(a) G/G módszerrel előállított Co/Cu multirétegek mágneses ellenállásának függése az áramsűrűségtől a Cu leválasztására használt impulzus során. (b) Az (a) ábrán nyíllal jelölt adatokhoz tartozó magnetotranszport görbék.

Fürdőösszetétel: lásd 1.táblázat 3. sor; $j(\text{Co}) = -32,5 \text{ mAcm}^{-2}$, $t(\text{Co}) = 0,65 \text{ s}$, $t(\text{Cu}) = 5 \text{ s}$. [S2]

Felmerülhet a kérdés, hogy a Cu réteg kialakulásáért, illetve a Cu tartalom növekedéséért valóban a kevésbé nemes fém oldódása során kiváló Cu a felelős-e. Elképzelhető volna ugyanis az is, hogy a mágneses réteg leválasztására szolgáló impulzus kezdetén először csak Cu leválás történik, lévén a Cu^{2+} ionok koncentrációja a felület közelében a határáram-sűrűségnél kisebb sebességgel történő leválasztás miatt nem nulla. Ekkor a mágneses fém leválása csak akkor kezdődhetne meg, amikor a katód közeli elektrolit réteg Cu^{2+} ionokra nézve már kiürült (azaz a Cu^{2+} ionoknak az elektród felületére extrapolált koncentrációja nullává válik). Arról, hogy ez a mechanizmus érvényesülhet-e, a Sand-egyenlet segítségével alkothatunk képet:

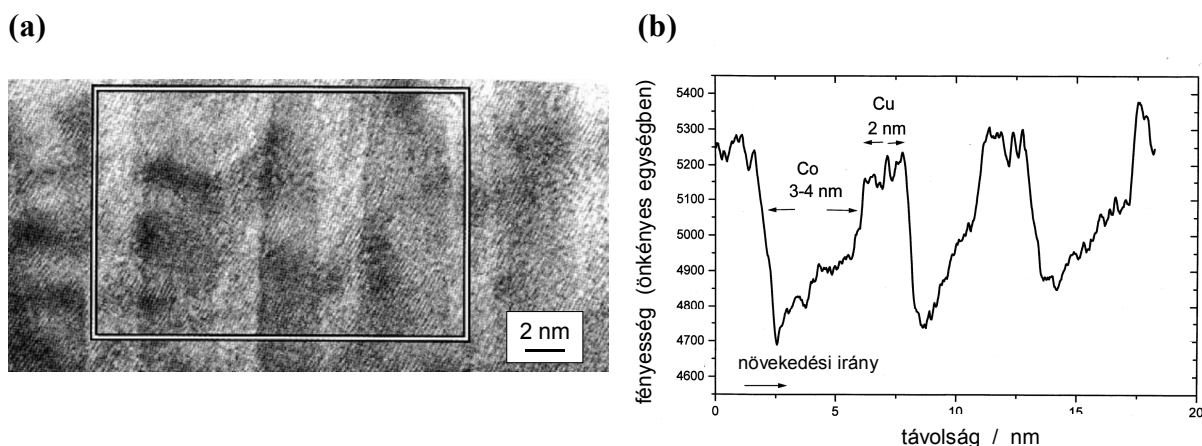
$$c(0,t) = c^* - \frac{2j}{nF} \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

illetve az az időtartam, amely alatt adott áramsűrűség alkalmazásakor a reagáló részecske koncentrációja a felületnél zérusra csökken:

$$t' = \frac{c^{*2} n^2 F^2 \pi D}{4j^2}. \quad (4)$$

A 7. ábrán bemutatott kísérletek körülményeit alkalmazva ($c^* = 25 \text{ molm}^{-3}$, valamint $D \approx 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) a $t' \approx 0,09 \text{ s}$ eredményt kapjuk. Ez annyit jelent, hogy impulzusos leválasztáskor a mágneses réteg létrehozására használt impulzusnak csak kb. 13%-a játszhat szerepet a Cu réteg vastagságának növelésében, azaz a reakció lefolyásának mértéke korlátozott. A 6. ábrán bemutatott kísérlet adataival számolva – ahol a Ni réteg leválasztásának megkezdésekor a Cu leválasztás a határáram-sűrűség 90%-ával történik – a $t' \approx 0,0045 \text{ s}$ eredmény adódik, ami alapján a többlet Cu leválás a mágneses réteget létrehozó impulzus elején teljességgel kizárható (itt a diffúziós együtthatót a Cu^{2+} ionok citrátkomplexének kialakulása miatt $D = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ értékkel vettem figyelembe).

A cserereakció fellépését egy további kísérleti eredmény is alátámasztja. Az eredményeket a 9. ábra mutatja be. A 9.(a) ábrán egy olyan Co/Cu multiréteg keresztmetszeti csiszolatának atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszkópi képe látható, amelynél a Cu leválasztáskor alkalmazott potenciál az ideális értéknél lényegesen pozitívabb volt, azaz a Cu leválasztás során az impulzus elején Co oldódással kell számolnunk. A transzmissziós elektronmikroszkópi kép egyszerű vizuális kiértékelése nem könnyű, helyett a 9.(b) ábrán az transzmissziós elektronmikroszkópi képen bejelölt terület digitálisan meghatározott kontrasztprofilja látható. A kontrasztprofil a növekedési iránynak megfelelően képezi le a multiréteget alkotó elemek eloszlását. Mivel a Co és Cu egymáshoz közeli rendszámú elemek, a kontrasztprofil viszonylag zajos lesz. Ennek ellenére világosan látható a különbség a nemmágneses $\rightarrow$ mágneses és a mágneses $\rightarrow$ nemmágneses réteghatárok élessége között. Míg a Cu $\rightarrow$ Co impulzusváltás során viszonylag éles átmenetet látunk, a Co $\rightarrow$ Cu impulzusváltásnak megfelelő helyen a kontraszt lényegesen elmosódottabb, és rétegpárról rétegpárra hasonló jellegű átmeneteket látunk. A keresztmetszeti kép kontrasztprofilján mért vastagságok megfelelnek a bruttó összetételből számolt rétegvastagságoknak. Ha a cserereakció helyett az Co impulzusok kezdetekor leváló többlet réz lenne a felelős a Cu réteg vastagodásáért, akkor pont az ellentétes réteghatáron kellene elmosódást tapasztalnunk.



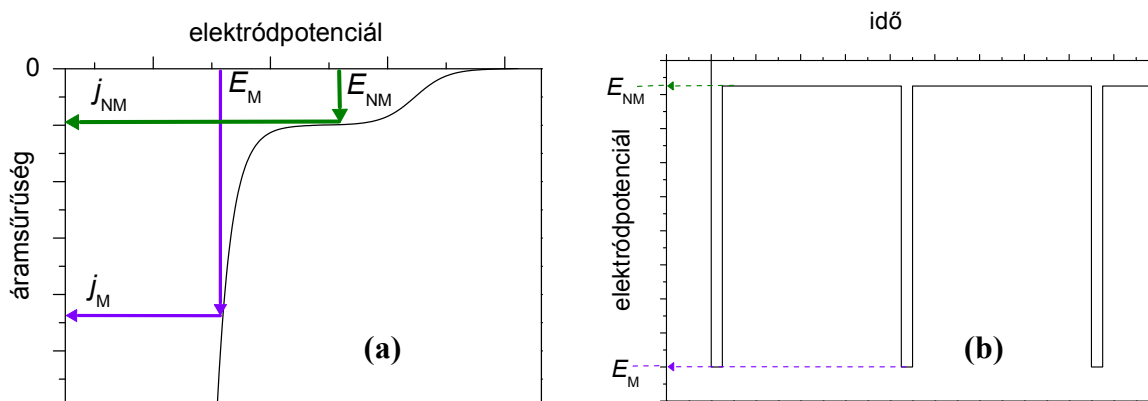
9. ábra:

(a) Egy G/P módszerrel előállított Co/Cu multirétegről készült atomi felbontású transzmissziós elektronmikroszkópi kép. Leválasztási körülmények: hordozó Si/Ta(5nm)/Cu(20nm); fürdő: lásd 1. táblázat 3. sor; $j(\text{Co}) = -35 \text{ mAcm}^{-2}$, $t(\text{Co}) = 0,65 \text{ s}$; $E(\text{Cu}) = -0,25 \text{ V vs. SCE}$. A névleges rétegvastagságok: $d(\text{Co}) = 3,4 \text{ nm}$ és $d(\text{Cu}) = 1,0 \text{ nm}$ értékűek voltak; a cserereakció fellépése miatt észlelt valós rétegvastagságok értéke: $d(\text{Co}) = 2,0 \text{ nm}$ és $d(\text{Cu}) = 2,4 \text{ nm}$.

(b) Az (a) ábrán jelzett tartományról készült kontrasztprofil a tartomány bal szélétől a jobb széle felé haladva, a téglalap teljes magasságára kiterjedően. [S10]

IV.3. A LEVÁLASZTÁS OPTIMALIZÁLÁSA A NEMMÁGNESES RÉTEG LEVÁLASZTÁSAKOR ALKALMAZOTT ÁLLANDÓ POTENCIÁLLAL

A 6. ábrán az áramkontroll alkalmazásakor fennálló viszonyokat szemléltettem, a 10. ábrán pedig a potenciálkontroll alkalmazásának vonásait mutatom be. A szemléltető ábrák nagyfokú hasonlósága megtévesztő, a vezérelt paraméterek megváltoztatásának messzesemenő következményei vannak.



10. ábra:

(a) A leválasztásakor alkalmazott elektródpotenciál megválasztásának elve multirétegek P/P módban történő leválasztásakor, feltüntetve a polarizációs görbéből megbecsülhető áram-sűrűséget is.

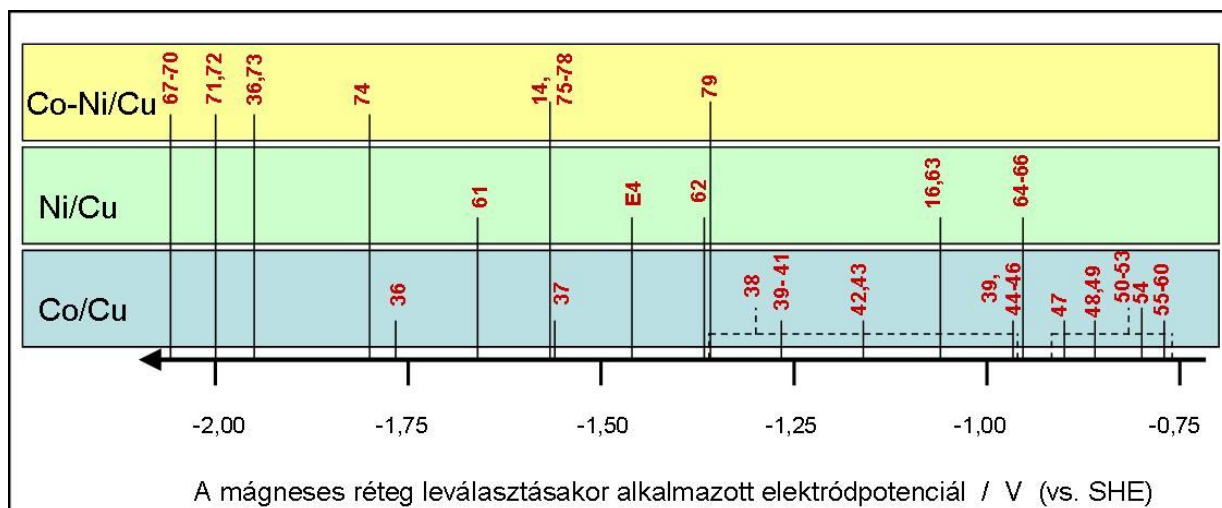
(b) Az impulzusos leválasztás impulzusrendje P/P módban.

(A tengelyeken feltüntetett mennyiségek értékei a vázlatos ábrákon az áram-sűrűség nulla értékét leszámítva önkényesek. Az M index a mágneses, az NM index a nemmágneses rétegre utal.)

Bár a IV. 2. szakaszban felsorolt eredmények alapján világos, hogy az áramkontroll alkalmazása elsősorban a nemesebb nemmágneses réteg leválasztásakor volt kedvezőtlen, mégis érdemes az elemzést a mágneses réteg leválasztásával kezdeni. Könnyen belátható ugyanis, hogy a nagy áramsűrűséggel leválasztott mágneses réteg esetén a potenciálkontroll nem jelent számottevő előnyt, sőt, helyenként még meg is nehezíti a kísérletek pontos értelmezését.

A szakirodalom adatai szerint a mágneses réteg potenciálkontrollal történő leválasztásához a különféle kutatócsoportok más és más elektródpotenciált használtak. Noha a leválási potenciál az oldat komponenseinek minőségétől (pl. az anionoktól, ha stabil komplexet képeznek a fémionokkal) és koncentrációjától valamelyest függ, mégis jó közelítéssel kijelenthető, hogy Co, Ni és Co-Ni rétegek esetén a leválási potenciál a standard hidrogénelektroddhoz képest -0,6 V körüli érték. A különféle kutatócsoportok által multirétegek mágneses rétegének előállításához használt elektródpotenciált a 11. ábrán foglalom össze.

A 11. ábrából több probléma is világossá válik. Egyrészt, jól látható, hogy a leválási potenciálok igen széles potenciál-tartományban helyezkednek el, és ezért a kapott anyagok összetételén túl a potenciál megválasztása által befolyásolt egyéb mintasajátságok is igen különbözők lehetnek (például kristálméret, textúra, a mágneses réteg leválási hatásfoka stb.). Másrészt, a feltüntetett értékek közül egyes adatok egyszerűen nem is tekinthetők valósnak. A feltüntetett értékek számos esetben több mint 1 V-tal negatívabbak az alkalmazott mágneses fém(ek) leválási potenciáljánál. Ha ilyen potenciálértéket valóban képesek lennének beállítani, a



11. ábra:

A mágneses rétegek leválasztásához alkalmazott elektródpotenciál értékek összegzése szakirodalmi adatok alapján. A feltüntetett számok a hivatkozásokra utalnak. A multiréteg mindig X/Cu összetételű volt (X: Ni, Co vagy Co-Ni). Az egyes közleményekben az elektródpotenciált különféle referenciaelektroddokhoz képest adták meg, amiket standard hidrogénelektroddhoz (SHE) viszonyított értékre számoltam át.

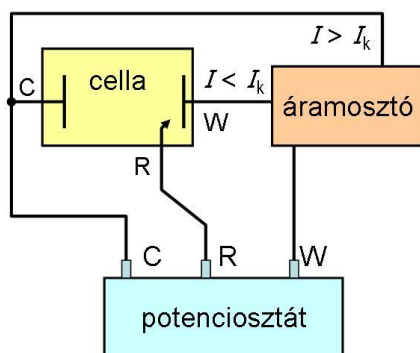
rendszeren átfolyó áramok lennének olyan nagyok, amiket elektrokémiai műszerrel nemigen tudunk elérni. Feltűnő az idézett munkák alaposabb áttekintése után, hogy az alkalmazott referenciaelektrodnak a cellában történő elhelyezkedéséről és ohmikus kompenzációról – kevés kivétellel [78] – egyáltalán nem esik szó. Azaz: a feltüntetett potenciál értékek nem tekinthetők tudományos értelemben „elektrodpotenciálnak”, hanem csupán egy technikai potenciálkülönbségnek, amit az adott rendszerfelépítésnél lehet megmérni, ill. beállítani, de erősen terhelt a nem kompenzált ohmikus potenciálkülönbséggel. Hasonlóképpen gyanítható, hogy egyes esetekben az alkalmazott félvezető hordozón eső feszültség is az oldat ohmikus potenciálkülönbségéhez hasonló szerepet játszott. A beállított potenciálok értékét összevetve az aktuálisan alkalmazott referenciaelektroddal és a leválasztáshoz használt potenciosztáttal az is kiderül, hogy a potenciosztátot olykor a negatív potenciálhatáron üzemeltették.

Ugyancsak érdemes megjegyezni, hogy a mágneses fémek potenciálkontroll segítségével leválasztva nehéz pontosan szabályozni a mágneses réteg vastagságát. A rendszeren átfolyó áram ugyanis időben gyorsan változhat, és emiatt az áramarányos jel valósidejű integrálása útján lehet csak az áthaladt töltést, illetve a rétegvastagságokat becsülni [14,60,71,75,78,80]. Az áramnak az adott impulzuson belüli változása pedig óhatatlanul koncentráció-gradienst is eredményez a leváló anyagban a növekedés irányában. Valósidejű integrálás helyett állandó ideig tartó potenciosztatikus impulzust alkalmazva pedig a rétegvastagság változik a mintán belül annak megfelelően, ahogy az áram időben változhat [65,81].

Ellentétben a mágneses réteg leválasztásával, a nemmágneses réteg leválasztásakor érdemes az áramkontroll helyett a potenciált kijelölni mint kontrollált paramétert. Ekkor ugyanis megfelelő beállítással elérhető, hogy a nemmágneses réteg leválasztása során a mágneses réteget alkotó atomoknak mind a további leválása, mind a már levált réteg oldódása elkerülhető legyen. Meg kell jegyezni, hogy ez utóbbi feltétel nem egyszerűen ezt jelenti, hogy meg kell találni a mágneses rétegre jellemző parciális polarizációs görbe nyugalmi potenciálját (ami a 10. ábrán nagyjából a határáramszakasz végével közelíthetünk). Ez igen egyszerű feladat lenne: meg kellene csupán mérni a mágneses fém nyugalmi potenciálját a nemesebb nemmágneses fém ionjaitól mentes oldatban [38]. A mágneses réteg leválasztása során azonban nagy áramsűrűséget alkalmazunk, aminek hatására a katód közelében a mágneses fém ionjainak koncentrációja lényegesen lecsökken, így a nyugalmi potenciál mérése a perturbálatlan oldatban nem közelíti kielégítően pontosan a multiréteg leválasztása során kialakuló körülményeket.

Ahogy a fenti elemzés is mutatja, a multirétegek leválasztása a mágneses réteget galvanosztátikus, a nemmágneses réteget pedig potenciosztátikus impulzussal létrehozva lehet optimális. Ezt az impulzus-kombinációt a közleményeinkben röviden G/P módnak neveztük ([S5] és a későbbi cikkek). A G/P mód alkalmazása technikai kihívást is jelent. Az alkalmazott potenciosztátnak ugyanis nem egyszerűen csak digitálisan vezérelhetőnek kell lenni egy adott üzemmódban, hanem az üzemmódok közötti váltást is végre kell tudnia hajtani anélkül, hogy a cella működése felett átmenetileg elvesztenénk a kontrollt. Ezzel a különleges lehetőséggel még a ma forgalmazott potenciosztátok egy része sem rendelkezik.

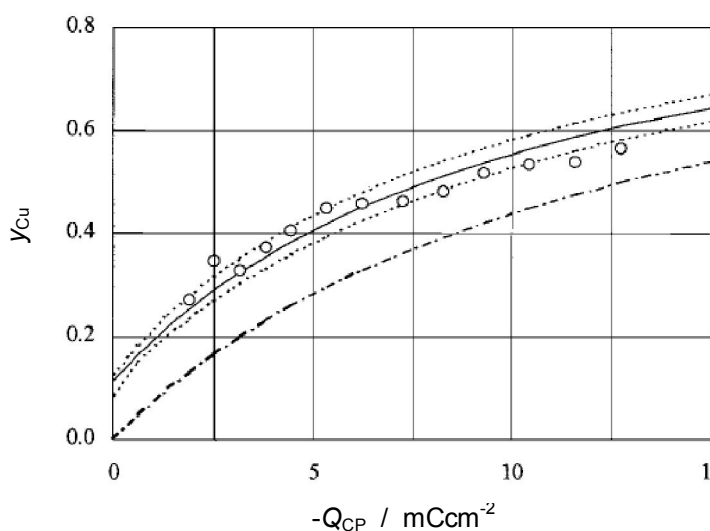
Történeti sorrendben haladva, a G/P módszert először egy olyan műszerrel valósítottuk meg [S4], amely nem rendelkezett az üzemmódváltáshoz szükséges tulajdonságokkal (Sycopel Ministat). Lehetséges volt viszont a műszert P/P üzemmódban vezérelni. A műszerhez a cellán kívül egy olyan áramosztó egységet csatlakoztattunk, amely a cellán bocsátotta át az áramot mindaddig, amíg a potenciosztát által létrehozott áram el nem érte az áramosztón beállított küszöbértéket (12. ábra). A küszöbérték feletti áramra nézve az áramosztó a potenciosztát szempontjából rövidzárként, a cella szempontjából végtelen ellenállású elemként viselkedett, így a cellán csak a beállított küszöbértéknek megfelelő áram folyt át. Ahhoz, hogy a potenciosztátot a hozzá kapcsolt áramosztó egységgel G/P módban lehessen használni, a potenciosztáton olyan potenciált kellett beállítani, amely lényegesen túlvezérelné a berendezést. Az áramosztó működése során a cellában nem érvényesült a potenciosztátikus vezérlés, és a potenciosztát túlvezérlést jelzett. A G/P mód e kezdeti megvalósításának a hátránya az volt, hogy az alkalmazott potenciosztáttal az áram mérése mindkét módban egyazon méréshatárral volt csak lehetséges, így a potenciosztátikus impulzus során a mért áram igen zajos volt. Ugyancsak hátrányos vonása volt a rendszernek, hogy csak az áramosztón beállított egyetlen értékkel lehetett dolgozni adott minta előállításánál.



12. ábra:

A G/P mód megvalósítása potenciosztáttal és áramosztóval. I_k : a küszöbáram, amely megszabja, hogy a cellában a potenciosztátikus vagy galvanosztátikus kontroll feltételei állnak-e fenn.

A 12. ábrán bemutatott berendezéssel hasonló NiCu/Cu mintákat készítettem, mint az áramkontrollnál ismertetett CC/R/CC mintasorozat, és az elektrolitoldat összetétele is megegyezett (lásd 1. táblázat 2. sor). A Cu réteg leválasztásához a Ni leválási potenciáljánál kb. 190 mV-tal pozitívabb potenciált alkalmaztam, mert a nemmágnese fém leválási potenciáljának jelentősége ekkor még nem volt ismert. Az állandó áramsűrűségű ($j = -64 \text{ mAcm}^{-2}$) impulzust szünet nélkül követte a Cu réteg leválasztása állandó potenciálon. Noha relaxációs periódus hiányában spontán cserereakció nem alakult ki, a potenciosztatikus impulzus első szakaszában az áram pozitív volt, amit a kapacitív tranziens mellett a Ni oldódása okozott. Így a G/P üzemmód alkalmazása mellett is végbemehetett a Ni-Cu csere a levált anyagban, mivel az alkalmazott potenciál mellett lehetőség volt a Ni oldódására. Az így készített mintasorozat összetételét ugyanolyan módszerrel elemeztem, mint a CC/R/CC sorozatét. Ez esetben a Ni oldódása a névleges rétegvastagságokat 0,45 nm-rel változtatta meg (lásd a 13. ábrát).



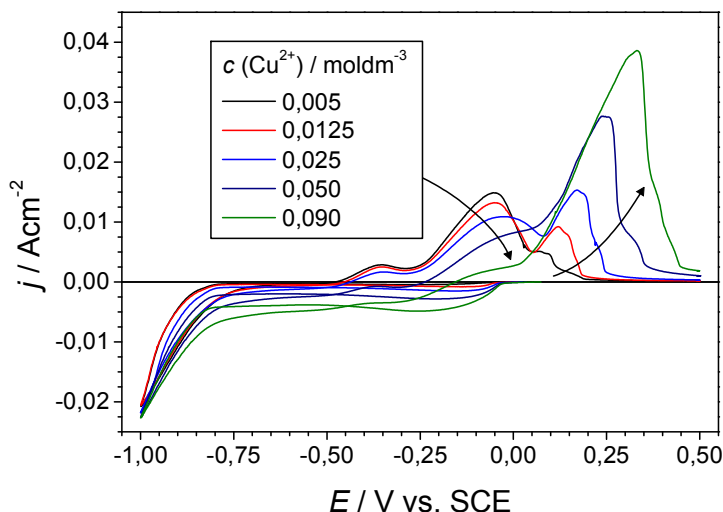
13. ábra:

G/P impulzussorrenddel leválasztott NiCu/Cu multiréteg minták összetétele a Cu leválasztására használt P impulzus során áthaladt töltés függvényében. Folytonos vonal: a (2) egyenlet legjobb illeszkedése a kísérleti adatokra $x_{\text{Cu}} = 0,02$ és $q' = -1,5 \text{ mCcm}^{-2}$ értékeknél. A pontozott vonalakkal jelzett sáv a $q' = (-1,5 \pm 0,05) \text{ mCcm}^{-2}$ tartományra vonatkozó számítást, a szaggatott vonal a $q' = 0 \text{ mCcm}^{-2}$ -re vonatkozó számítást mutatja. [S4]

Mind a saját adatainkból, mind a potenciosztatikus leválasztási módszert alkalmazó más csoportok közleményeiben fellelhető kronoamperometriás görbékből [E4,38,50,51,65,71,78,83-85] jól látható, hogy a mágneses $\rightarrow$ nemmágnese átmenet során az áram átmenetileg pozitív értékű is lehet. Jóllehet az impulzusváltás során várt kapacitív tranziens részáramsűrűsége ugyancsak pozitív, a kapott áramcsúcs nagyságából és a lecsengés viszonylag nagy időtartamából mégis arra lehet következtetni, hogy a nemmágnese fém leválasztására szánt impulzus elején nem fémleválás, hanem fémoldódás történik (vagy fémoldódás is történik). Ezt a jelenséget a 13. ábrán bemutatott mintasorozat esetén az összetételi változások követésével igazoltam is. Felmerült a kérdés, hogy lehetséges-e olyan potenciált kijelölni a nemmágnese fém leválasztásához, hogy az előzőleg leválasztott

mágneses fém oldódásával és az ebből fakadó rétegvastagság-változásokkal ne kelljen számolni. A probléma megoldása érdekében a további kísérleteket Elektroflex EF453 műszer használatával végeztem, amellyel a potenciosztatikus impulzusokban (nemmágneses réteg) az áram-idő függvényt a megfelelő méréshatár alkalmazásával lehetett rögzíteni. E műszerrel a G/P impulzussorrend is korlátozás nélkül alkalmazható volt.

A mágneses fém oldódásának problémája kapcsán hamar rájöttem arra, hogy az elektrokémikusok eszköztárának legközkeletűbb eszköze, a ciklikus voltammetria nem alkalmas a probléma megoldására [S7]. A potenciállal történő pásztázás során ugyanis teljesen más összetételi moduláció jöhet létre, mint impulzusos leválasztás során. A leglényegesebb különbség, hogy a ciklikus voltammetriás módszer alkalmazásakor az anódos irányba történő pásztázás során a mágneses anyag leválasztása előbb-utóbb megszűnik, a nemmágneses fém leválása viszont tovább tart, így a munkaelektrodot legalább részben befedi a nemmágneses fém. Igen esetleges, hogy a nemesebb nemmágneses fémmel való fedettség milyen mértékű lesz [86], és milyen potenciál mellett jelentkezhetnek a mágneses fém kapcsán a fémoldódási folyamatok. A fémoldódás kezdőpotenciálja a ciklikus voltammetriás görbéken egyaránt függ a pásztázás katódos határától, a pásztázási sebességtől, a fémion-koncentrációktól és a fürdő egyéb komponenseinek koncentrációjától és a pH-tól is [S7]. A jelenséget a 14. ábrán szemléltetem.



14. ábra:

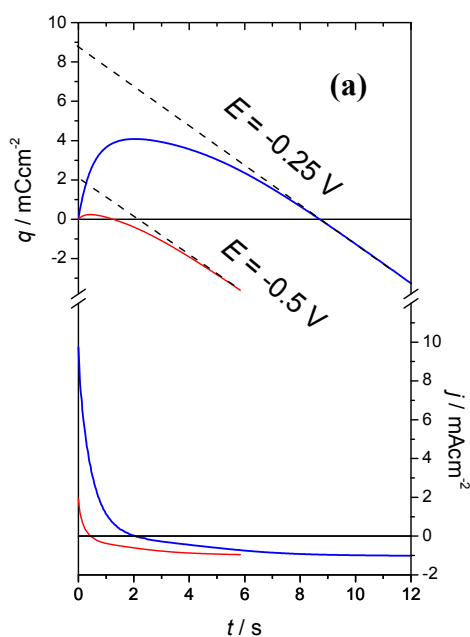
Ciklikus voltammogramok alakjának függése a CuSO_4 koncentrációjától állandó katódos pásztázási határ és állandó 10 mVs^{-1} pásztázási sebesség mellett. Az oldat CuSO_4 mellett $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ CoSO_4 -ot tartalmazott. A nyílak a növekvő Cu^{2+} koncentrációnak megfelelő változást jelzik. [S7]

A szakirodalomban bevett gyakorlatnak számított, hogy valamely tetszőleges paraméter-együttes alkalmazásával felvett ciklikus voltammetriás görbén az anódos irányba történő pásztázáskor kapott áram-potenciál függvényen megkeresték a nemesebb fém egyedüli leválására vonatkozó potenciál-tartományt, és a mágneses fém oldódása által még nem befolyásolt szakaszon választották meg a nemmágneses fém leválasztásának körülményeit [16,46,

50,81,82,85,88]. Mások csak a fémleválásra vonatkozó polarizációs görbéket vették fel az alkalmazni kívánt oldattal, továbbá egy nagyrészt azonos összetételű oldattal, amiből a nemesebb (nemmágneses) fém sója hiányzott. A nemesebb fém leválasztására vonatkozó potenciált úgy igyekeztek kiválasztani, hogy az a mágneses fém leválási potenciáljánál kissé pozitívabb legyen, de az eltérés mértéke nem volt jól definiált és részletesen indokolt [83]. Egy harmadik módszer szerint az impulzusos leválasztást elektrokémiai kvarckristály mikromérleg segítségével végezték, és a katód tömegváltozását is követték [42,51,53,54,87]. E módszer alkalmazásakor azonban az adatgyűjtési gyakoriság különösen a mágneses réteg leválasztására használt és sokszor csak 0,1 s hosszúságú impulzus során nem volt kielégítő, és a gyors fémleválást követő oldódás nem szükségképpen volt megállapítható a kapott adatokból.

A fenti módszereket nem találtam kielégítően pontosnak. Ehelyett azt javasoltam, hogy a multiréteg-leválasztás során alkalmazott impulzussorrend alkalmazásával és a nemmágneses réteg leválasztása során felvett áram-idő görbék elemzésével kell a megfelelő potenciált kiválasztani.

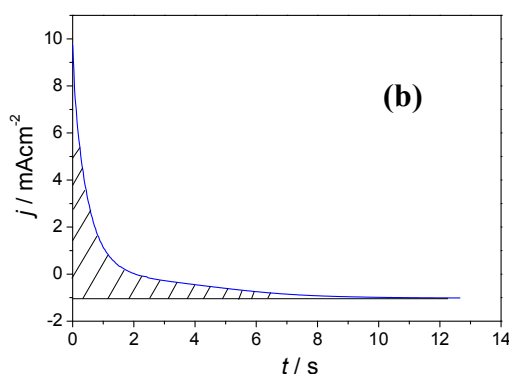
A mágneses fémnek a nemmágneses fém leválasztása során történő oldódását megpróbáltam nemcsak az összetételi változások követésével, hanem az áramtranziensek kvantitatív elemzésével is jellemezni. Az erre vonatkozó első próbálkozást a 15. ábra mutatja [S5]. Co/Cu multiréteg leválasztása során a nemmágneses fém leválasztásához különböző potenciálokat alkalmazva felvettem a potenciosztatikus impulzus során az áramtranziensek, majd ezeket integráltam. Az integrálra egyenest illesztettem arra a szakaszra, ahol a meredek-



15. ábra:

G/P impulzussorrenddel leválasztott Co/Cu multiréteg minták összetételi változásának becsléséhez felhasznált q^* mennyiség számolása a P impulzus során felvett töltés-idő (a) vagy áram-idő függvény (b) segítségével. [S5]

(Az (a) ábrán két-két összetartozó $j(t)$ és $q(t)$ függvény látható.)

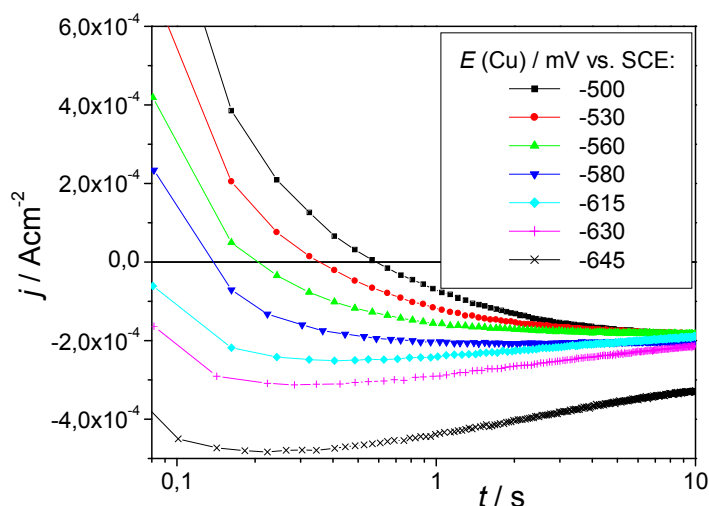


ség már nem változott, és ennek az y tengellyel való metszetét tekintettem a mágneses fém oldódása miatt áthaladt töltésnek. A módszer egyenértékű azzal, mintha a $q^* = \int_0^T (j(t) - j_{\text{NM,LIM}}) dt$ integrált számítanánk ki, ahol T az impulzus hossza, $j(t)$ az áram időfüggése, $j_{\text{NM,LIM}}$ pedig a nemmágneses fém leválási határáram-sűrűsége (q^* szemléletes jelentését a 15.(a) ábrán a szaggatott vonalak metszete az y tengellyel, a 15.(b) ábrán a jelzett terület mutatja).

A mintáknak az áramtranziensek elemzésével becsült, valamint mért összetételét összehasonlítva kiderült, hogy a kevésbé nemes fém oldódásának viszonylag kis foka mellett a tényleges összetétel jól közelíthető a nominális (azaz: az impulzusok adatai és a Faraday-törvény segítségével számolt) összetétel és az oldódásra vonatkozó korrekció segítségével [S5]. Az oldódás mértékének növekedtével azonban a számolás rendre túlbecsülte az összetételi korrekció szükséges mértékét. Erre részben magyarázatként szolgálhat, hogy az elektromos kettősréteg állapotának megváltozása ugyancsak anódos töltésjárulékot jelent, és ennek mértéke egyre nagyobb, ahogy a nemmágneses fém leválasztási potenciálja egyre pozitívabb lesz. Ugyancsak magyarázhatja az eltérést az is, hogy a felületen lévő Co atomok elektrokémiai oldódása közben a Cu leválás nem folyik zavartalanul, így az anódos szakasz során a Cu leválás részarámsűrűsége kisebb, mint állandósult állapotban.

A mágneses réteg oldódásának mértékét tehát meg lehetett becsülni, de a fő cél természetesen olyan eljárás kidolgozása volt, amely kijelöli a nemmágneses fém leválasztáshoz azt a potenciált, amelynél a mágneses fém nem vesz részt további folyamatokban, és a tényleges mintaösszetétel megegyezik a Faraday-törvényből számolható összetétellel. Más szóval, az ideális leválasztási potenciál mellett nemcsak a rétegpár-vastagság, hanem az egyes rétegvastagságok is számíthatók pusztán az impulzusokra jellemző paramétereiből. A javasolt módszert a 16. ábra segítségével mutatom be.

A nemmágneses fém megfelelő leválasztási potenciáljának kiválasztását a következő módon végezhetjük el: A multiréteg leválasztásához is használt impulzussorrend alkalmazása során rögzítjük az áram–idő függvényt a nemmágneses fém leválasztására szánt potenciostatikus impulzus során. A kísérletetsorozatban a nemmágneses fém leválasztásához használt potenciált változtatjuk, a többi paraméter változatlan marad. Tapasztalataim szerint célszerű, hogy az egyes kísérletekben mindig azonos sorszámú impulzusokat hasonlítsunk össze, lehetőleg azt követően, hogy az impulzushosszak állandósult értéke már beállt. Ez az impulzusszám a kísérleteinkben rendre 30 volt.



16. ábra:

G/P módszerrel leválasztott Co/Cu multirétegek P impulzusa során felvett kronoamperometriás görbék a potenciál függvényében. Elektrolit oldat összetétele: CoSO_4 0,71 moldm⁻³, CoCl_2 0,19 moldm⁻³, CuSO_4 6,4 mmoldm⁻³, H_3BO_3 0,65 moldm⁻³, NaCl 0,34 moldm⁻³, pH = 3,89 (hasonló vagy megegyező összetételű elektrolitoldat használatával készült munkák: [50,52,53,89]).

A vizsgálat egyéb körülményei: $j(\text{Co}) = -10 \text{ mAcm}^{-2}$, $t(\text{Co}) = 0,76 \text{ s}$ (névleges Co réteg vastagság: 2,6 nm).

[S7]

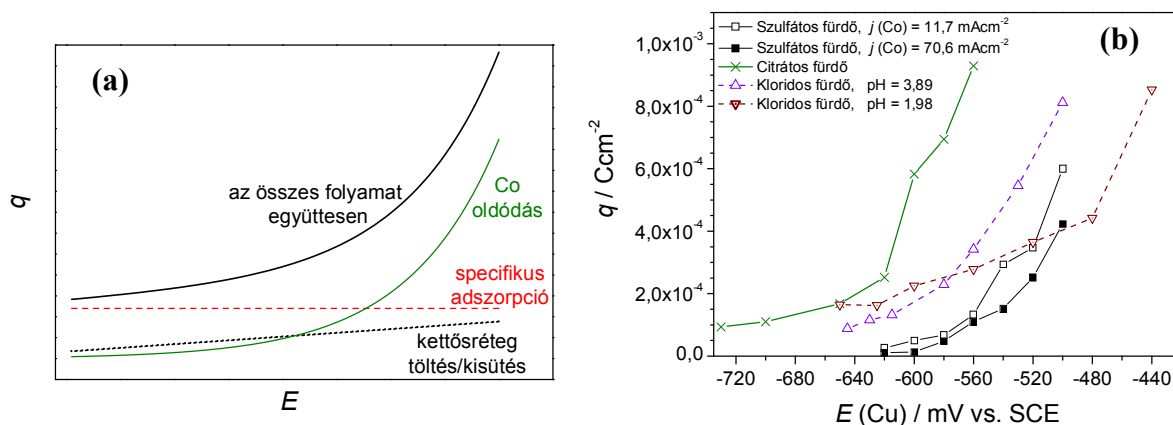
Ha a nemmágneses réteg leválasztására használt potenciál túlságosan pozitív, akkor a megelőző impulzusban leválasztott mágneses fém oldódik, amíg a felületet teljesen be nem fedi a nemmágneses réteg. Ilyenkor az anódos részáramsűrűség lecsengése több másodperc is lehet (16. ábra, $E_{\text{Cu}} \geq -560 \text{ mV vs. SCE}$). Ha a nemmágneses réteg leválasztására használt potenciál túlságosan negatív, akkor viszont a mágneses fém atomjainak leválása nem szűnik meg az impulzusváltáskor (16. ábra, $E_{\text{Cu}} \leq -615 \text{ mV vs. SCE}$). Ilyenkor az impulzusnak legalább a kezdetén nagyobb a katódos áram, mint amit a nemmágneses fém diffúziókontrollált leválása lehetővé tenne. Az, hogy az áram idővel tart-e a nemmágneses fém diffúziós határáramához, több tényezőn is múlhat. Ha egyensúlyi körülmények között nem elegendő elempárt vizsgálunk (pl. Co és Cu), akkor a Co leválása Cu felületen nagy túlfeszültséget igényel, így az elektród felületének befedése Cu atomokkal a Co leválásának megszűnéséhez vezethet. Ha azonban a leválasztáskor alkalmazott potenciál kellően nagy negatív érték, akkor a Co leválás tartósan folytatódhat, mert a felületen maradó Co göcök is tovább növekednek, és nem fedi be őket a párhuzamosan (és sokszor laterálisan eltérő pozícióban) leváló Cu [35]. Ideálisnak azt az elektródpotenciál értéket nevezhetjük a nemmágneses fém leválasztása során, ahol az anódos tranziens a legrövidebb, de az áram sosem lesz kisebb az impulzus során, mint a nemmágneses fém diffúziós határárama (16. ábra, $E_{\text{Cu}} = -580 \text{ mV vs. SCE}$).

A nemmágneses fém leválását az előzőleg leválasztott mágneses réteg befolyásolása nélkül lehetővé tevő „ideális” potenciál függhet az oldat komponenseitől. Míg a kloridos Co-Cu fürdő esetén ideálisnak talált $E_{\text{Cu}} = -580 \text{ mV}$ egybeesik a szulfátiont és szulfamátiont tartalmazó Co-Cu fürdőknél vett ideális potenciállal, citrátos fürdők esetén lényegesen negatívabb érték lesz megfelelő ($E_{\text{Cu}} \approx -700 \text{ mV}$; [S7] 9. ábra). Az erős komplexképző hatása ez esetben nyilvánvaló: ahogy a komplex fémion / fém redoxirendszer standardpotenciálja

mindig negatívabb a megfelelő hidratált fémion / fém redoxirendszerénél, úgy a fém oldódása is negatívabb potenciálon indul meg komplexképző jelenlétében, mint anélkül.

Meg kell jegyezni, hogy bár a nemmágneses réteg leválasztásakor a potenciosztatikus impulzus elején az anódos tranziens – és ezzel együtt a fémoldódási folyamat – nagyban csökkenthető, az anódos tranziens még az ideális potenciálnál is megmarad. Ennek megértéséhez a 17. szemléltető ábrát használok [S7].

A 17.(a) ábra azt mutatja, hogy az impulzusváltáskor fellépő egyes jelenségek milyen részarámsűrűséggel járulnak hozzá a tapasztalt áramtranzienst. Ha a nemmágneses fém leválasztásával meg is találjuk azt a potenciált, amelyen a leválasztott mágneses fém az elektrolittal egyensúlyban van, a kettősréteg töltésének megváltoztatásához mindenképpen anódos áramra van szükség, lévén a elektródpotenciált pozitív irányba változtattuk (még ha a mágneses réteg leválasztásakor nem is a potenciál volt a vezérelt paraméter). Ha a jelen lévő anionok valamelyike képes adszorbeálódni a felületen, akkor az adszorpciójából származó felületi borítottság pozitívabb potenciálon biztosan nagyobb, mint a mágneses fém leválasztásának potenciálján, így az esetleges anion-megkötődés is pozitív áramjárulékot ad. Azaz, mindhárom szóba jöhető hatás járuléka pozitív.



17. ábra:

(a) Impulzusos multiréteg leválasztás során a nemesebb réteg potenciosztatikus leválasztásának elején tapasztalható tranziens lehetséges töltésjáruléka az E_{NM} potenciál függvényében (vázlatosan)
 (b) Co/Cu multiréteg különféle fürdők alkalmazásával történt előállításakor a Cu réteg potenciosztatikus leválasztása során mért tranziensek nagysága töltés/felület egységben kifejezve. A részletes kísérleti körülményeket az S7 közlemény tartalmazza.

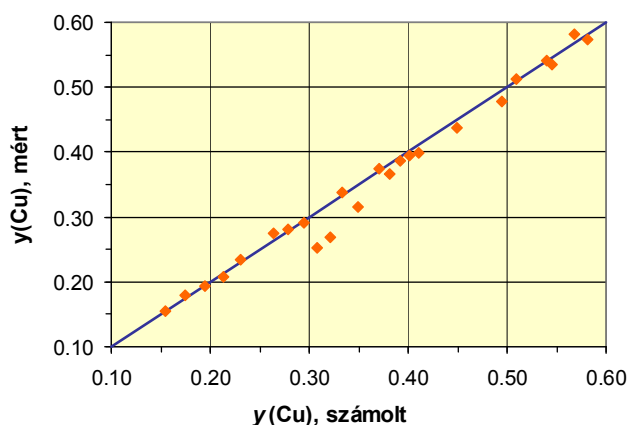
A különféle Co-Cu fürdők közül a Cu réteg leválasztásakor kapott pozitív töltésjárulékot a potenciál függvényében a 17.(b) ábra mutatja be. A tapasztalt potenciálfüggés jellegében egyezik a várt és a 17.(a) ábrán vázolt potenciálfüggéssel. Látható, hogy ahol az anion specifikus adszorpciójára lehet számítani (kloridos és citrátos fürdők), ott a tranziens során

mért pozitív töltés nagysága az ideális potenciálon nagyobb, mint amelyik fürdőnél az anion specifikus adszorpciója nem számottevő (szulfátos fürdő).

A Cu leválasztása során mért kronoamperometriás függvényeket megpróbáltam kvantitatív módon is leírni. A kapott adatokra általában két exponenciális függvény összege illeszkedett jól, és a két időállandó a 0,2 s és 1,5 s körüli érték volt. A két időállandó közül az első a kettősréteg töltésének és az adszorpciónak, a másodikat a fémoldódásnak lehet tulajdonítani. Exponenciális függvény illesztésével egyrészt azért próbálkoztam, mert az oldatellenállás és a – jelen vizsgálat során önkényesen állandónak tekintett – kettősréteg-kapacitásból álló helyettesítő kör potenciálugrás hatására exponenciálisan lecsengő áramválaszt ad. Másrészt, az elektródfolyamatok kinetikájának alapegyenlete szerint a fémoldódás sebessége exponenciálisan függ a potenciáltól, így a Co oldódásának sebessége hasonlóan változhat, legalább is az impulzus elején, amikor a borítottság Cu atomokkal még kicsi. A részleges elvi megalapozás ellenére az impulzusváltáskor kapott anódos járulékot nem sikerült elemi paramétereiből kiszámítani [S7].

A nemmágneses fém leválasztásakor alkalmazandó potenciál optimalizálását eredetileg Co-Cu fürdőkre dolgoztam ki [S7]. Később az eljárást több mintasorozat készítésénél is kihasználtam. A 18. ábra mutatja, hogy a várt és kapott összetétel Co/Cu multirétegnél hogyan viszonyul egymáshoz, ha a megfelelő E_{Cu} alkalmazásával történik a minták készítése.

A potenciál optimális megválasztásának módszerét a Co-Ag rendszerre is sikerrel alkalmaztam (19. ábra [S17]). E rendszerrel a mágneses ellenállás optimumát ugyancsak az ideális E_{Ag} értékkel készült mintánál kaptuk [S17]. Ha Co volt a mágneses komponens, akkor a leválasztási potenciál ± 15 mV pontossággal volt optimalizálható. A Ni-Cu rendszer esetén a Cu leválasztásakor használt potenciál kevésbé kritikus érték, mivel a Ni oldódása kloridionok távollétében kinetikai okok miatt gátoltabb, így ez esetben egy kb. 120 mV-os intervallumban bárhol meg lehet választani E_{Cu} értékét a Ni oldódásának veszélye nélkül. (Az [S4] közleményben leírt mintasorozat esetén a fentiek még nem voltak ismertek, ott az eltérés az ideális potenciáltól viszonylag nagy volt, ezért tapasztaltuk a Ni oldódását.)

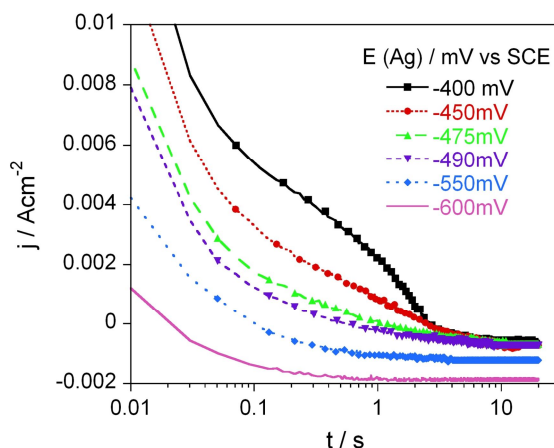


18. ábra:

G/P módban leválasztott Co/Cu multirétegek mért összetétele a névleges összetétel függvényében, ha $E(\text{Cu})$ -t a megfelelő módon választjuk meg.

Az oldat összetétele: CoSO_4 $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$, CuSO_4 $0,015 \text{ mol dm}^{-3}$, H_3BO_3 $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

Leválasztási paraméterek: $j(\text{Co}) = -78 \text{ mA cm}^{-2}$, $t(\text{Co}) = 0,1 \text{ s}$ ($d(\text{Co}) = 2,7 \text{ nm}$); $E(\text{Cu}) = -0,6 \text{ V vs. SCE}$, $0,4 \text{ nm} < d(\text{Cu}) < 4,6 \text{ nm}$. [S14]



19. ábra:

Co/Ag multiréteg leválasztásakor a nemmágneses réteg leválasztására szolgáló P impulzus során felvett kronoamperometriás görbék a potenciál függvényében [S17]. A görbéket $15\text{--}25 \text{ mV}$ -onként vettük fel, de az ábra az áttekinthetőség kedvéért csak néhány kiválasztott adatsort mutat be.

Az oldat összetétele: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, AgClO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, NaClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

IV.4. AZ ELEKTROLITOLDATOK KOMPONENSEINEK SZEREPE A MULTIRÉTEGEK LEVÁLASZTÁSÁBAN

A GMR-t mutató multirétegek leválasztása olyan terület, amelynek művelői elsősorban szilárdtestfizikai vizsgálatok számára készítenek mintákat. A megjelent közlemények tanúsága szerint a szilárdtestfizika az elektrokémiai leválasztást sokszor csak járulékos mintakészítési technikának, esetleg anyagtudományi segédterületnek kezeli. Az is előfordul, hogy elektrokémiai leválasztással készült minták vizsgálata kapcsán utalás sincs az elektrokémiai leválasztás körülményeire [90]; más esetekben az oldat komponenseit ugyan feltüntetik, de azok koncentrációját már nem [91,92]. Így nem csoda, ha a leválasztási folyamat fizikai-kémiai vonatkozásai sokszor rejtve maradnak, noha ezek önmagukban is elég érdekességet kínálnak a kutatáshoz.

Az elektrokémiai fémleválasztást az különíti el élesen a vákuumtechnikán alapuló mintakészítési eljárásoktól (úgy mint párologtatás, porlasztás vagy molekulásugaras epitaxia), hogy a mintakészítés közben a minta tartósan egy reaktív közeggel érintkezik, nevezetesen az elektrolit oldattal. A fémion/fém redoxirendszerek reaktivitásával kapcsolatos kérdéseket az előző alfejezetekben tisztáztam. E fejezetben azzal szeretnék foglalkozni, hogy a redoxi-

folyamatokban közvetlenül át nem alakuló oldatkomponenseknek milyen szerepük van a létrejövő minták tulajdonságainak meghatározásában. Ezek a komponensek lehetnek például komplexképzők, ezek tipikus példája a citrátion. A komplexképző koncentrációja rendre összemérhető a fémionok koncentrációjával. A komponensek egy másik csoportját összefoglaló néven adalékoknak szokás nevezni [93]. Az adalékok a fémionoknál lényegesen kisebb koncentrációban alkalmazott és különböző vegyületcsoportokba tartozó szerves fürdőkomponensek, amelyek a fémfelülettel való kölcsönhatásuk révén befolyásolják a leválás kinetikáját és közvetve meghatározzák a leváló fém textúráját, szemcseméretét, a felület érdességét és optikai tulajdonságait is. Mivel az adalékok rendszerint növelik a fémleválás túlfeszültségét, de önmaguk csak elenyésző mértékben reagálnak a folyamatban, a katalitikus folyamatok analógiájaként inhibitoroknak is nevezik őket.

Elsőként Alper és szerzőtársai [78, E4] foglalkoztak a pH hatásával az elektrokémiai leválasztással készült multirétegek mágneses ellenállására. Mind Co-Ni/Cu, mind Ni/Cu multirétegek esetén az volt a tapasztalat, hogy a pH csökkentése hatására a multiréteg mágneses ellenállása nőtt. A pH az idézett munkákban 1,6 és 3,2 között változott. A pH változtatásának gyakorlati határait a savkoncentráció növelésének irányából a megfelelő áramkihasználás elérése a mágneses réteg leválasztása során, a savkoncentráció csökkentésének oldalán pedig a fém-hidroxid csapadékok keletkezésének lehetősége szabja meg. Alper közleményeiben a Cu réteg vastagsága (illetve nominális vastagsága [78], ahol a cserereakció miatt a névleges vastagság lényegesen eltérhet a tényleges vastagságtól) mindig túlságosan kicsi volt ahhoz, hogy folytonos Cu réteg kialakulására lehessen számítani. Saját munkám során Co/Cu multirétegek leválasztásakor is arra a tapasztalatra jutottam, hogy a pH csökkentése hatására a leválasztott multiréteg mágneses ellenállás nő [S5]. Az idézett munkákban a pH hatásának észlelése történt csak meg, de érdemi magyarázatot a közlés idején még nem sikerült találni a jelenségre.

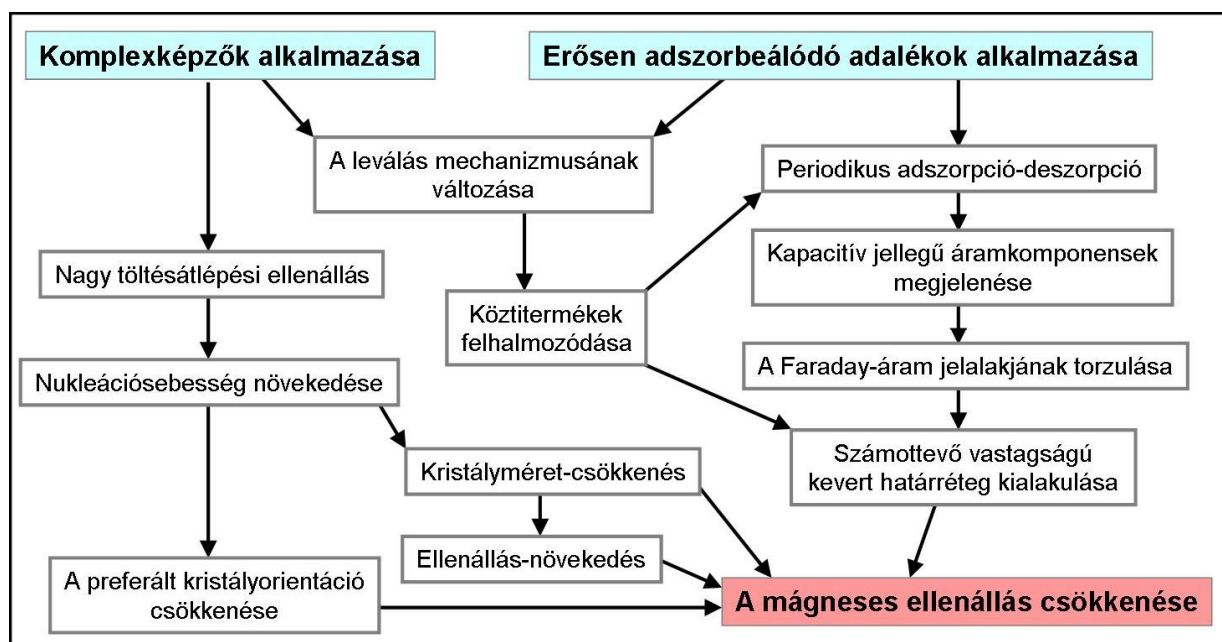
A elektrokémiai multiréteg leválasztás fejlődése során végig észlelhető volt, hogy a fürdők megválasztásakor a kutatók igyekeztek a korábbi galvántechnikai tapasztalatokra támaszkodni. Ez az oka annak, hogy Ni és Co tartalmú multirétegek leválasztásánál a fürdők több esetben is a hagyományos Watts-féle galvánfürdőkre épültek [94]. Hasonló okokból Ni/Cu, illetve kisebb részben Ni-Co/Cu multirétegek készítéséhez több csoport is citromsavas fürdőt választott.

A citromsavat is tartalmazó fürdők alkalmazásával nyert Ni/Cu [95-98], Co/Cu [39, 41, 54, 81, 88, 99] és Ni-Co/Cu [71, 72] multirétegek mágneses ellenállása rendre kisebb volt,

mint más komplexképzőmentes fürdők segítségével előállított hasonló összetételű multirétegeké. Különösen így van ez, amikor a citrátiont és Cu^{2+} iont tartalmazó fürdőt a viszonylag nagy pH stabilizálta [S4,E2] a réz-citrát csapadék képződésének megelőzése érdekében [100]. A kis GMR érték mindig nagy telítő térrel párosult, ami az összefüggő mágneses entitások méretének csökkenésével és a szuperparamágneses jelleg erősödésével magyarázható a ferromágneses jelleg rovására.

Co/Cu multirétegek leválasztásával kapcsolatban Lenczovski és csoportja [38] hívta fel először a figyelmet arra, hogy a hagyományos galvánteknikai fürdőrecepteknél alkalmazott adalékanyagok hatására multiréteg leválasztásakor a GMR értéke drasztikusan csökken. Más szerzők munkáiból is az derül ki, hogy a szemcsefinomodást előidéző adalékok jelenléte a leválasztás során kivétel nélkül a mágneses ellenállás csökkenését idézi elő a kapott multirétegben [S3,53,87,101].

A fenti hatásokat, azaz a pH, a komplexképzők és az adalékok befolyását a multiréteg leválasztás folyamatára és a multirétegekben mérhető GMR-ben tapasztalt trendeket egységes módon lehet értelmezni. Az értelmezés kulcseleme annak felismerése, hogy minden esetben a leváló fém felületén adszorbeálódni képes komponens jut szerephez, akár halogenidionról, akár bonyolult szerkezetű szerves molekuláról van szó. A fémfelületen történő adszorpció szempontjából kiemelt jelentőségűek azok a pontok (kristályhatárok, adatomok, kristálylapok teraszlépcsői és ezek atomi kiszögellései), ahol a felületen helyet foglaló fématomok kevésbé erősen kötődnek a fémrácshoz, mint a felület más helyein. Ezek a helyek egyben a fémkristályok növekedési pontjai is [102]. A növekedési pontok blokkolása a fémleválási folyamatot abba az irányba tereli, hogy a felület kevésbé aktív pontjain történik meg a fémionok redukciója (ez az oka a túlfeszültség növekedésének), és megnövekszik az új kristályok nukleációjának sebessége. A nukleációsebesség növelése és a kristálynövekedési sebesség csökkentése a szemcsefinomodás elérésének hagyományos útja az elektrokémiai leválasztásban [103,104]. A szemcsék méretének csökkenése a multirétegek esetén egyben azt is jelenti, hogy a szemcsehatárokon történő elektronszórás valószínűsége megnövekszik. Lévéen a mágneses ellenállás egy nulla mágneses térben mért értékre viszonyított mennyiség (lásd az (1) összefüggést), az R_0 érték növekedése a GMR érték csökkenéséhez vezet még akkor is, ha a mágneses tér hatására bekövetkező fajlagos ellenállás-változásra a leválasztási körülményeknek nincs is hatása. A fent leírt hatásmechanizmust a 20. ábra foglalja össze.



20. ábra:

A komplexképzők és adalékanyagok hatásának logikai sémája multirétegek leválasztásával és a kapott minták óriás mágneses ellenállásával kapcsolatban. [S20]

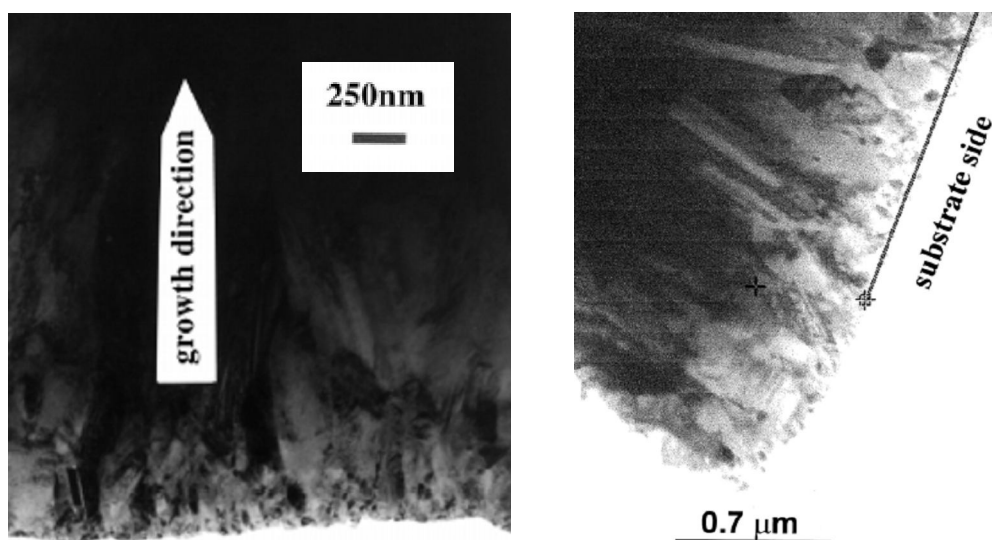
A 20. ábrához a pH hatásának kapcsán kell még kiegészítő magyarázatot fűzni. Mivel az oldószer minden esetben víz volt, a mágneses átmenetifém pedig kétértékű ion formájában van jelen az oldatban, a fémion-redukció egyértékű köztiterméken keresztül történik. Mivel számottevő töltés a felületen nem halmozódhat fel, a köztitermékeknek semlegesnek kell lennie. Függeltnül az átmenetifém minőségétől, a köztitermék semleges állapota a fémion-redukciót leíró mechanizmusoknak közös eleme. Az egyértékű fémionhoz kötődő ellenion – ha kifejezetten erős komplexképző sajátosságú egyéb ion nincs jelen – a vízből képződő hidroxidion. Emiatt, ha a pH növekszik, a köztitermék képződéséhez szükséges OH^- ion kínálatának növelésével megváltozik a két egymást követő redukciós lépés viszonylagos gátoltsága, ami miatt a köztitermékek koncentrációja megnő.

A hidroxidionokhoz hasonló szerepet játszanak például a kloridionok is [S3]. Mivel a felületen történő megkötődés által segítik az elektronátlépési folyamatot, a köztitermékek felületi koncentrációja kloridionok jelenlétében nagyobb, mint azok távollétében. A kloridionok hatása akkor különösen nagy, ha egyben stabilizálják is a köztiterméket, ahogy ez például a Cu^+ ionnal történik. Ez a hatás akkor érvényesül fokozottan, ha a Cu leválás nem határáram sebességgel zajlik, és a felület morfológiája emiatt a kloridionok jelenlétében számottevően megváltozik [S3].

IV.5. AZ ELEKTROKÉMIAI LEVÁLASZTÁSSAL LÉTREHOZOTT MULTIRÉTEGEK SZERKEZETI JELLEMZŐI

Mint az elektrokémiai leválasztással készült fémbevonatoknál általában, a multirétegek esetén is igaz, hogy a hordozóhoz közeli zónában a szerkezeti jellegzetességek mások lehetnek, mint a leválás állandósult állapotának elérése után. A kristályszerkezetet tekintve ennek nem csupán az az oka, hogy a leválás elektrokémiai jellegű körülményei (áramsűrűség vagy elektródpotenciál, reagensek felületi koncentrációja stb.) elérnek egy állandósult értéket. A szerkezeti tulajdonságoknak a levált bevonatvastagsággal való változását az is megszabja, hogy kezdetben a hordozó felülete meghatározhatja a kialakuló bevonat kristálytani módosulatát, szemcseméretét és textúráját. A hordozótól nagy távolságban viszont – ami itt néhányszor tíz vagy legfeljebb néhányszor száz nanométert jelenthet – már egyértelműen a levált anyag – elektrolit oldat kölcsönhatás dominál, és a kezdeti hordozóhatás elenyészik. A multiréteges minták tanulmányozása azért nyújt többlet információt nem modulált összetételű mintákhoz képest, mert multirétegeknél a kristálytani jellegű változásokkal együtt lehet megfigyelni az összetételi modulációkat is.

Nagy rácsillesztetlenséget biztosító Ti hordozó segítségével készült Co/Cu multiréteg transzmissziós elektronmikroszkópi (TEM) képeit mutatja be a 21. ábra. A viszonylag kis felbontású 21. ábrán jól látható, hogy a hordozón kezdetben leváló fém nanokristályos, és a kicsiny szemcsék orientációja változatos (erre utalnak a kép gyakori és szabálytalan sötét-

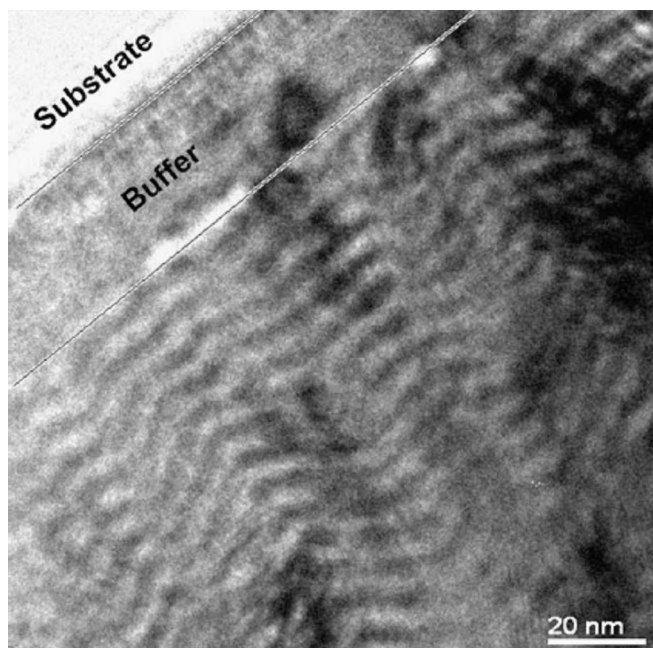


21. ábra:

Multiréteges minta keresztmetszeti csiszolatának kis felbontású transzmissziós elektronmikroszkópi képei a hordozó közeli zónáról [S6]. A minta polírozott Ti hordozó segítségével készült. Oldatösszetétel: 1. táblázat 3. sor. Leválasztási módszer: áramkontroll; névleges mintaszerkezet: $[\text{Co}_{95}\text{Cu}_5(3.6\text{nm})/\text{Cu}(1.1\text{nm})]\times 1325$.

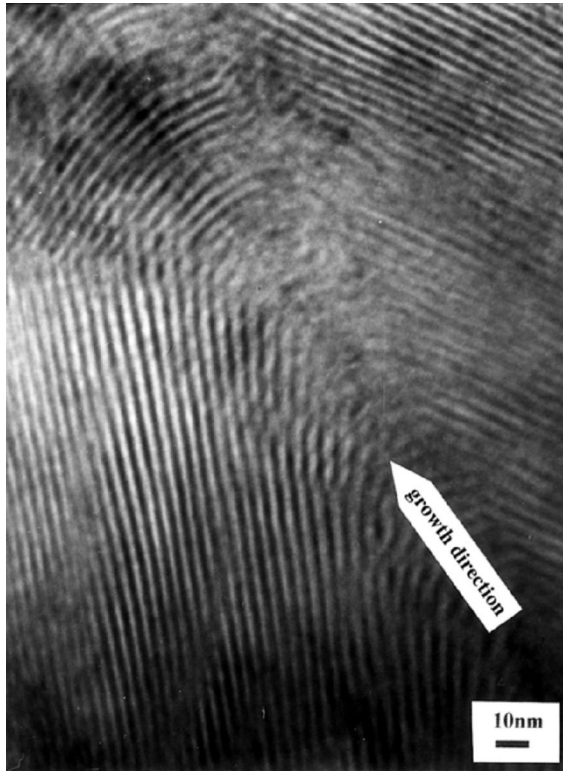
világos tónusváltozásai a hordozó körüli zónában). Az első 50 nm vastag zónában réteges szerkezetet nem lehetett kimutatni a nagyobb nagyítású TEM képeken sem. A kezdeti nanokristályos zónát követően a szemcsézet fokozatosan durvul, és 200-400 nm mintavastagság után áll be az állandósult állapotú leválásnak megfelelő szemcseméret és oszlopos kristályszerkezet.

A 22. ábra ugyancsak Co/Cu multiréteg hordozó közeli zónájáról készült TEM felvételt mutat, itt azonban a hordozó Si/Cr/Cu volt. E hordozó 20 nm vastag Cu rétege ugyan a rétegvastagsággal összemérhető kiterjedésű finom szemcsékből áll, mégis megfelelően kicsi rácsillesztetlenségű a multiréteges minta epitaxiális jellegű leválasztásához. Jól látható, hogy ez esetben a leválasztás gyakorlatilag az első rétegpároktól kezdve mutatja a multiréteges összetételi modulációt. A képen jól megfigyelhető még a réteges szerkezet hullámossága, ami gyakorlatilag minden elektrokémiai leválasztással készült mintán kialakul (pl. [S23], 3. ábra). Ennek a jelenségnek a részletes és matematikai háttérrel alátámasztott elemzését az V.4. alfejezetben adom meg. Az adott réteg hordozótól mért távolságának ingadozása a leválasztás során már néhány réteg után is összemérhetővé válik a rétegvastagsággal magával, több mikrométer vastag mintákon pedig igen nagy értéket érhet el. Az összetételi moduláció a szemcse mindenkor felületének alakját követi, miközben a szemcse kristálytani orientációja nem változik. E folyamat hajtóereje a mintában kialakuló mechanikai feszültség relaxációja [96,105]. Vastag minta oszlopos szemcséjének tipikus képét a 23. ábra mutatja be.



22. ábra:

Si/Cr(5nm)/Cu(20nm) hordozóra leválasztott Co/Cu multiréteg minta hordozó közeli zónájáról készült TEM felvétel. A minta szerkezete: [Co(3.3 nm)/Cu(4.0 nm)]X91. A minta leválasztásához használt fürdő: 0.8 moldm⁻³ CoSO₄, 0.015 mol dm⁻³ CuSO₄, 0.2 moldm⁻³ H₃BO₃ és 0.2 moldm⁻³ (NH₄)₂SO₄. $j(\text{Co}) = -90 \text{ mAcm}^{-2}$, $E(\text{Cu}) = -0,6 \text{ V}$. [S16] Hasonló kumulatív felületi durvaság változáshoz lásd például: [34], 7.ábra.



23. ábra:

10 μm vastag Co/Cu multiréteg minta oszlopos kistálynak hordozótól távoli zónájáról készült TEM felvétel. A sötét-világos váltakozó vonalrendszer jól mutatja az összetételi moduláció irányának kihajlását a kiindulási hozdozó síkjához képest. A minta szerkezete: Co(9.4 nm)/Cu(1.1 nm)x1325. [S6]

A transzmissziós elektronmikroszkópia – bár részletes helyi információt ad a minta egy igen kis részletéről – teljes minták jellemzésére nem alkalmas. A minta egészének egy más jellegű jellemzését teszi lehetővé a röntgendiffrakciós módszerrel végzett elemzés. Ez számot ad a tipikus rácstávolságokról, a minták textúrájáról és a jellemző szemcseméretéről is. Réteges szerkezetű minta esetén a diffraktogramokon egy olyan jellegzetes részlet is megtalálható, ami más jellegű mintákról rendre hiányzik, ez pedig az ún. szatellit-csúcs (ill. csúcspár vagy csúcscsoport). A szatellit csúcsok megjelenésének oka a minta réteges szerkezetében rejlő másodlagos periodicitás (az elsődleges periodicitás az atomi síkok szabályos ismétlődése), illetve az egymást követő rétegek anyagának eltérő szórási tényezője a röntgensugárzásra nézve. A szatellit csúcsok helyzetéből a multiréteges periodicitás becsülhető az alábbi összefüggéssel [106]:

$$\frac{2 \sin \theta_i}{\lambda} = \frac{1}{\langle d \rangle} \pm \frac{i}{\Lambda}, \quad (5)$$

ahol Λ a multiréteg periodicitása (rétegpár-vastagság), i a szatellit csúcs sorszáma a főcsúctól távolodva számítva, $\langle d \rangle$ az átlagos rácstávolság, λ pedig a röntgensugár hullámhossza.

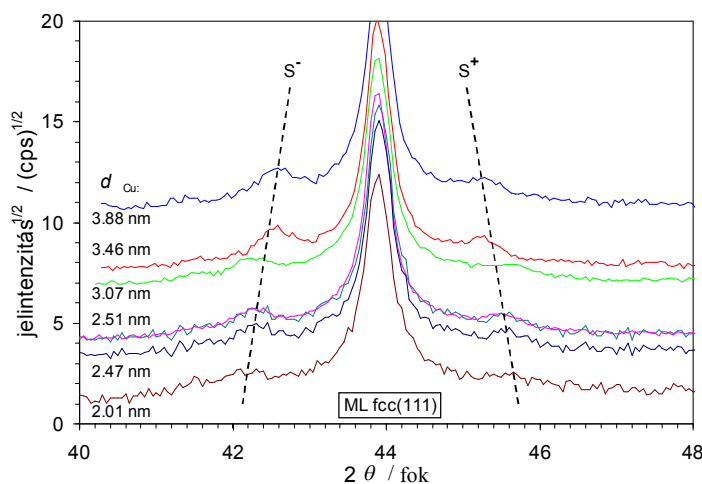
Co/Cu multirétegek esetén az elemi Cu és Co rácstávolságainak különbsége igen kicsi (az fcc fázisokra például $d_{111}(\text{Co}) = 0,20465 \text{ nm}$ and $d_{111}(\text{Cu}) = 0,20871 \text{ nm}$), így a multiréteg leválasztásakor egységes fémrács képződhet [S2,S5,S6,S8,S10,S14,S16,S23]. Az fcc szerkezetű Cu rétegek jelenléte a Co rétegben is stabilizálja az egyébként csak magas hőmérsékleten stabil fcc szerkezetet, ha a Cu réteg vastagsága kellően nagy (azaz folytonos Cu réteg képződhet; $d_{\text{Cu}} > 2 \text{ nm}$), a Co réteg vastagsága pedig elég kicsi ahhoz, hogy a megelőző Cu réteg szerkezeti hatása a Co réteg leválasztása során végig érvényesüljön.

A kobalt szobahőmérsékleten stabil hcp fázisa – ha egyáltalán röntgendiffrakciós módszerrel kimutatható volt – kifejezetten kis mennyiségben képződött az egységes fcc fázishoz képest. A Co/Cu multiréteges minták jellemző növekedési iránya az fcc szerkezet (111) iránya volt, de 10% alatti arányban (200) és (110) orientációjú kristályok is megjelentek. A jellegzetes növekedési irány nem függött sem a hordozó minőségétől, sem pedig a leválasztás során alkalmazott impulzuskombináció jellegétől vagy az egyes impulzusok során beállított paraméterektől.

A másodlagos periodicitást jelző szatellit csúcsok mind az elsődleges növekedési iránynak megfelelő csúcs, mind a kisebb intenzitású csúcsok körül kimutathatóak voltak [S10]. A szatellit csúcsok megjelenésében viszont több érdekes különbség volt megfigyelhető. Egyrészt, a szatellit csúcsok intenzitása akkor volt a legnagyobb, amikor az alkalmazott hordozó kiindulási felületi érdessége a legkisebb volt. Másrészt, a szatellit csúcsok csak akkor jelentek meg, amikor mindkét réteg kielégítően folytonos fómában vált le. Bármelyik réteg vastagsága kisebb volt a folytonossághoz szükséges alsó küszöbvastagságnál, a szatellit csúcsok rendre nem voltak észlelhetők. A rétegek folytonosságáról a diffraktogramokból levont következtetést a mágneses ellenállás mérések adatai is alátámasztották, amelyekre a következő alfejezetben visszatérek.

Részletes szerkezeti vizsgálatokat végeztünk egy kb. 40 mintát tartalmazó Co/Cu multiréteg sorozaton, amely Si/Cr/Cu hordozóra lett leválasztva [S14]. A sorozaton belül a változó paraméter a Cu rétegvastagság volt. A leválasztási körülményeket itt úgy választottuk meg, hogy Co oldódás a Cu réteg leválasztásakor egyáltalán ne legyen (e mintasorozat mért és a Faraday-törvényből számolt összetételének összehasonlítását a 18. ábra mutatta be). A vizsgálat eredményét a következőképpen lehet összefoglalni:

A kobalt szobahőmérsékleten stabil hcp módosulatra jellemző diffrakciós vonalak akkor mutathatók ki, ha a Cu réteg vastagság nem éri el a 2 nm-t. A 2 nm-nél kisebb Cu vastagság még nem jelent kellően folytonos Cu réteget, így a Co rétegeket nem sikerül mindenütt elválasztani egymástól. Emiatt a Cu fcc rács nem mindenütt képes az fcc Co növekedéséhez is biztosítani a határfeltételeket, így lokálisan a stabilabb Co módosulat képződésére is megvan a lehetőség. A minta (111) orientációjú kristályainak diffrakciós csúcsa körül a szatellit csúcsok annál a Cu réteg vastagságnál jelennek meg, ahol a hcp Co már nem észlelhető (24. ábra). A szatellitek pozíciójából becsülhető rétegpár-vastagságok jól egyeznek a minták leválasztási paramétereiből kapott értékekkel.



24. ábra:

Co/Cu multiréteg minták röntgen-diffraktogramjának 111 csúcsa körüli szakasz különböző Cu réteg vastagságoknál. A szaggatott vonalak a szatellit csúcsok közelítő pozíciójánál metszik el az aktuális görbét. [S14]

Ahogy a Cu réteg vastagságot 0,6 nm-ről 2 nm-re növeljük, a hcp Co hányad csökkenésével a minták (111) irányú textúrája is egyre tökéletesebbé válik. Az (111) csúcs félértékszélessége 3 nm Cu réteg vastagságánál válik legkisebbé, jelezve a kristálméret maximumát. Ez az érték egybeesik a mágneses ellenállás maximumával.

A mikroszerkezeti vizsgálatok kimutatták, hogy a kb. 2%-os rácsillesztetlenség a Co és Cu között változatos hibaszerkezet létrejöttének lehet a forrása [S16]. Elsősorban mikroszkopikus méretű ikerkristály-képződés volt tapasztalható, ami a rácsfeszültség levezetésének egyik lehetséges útja. A mért ráctávolságok magyarázatához a kétféle réteg mind síkbeli, mind növekedési iránybeli deformációját figyelembe kell venni, ami a deformációs hatások tenzoriális formában történő számolását kívánja meg [S14, S16]. A növekedési irányban az atomi távolságok változásának előjele rendre ellentétes a síkbeli atomi távolságok változásával (mindkét esetben az adott elem tömbfázisában vett távolságokhoz viszonyítva).

A multirétegek szerkezeti tárgyalása kapcsán meg kell jegyezni, hogy a jellemző kristálytani irányok és az egyes rétegek illeszkedési módja egészen más lehet, ha a rácsillesztetlenség nagy. Ez a helyzet a Co/Ag multirétegek esetén [S17]. A röntgendiffrakciós vizsgálatokból ekkor nem is lehet a multiréteg szerkezetét megállapítani, és szatellit csúcsokat sem kapunk egyetlen esetben sem. A jellemző Ag rácssíktávolságok megegyeznek az elemi Ag-re vonatkozó adatokkal. A mintaszerkezet vizsgálatát Co/Ag minták esetén nagy felbontású TEM segítségével lehet elvégezni. Ez azt mutatta, hogy a mért legnagyobb intenzitású diffrakciós vonalak fcc Ag (111) és hcp Co (100) rácssíkoknak felelnek meg, amelyek egyformán hatszöges szimmetriájúak, és a lehetséges rácssík-párosítások közül a legkisebb rácsillesztetlenség tartozik hozzájuk ($d_{111}(\text{fcc-Ag}) = 0,23587$ és $d_{100}(\text{hcp-Co}) = 0,21697$) [S17].

IV.6. ELEKTROKÉMIAI LEVÁLASZTÁSSAL KÉSZÜLT Co/Cu MINTÁK MAGNETOTRANSZPORT SAJÁTSÁGAI SZOBAHŐMÉRSÉKLETEN

Az elektrokémiai fémleválasztással készült és modulált összetételű mágneses/nem-mágneses anyagok szakirodalmi forrásainak elemzéséből látható, hogy az impulzusos leválasztással létrehozott és a tömbi ferromágneses anyagok anizotrop mágneses ellenállásától eltérő mágneses ellenállást mutató mintákat a szerzők többsége multiréteges szerkezetűnek nevezte. Ez még akkor is így történt, ha a réteges szerkezetre közvetlen bizonyíték az adott tanulmányban nem volt fellelhető. Az óriás mágneses ellenállás azonban nemcsak a ténylegesen réteges szerkezetet (azaz: döntően a tér egy adott irányában vett összetételi modulációt) mutató anyagokra jellemző. Ha a mágneses entitásokat tartalmazó anyag a tér több iránya mentén is összetételi modulációt mutat, akár szabályos periodicitással, akár véletlenszerű módon, az óriás mágneses ellenállás akkor is fellép, feltéve hogy az elkülönült mágneses entitások távolsága a spindiffúziós hosszánál kisebb.

Az impulzusos elektrokémiai leválasztással készült mágneses/nem-mágneses anyagokról szóló vizsgálataim egyértelműen azt támasztják alá, hogy az impulzusos leválasztásról alkotott képünkben túl kell lépni azon a mechanikus szemléleten, hogy az adott impulzus során csakis folytonos és egyenletes vastagságú réteg képződhet. Az impulzusos elektrokémiai leválasztással létrehozott modulált összetételű anyagok mágneses ellenállásának értelmezéséhez legalább a következő tényezőket kell még szem előtt tartanunk:

A, Az adott leválasztási impulzus során létrejövő anyag nem szigorúan atomi rétegről atomi rétegre növekszik. Az adott fém (réteg) leválasztásának kezdetén *nukleációs jelenséggel kell számolnunk*. Egy adott réteg a kezdetben létrejövő göcök laterális irányú növekedésének eredményeként válik összefüggővé, miközben a göcök a felületre merőleges irányban is növekednek (Volmer-Weber típusú rétegnövekedés). Ez egyenetlen rétegvastagsághoz vezet. Az összefüggő réteg folytonossá (azaz: a megelőző impulzussal leválasztott anyagot valóban 100 %-ban beborító, hiánymentes réteggé) is válhat, ha az egymásra rétegzett fémek atomjai közötti vonzó kölcsönhatás elég erős és az adott impulzussal leválasztott anyag mennyisége elegendően nagy.

B, A mágneses réteget alkotó fémek elegyedési sajátosságaitól függően a mágneses ötvözet leválasztásakor a komponensek laterálisan egyenetlenül válhatnak le, illetve az egyenletesen leváló anyag atomjai a felületi diffúzió útján a következő atomi réteg leválását megelőzően

átrendeződhetnek. Mindkét esetben *szegregációt tapasztalunk*, aminek eredetét a fent tárgyalt két lehetséges eset közül nem is igen lehet megalapozottan kiválasztani.

C, Amennyiben a mágneses réteg nem marad intakt a nemmágneses réteg leválasztása során, a mágneses réteg oldódása egyenetlen rétegvastagsághoz, illetve az összefüggő mágneses tartományok méretének megváltozásához vezethet.

D, Ha akár az igen kicsiny mágneses rétegvastagság miatt, akár a mágneses réteg ötvözőinek szegregációja folytán, akár az elektrokémiai leválasztáskor fellépő nemkívánt oldódási folyamatok eredményeként a mágneses tartományok mérete túlságosan kicsi lesz, *ezek viselkedése szuperparamágneses jellegűvé válhat*. Kíváncsú ennek figyelembevétele a mágneses ellenállás térfüggésének értelmezésekor.

E, Mivel a különféle folyamatok eredményeként létrejövő mágneses entitások egymáshoz igen közel helyezkednek el, ezek viselkedése nem tekinthető egymástól függetlennek. A *mágneses tartományok közötti kölcsönhatás* figyelembevétele a rendszerek magnetotranszport jelenségeinek kvantitatív leírásához elengedhetetlen lehet.

Az alábbiakban a fenti sorrendnek megfelelően tárgyalom az elért eredményeket. E tárgyalás során nagyban támaszkodni fogok arra a módszerre, ami korábbi elméleti munkákra alapozva [107-109] lehetővé teszi a mért teljes mágneses ellenállás felbontását ferromágneses (FM) és szuperparamágneses (SPM) eredetű járulékra [E5]⁺. Az idézett módszer alapján az FM járulék olyan spinfüggő szórási eseményekhez tartozik, amelyek között az elektronok az „FM tartomány (1) → nemmágneses tartomány → FM tartomány (2)” pályát járják be. Ezzel szemben, SPM járulékot eredményeznek az olyan spinfüggő szórási események, amelyek között az elektron pályája „FM tartomány → nemmágneses tartomány → SPM tartomány” jellegű vagy ennek fordítottja. Ez utóbbi esetben, ha az SPM tartományok mágnesezettsége egymástól független, a mágneses ellenállást a Langevin-függvény írja le [110]:

$$MR_{SPM} = -L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = -\left[\frac{1}{\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)} - \frac{1}{\frac{\mu H}{kT}}\right] \quad (6)$$

Az adott SPM tartomány méretét jellemző μ paramétert, azaz a tartomány mágneses momentumát sokszor a

⁺ Az E5 közleményben összefoglalt módszer a multirétegek mágneses ellenállásának felbontásáról FM és SPM járulékra nem képezi a tézisek alapját. Noha ebben a munkában is részt vettem, a módszert Bakonyi Imre eredményének ismerem el. Jelen értekezésben csupán a módszer alkalmazására hagyatkozom.

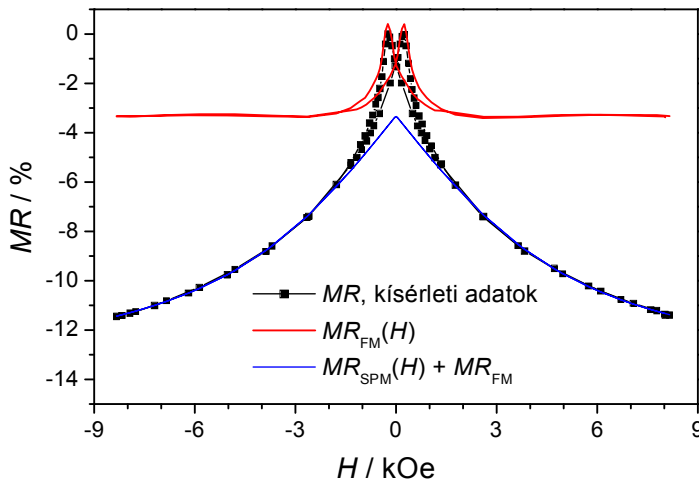
$$\mu = N\mu_B \quad (7)$$

alakban adjuk meg, ahol μ_B a Bohr-magneton értéke. Ez a megadási mód azért is kézenfekvő, mert ismerve az adott mágneses elem atomjának Bohr-magnetonban kifejezett járulékat a teljes mágnesezettséghez, az SPM tartomány geometriai méretére is közelítő következtetésekkel élhetünk.

A mágneses ellenállás FM és SPM járulékokra bontása vázlatosan a következő módon történik: Vesszük az $MR(H)$ függvényt olyan $|H|$ értékeknél, amelyek mellett a ferromágneses tartományok telítése már biztosra vehető (jellemző küszöbérték: $H > 1,7$ kOe). Ilyen mágneses terek mellett a mágneses ellenállásnak a mágneses térrel történő változását már kizárólag az SPM tartományok okozzák. Ezekre az adatokra illesztjük a Langevin-függvényt olyan módon, hogy egy additív állandó erejéig tartalmazza az FM tartományokhoz rendelhető GMR járulékot:

$$MR(H) = -MR_{FM} - MR_{SPM} \left| L \left(\frac{N\mu_B H}{kT} \right) \right| \quad (8)$$

A (8) egyenletben MR_{FM} és MR_{SPM} a ferromágneses, ill. a szuperparamágneses járulékhöz tartozó mágneses ellenállás telítési értékei. Az illesztés eredményeként kapjuk még az SPM tartományok méretére jellemző N értéket is. A teljes mágneses tértartományra vett kísérleti adatsorból kivonva az $MR_{SPM} \left| L \left(\frac{N\mu_B H}{kT} \right) \right|$ függvényt megkapjuk az $MR_{FM}(H)$ függvényt is (ez utóbbi analitikus függvény alakjában rendre nem ismeretes). A mágneses ellenállás FM és SPM járulékokra való felbontásának szemléltetésére a 25. ábra szolgál.



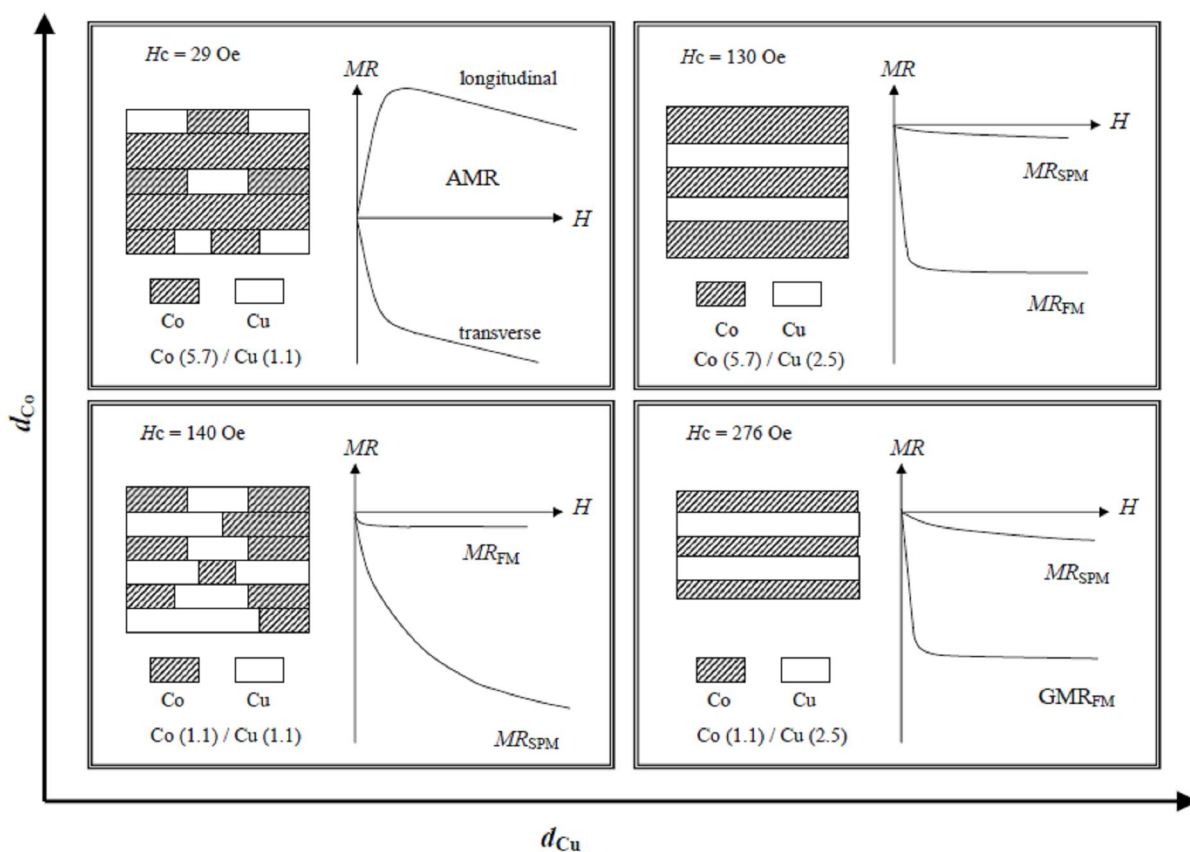
25. ábra:

Elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multiréteg mágneses ellenállásának felbontása szuperparamágneses és ferromágneses járulékokra. Az SPM járulékot leíró függvény megfelel az (6) egyenlettel megadott alaknak.

[S9]

Az elektrokémiai úton leválasztott multirétegek, különösen pedig a Co/Cu multirétegek mágneses ellenállásának függése az egyes rétegek vastagságától az alább ismertetendő általános képpel írható le [S8].

Ha mind a Co, mind a Cu réteg vastagsága kellően nagy, akkor a rétegek folytonosak lesznek (26. ábra, jobb felső rész: Co(5,7nm)/Cu(2,5nm) minta). A Co rétegek folytonossága miatt a minta ferromágneses viselkedést mutat. A döntően FM viselkedés miatt a telítési tér viszonylag kicsi, bár a kis rétegvastagság miatt a megegyező összetételű tömbi ferromágneses anyagénál nagyobb. A kellően nagy Cu réteg vastagság miatt a Cu rétegben nincsenek folytonossági hiányok, így az egymást követő Co rétegek között közvetlen kapcsolat nincs és ferromágneses csatolás sem alakulhat ki.



26. ábra:

Co/Cu multirétegek mágneses ellenállása az egyes rétegek vastagságának függvényében (vázlatos ábrázolással). Az egyes rétegek után zárójelben a számok a rétegvastagságokat jelentik nm egységben és az idézett közleményben szereplő konkrét mintákra utalnak. [S8]

Ha a Co réteg vastagságát csökkentjük (26. ábra, jobb alsó rész: Co(1,1nm)/Cu(2,5nm) minta), a mágneses ellenállás jellegében nem változik. A megfelelően vastag Cu rétegek továbbra is elválasztják a Co rétegeket, és a mágneses ellenállásban az FM járuléka dominál. A legfőbb különbség a vastagabb Co réteget tartalmazó mintához képest, hogy

a kis mágneses rétegvastagság miatt a koercitív erő megnő, illetve a nagyobb határrétegyakoriság miatt a mágneses ellenállás telítési értéke is nagyobb.

Ha nagy Co réteg vastagság mellett a Cu réteg vastagságát csökkentjük (26. ábra, bal felső rész: Co(5,7nm)/Cu(1,1nm) minta), akkor mind a mágneses, mind a magnetotranszport sajátságok tömbi ferromágneses viselkedésre utalnak. Ennek az a magyarázata, hogy a Cu réteg 1,1 nm vastagság mellett már nem fedi tökéletesen a Co rétegeket, és a Cu rétegben kialakuló folytonossági hiányok mentén az egymást követő nagyáramú impulzusokkal leválasztott Co rétegek összeérnek. Emiatt a rétegvastagságok már csak névleges jelentéssel bírnak, hiszen a Co rétegek perkolációja miatt a tömbi kobaltra jellemző ferromágneses csatolás alakul ki. Ebben az esetben a koercitív erő (H_C) is a mágneses réteg anyagának megfelelő tömbi anyagra jellemző, néhányszor tíz Oe-es érték. Itt érdemes megjegyezni, hogy az óriás mágneses ellenállás fellépéséhez szükséges kritikus Cu réteg vastagság a mintakészítés körülményeinek függvénye, és a hordozó minőségével, az elektrolitoldat összetételével, de még akár a mágneses réteg vastagságával is változhat.

A Cu rétegben kialakuló folytonossági hiányok jól magyarázhatók a Volmer-Weber féle rétegnövekedéssel. Alátámasztja ezt a feltételezést, hogy a két elem egyensúlyi körülmények között nem elegyedik, azaz az atomjaik közötti vonzó kölcsönhatás lényegesen kisebb, mint bármelyik alkotóelem atomjainak kölcsönhatása egymással.

Hasonló „hézagos” rétegnövekedés természetesen a Co réteg növekedése során is felléphet, de ez a mágneses és magnetotranszport viselkedésben nem követhető nyomon. A Cu rétegek közötti perkoláció ugyanis nem hoz létre ferromágneses csatolást a Co rétegek között, és a Co rétegekben kialakuló helyi folytonossági hiányok sem változtatnak azon a tényen, hogy az összefüggő Co réteg viselkedése FM jellegű. Változást a magnetotranszport sajátságokban csak akkor észlelünk, ha a mágneses réteg sok elkülönült tartományra hasad fel, amik egyenként már szuperparamágneses sajátságúak.

A Cu réteg nem folytonos mivolta összefüggésben lehet azzal, hogy az elemi Cu atomi távolsága nagyobb, mint az elemi Co atomjai közötti távolság. A köztes atomi távolságokkal rendelkező multiréteg Co rétegének felületén így a Cu réteg kialakulásakor az atomok rendelkezésére álló hely kisebb, mint az elemi Cu esetén. E rácsfeszültség oda vezet, hogy a Cu rétegnek a minta felületének normálisa irányában történő növekedése lényegesen kevésbé gátolt, mint az első teljes atomsor kialakulása a Co réteg felületén. Emiatt, ha a Cu

réteg vastagsága nem kellően nagy, a Volmer-Weber típusú növekedés [102] eredményeként a Co réteg lefedettsége nem lesz 100 %-os.

Végezetül, ha mindkét réteg névleges vastagsága kicsi (26. ábra, bal alsó rész: Co(1,1nm)/Cu(1,1nm) minta), akkor egyik fém réteges növekedésének feltételei sincsenek biztosítva. A nukleáció eredményeként létrejövő gócok egymástól való elhatárolása, illetve a növekedésnek induló gócok perkolációja igen esetlegessé válik, és az anyag granuláris jellegű lesz. Erre utal, hogy a mágneses és magnetotranszport görbék egyaránt SPM jelleget mutatnak.

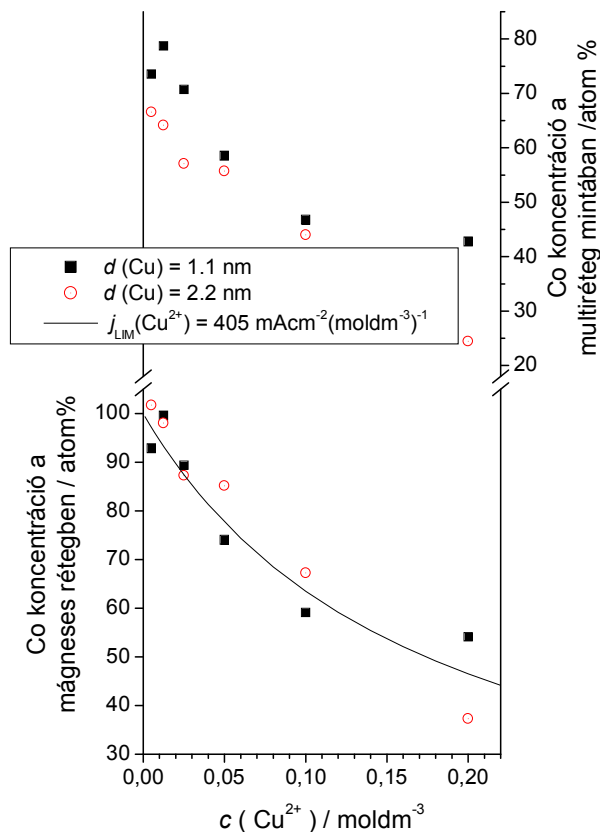
Az [S8] tanulmány fontos tanulsága, hogy a mágneses és nemmágneses réteg növekedése egymástól nem független. Hiába alakul ki folytonos és FM viselkedést mutató Co réteg nagy Cu réteg vastagság mellett, a kis Cu vastagság miatt fellépő felületdurvulás megakadályozza a Co rétegek kialakulását. Függetlenül attól, hogy az 1 nm körüli vastagságú Cu réteget tartalmazó Co/Cu minták önhordóak [S8] vagy kis érdességű Si/Cr/Cu hordozó felhasználásával készültek [S14,S16,E9], a Co rétegek elhatárolása nem következik be és a minták FM jellegű viselkedést mutatnak.

Az S8 közleményben a nukleációnak a rétegnövekedésre gyakorolt hatását olyan minták segítségével tanulmányoztuk, amelyek Co rétegében a Cu móltörtje elég kicsi volt ahhoz, hogy a két fém szegregációjával ne kelljen számolni ($x < 0.05$). A Co és Cu szegregációjának hatását úgy tanulmányozhatjuk, ha a Co rétegben a Cu móltörtjét növeljük. Ennek módja lehet akár a Cu^{2+} koncentrációjának növelése a mágneses réteg leválasztásához használt áramsűrűség állandó értéken tartása mellett [S9], akár a mágneses réteg leválasztásához használt áramsűrűség csökkentése a Cu^{2+} koncentrációjának állandósága mellett [S23]. A két módszer elvben vezethetne különböző eredményre is, hiszen azonos vastagságú és Cu tartalmú mágneses réteg leválasztásához a két megközelítésben más-más leválasztási idő tartozik. Ha például a leváló atomok felületen történő diffúziója a folyamatban szerepet játszik, és ennek a folyamatnak a karakterisztikus idejénél rövidebb, illetve hosszabb időtartamok tartoznak a kétféle módszerrel történő leválasztáshoz, akkor a mágneses rétegek komponens-eloszlása számottevően eltérhet. Ugyancsak eltér a Cu réteg leválasztásához szükséges időtartam a kétféle módszernél. A tapasztalat azonban az volt, hogy mindkét módszer alkalmazásakor a nagy Cu tartalom a mágneses rétegben az SPM jelleg erősödéséhez vezetett. Ezért az egyszerűség kedvéért a Co réteg Cu tartalmának hatását az [S9] közlemény adatainak példáján mutatom be, ami nagyszámú minta felhasználásával végzett szisztematikus vizsgálat volt.

A minták egészének, illetve azok mágneses rétegének a Co tartalmát változó Cu^{2+} koncentráció mellett a 27. ábra mutatja be. Növekvő Cu^{2+} koncentráció az elektrolit oldatban állandó áramsűrűség alkalmazásakor csökkenő Co tartalomhoz vezet. A 27. ábra két Cu rétegvastagság mellett mért, illetve számolt adatokat mutat be, de a trendek más rétegvastagságok mellett is hasonlóak voltak. Az összetétel becsléséhez feltételeztem, hogy a Cu leválási sebesség a mágneses réteg leválasztásakor a Cu^{2+} koncentrációval arányos, ekkor pedig:

$$y'(Co) = (j\eta - fc(\text{Cu}^{2+})) / j\eta \quad (9)$$

ahol η az áramkihasználás, f pedig az arányossági tényező a Cu^{2+} koncentráció és a Cu leválás parciális áramsűrűsége között.



27. ábra:

Elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multiréteg Co koncentrációja (fent) és a Co koncentráció a mágneses rétegre vonatkoztatva (lent).

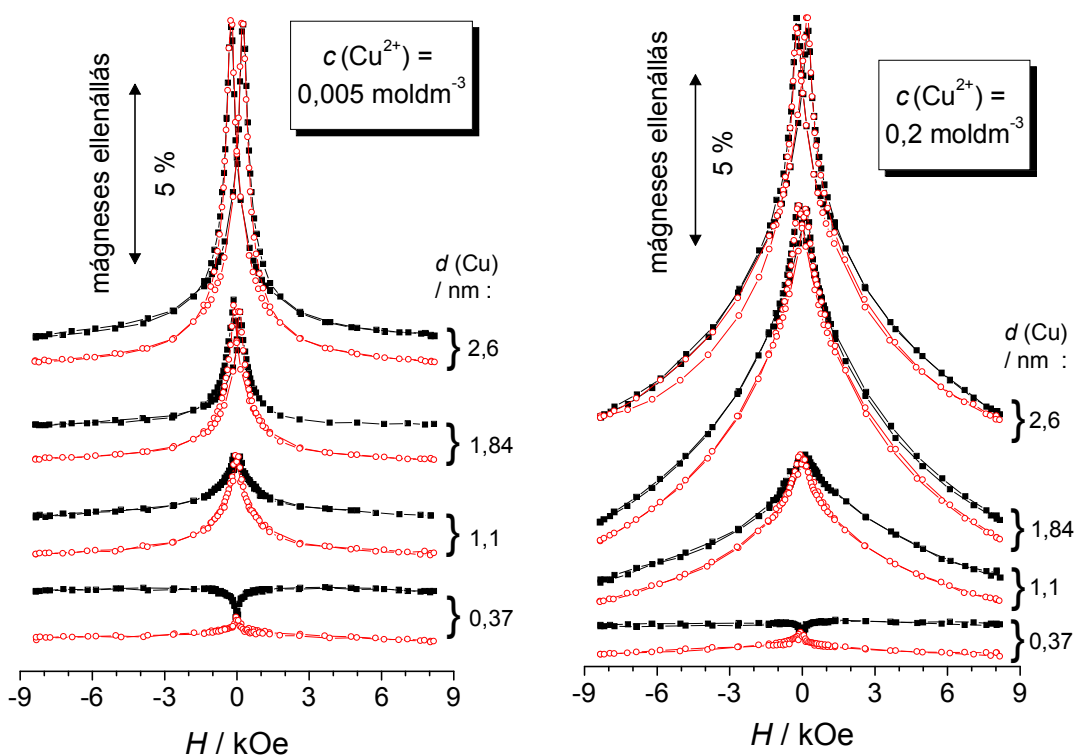
A folytonos vonal a Co koncentráció becslése a (9) egyenlet alkalmazásával.

Leválasztási körülmények:

$c(\text{CoSO}_4) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $j(\text{Co}) = -70,5 \text{ mA cm}^{-2}$,
 $E(\text{Cu}) = -620 \text{ mV vs. SCE}$, $d(\text{Co}) = 3,4 \text{ nm}$

A kapott minták mágneses ellenállását a 28. ábra szemlélteti. Minél nagyobb volt a fürdőben a Cu^{2+} koncentráció, a mágneses ellenállás görbékhez annál nagyobb telítő tér tartozott. A mágneses ellenállás görbék alapján azt látjuk, hogy a nagy Cu^{2+} koncentrációjú oldatokból leválasztott minták nagyobb telítési mágneses ellenállással rendelkeznek. Ezt alátámasztja a 29.(a) ábra is, ami az SPM járulék illesztésével kapott telítési mágneses ellenállás értékeket tünteti fel. A telítési értékek azonban csak úgy kapnak értelmet, ha külön-

külön ábrázoljuk az FM és SPM járulékokhoz tartozó mágneses ellenállást (29.(b) és (c) ábra). Ebből kitűnik, hogy a minták mágneses ellenállásának FM járuléka alig változik, míg az SPM járuléka a réztartalom növekedésével egyre nagyobb. Ez a tendencia megfelel az elegyedési sajátságokból levont azon következtetésnek, hogy a mágneses rétegben a két elem szegregálódik, és a rétegen belül kisméretű elkülönült mágneses entitások jönnek létre, és ezek jelenléte okozza az SPM viselkedést. Mindezt alátámasztja a Langevin-függvény illesztéséből kapott N paraméter, ami az SPM tartományok méretét jellemzi. Általában minél nagyobb a minta réztartalma, annál kisebb tartományok jelenlétére tudunk következtetni.

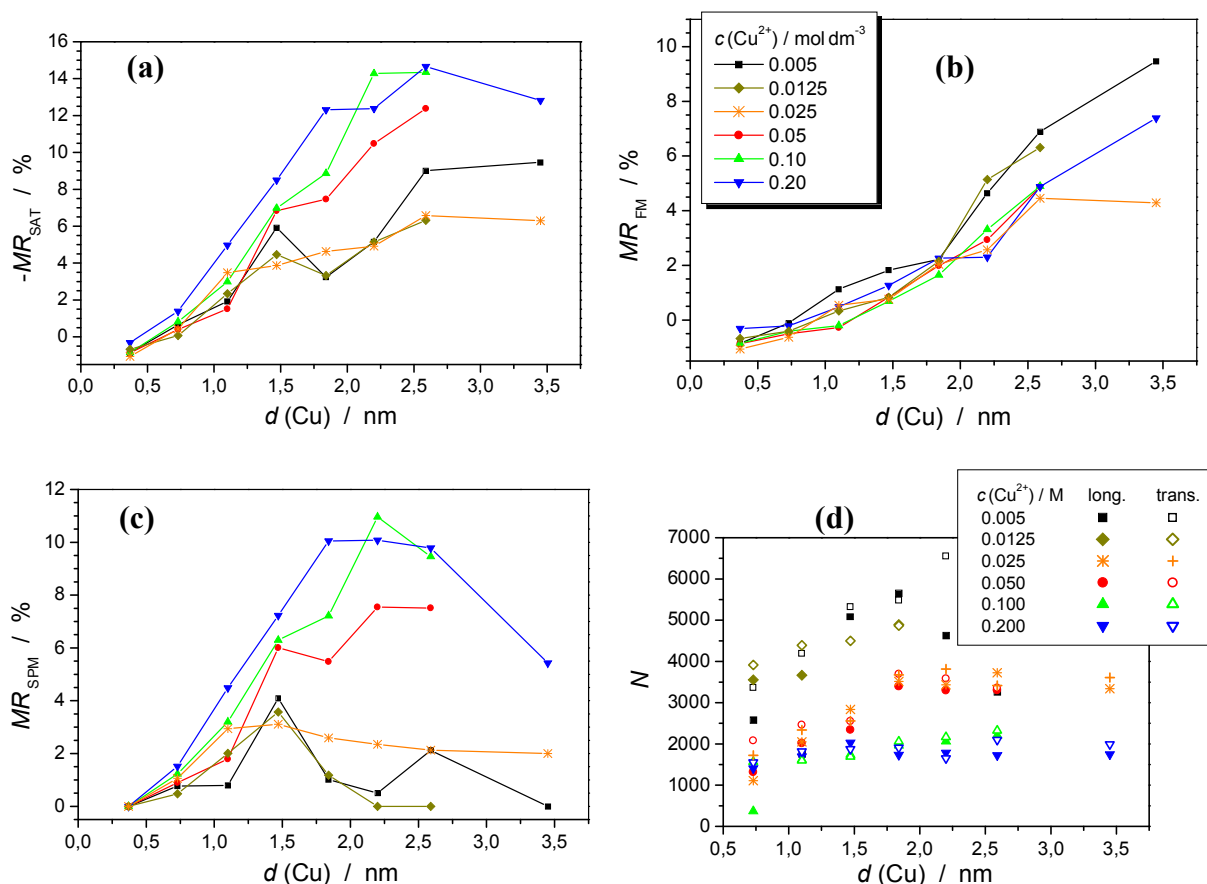


28. ábra:

Co/Cu multirétegek mágneses ellenállása a Cu réteg vastagságának függvényében különböző Cu^{2+} koncentrációjú fürdőkből leválasztott minták esetében. A mintakészítés körülményei megegyeznek a 27. ábrán feltüntetett adatokkal. ■: longitudinális, ○: transzverzális mágneses ellenállás. [S9]

Az SPM tartományoknak a Langevin-függvény illesztéséből meghatározott mérete függ a Cu réteg vastagságától. Ez a fejezet elején tárgyalt mintacsoport [S8] sajátságainak elemzése alapján nem meglepő, hiszen az adott mágneses rétegben lezajló szegregációt befolyásolhatják a megelőzően leválasztott Cu réteg minősége és felületi sajátságai. Minél nagyobb a Cu réteg vastagsága és ennél fogva minél tökéletesebb a mágneses rétegek elhatárolása, annál kevésbé változik a függvényillesztéssel meghatározott SPM tartomány-méret. Kis Cu^{2+} koncentrációjú fürdőkből leválasztott nagy Cu réteg vastagságú minták esetén ($c(\text{Cu}^{2+}) \leq 12,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, $d(\text{Cu}) > 2,5 \text{ nm}$) az SPM tartományok mérete nem volt

megállapítható, mivel a kapott mágneses momentumok olyan kis telítő tereket határoztak meg, amik a minták ferromágneses hányadának telítő terénél kisebbek. Ilyen esetekben a függvény-illesztés során a paraméterek bizonytalansági intervalluma az adott változó értékénél több nagyságrenddel is nagyobb volt.



29. ábra:

(a) Co/Cu multirétegek telítési mágneses ellenállása a Cu réteg vastagságának függvényében különböző Cu^{2+} koncentrációjú fürdőkből leválasztott minták esetében. (b) Ugyanezen minták mágneses ellenállásának a (8) egyenlet szerinti dekomponálásával kapott FM járuléka. (c) A minták mágneses ellenállásának a (8) egyenlet szerinti dekomponálásával kapott SPM járuléka. (d) Az SPM tartomány méretét jellemző paraméter (a (8) egyenlet szerint).

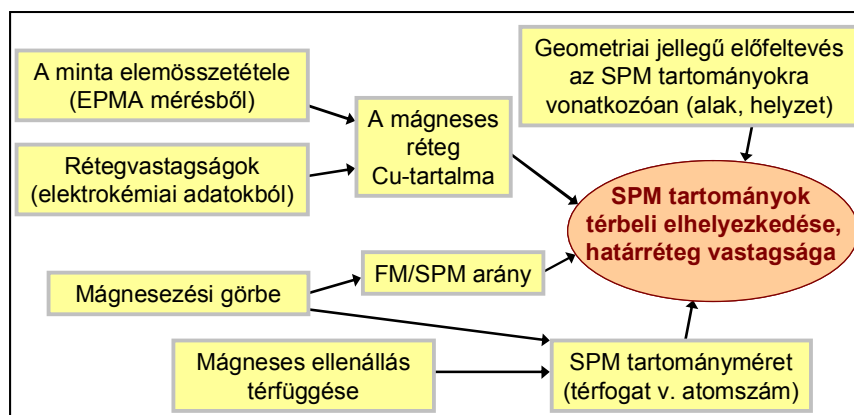
Az (a)-(c) ábrák adatai minden esetben a longitudinális mágneses ellenállásra vonatkoznak. A transzverzális mágneses ellenállás görbékből származó telítési értékek kissé nagyobbak és a feltüntetett megegyező változásokat tükröznék. A minták megegyeznek a 27. és 28. ábrákon bemutatott mintákkal. [S9]

IV.7. ELEKTROKÉMIAI LEVÁLASZTÁSSAL KÉSZÜLT MULTIRÉTEGEK MÁGNESES ELLENÁLLÁSÁNAK HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE

Az elektrokémiai leválasztással készített multiréteges minták – elsősorban Co/Cu multirétegek – mágneses és magnetotranszport sajátságainak elemzése feltárta, hogy

szuperparamágneses tartományok is képződnek a mintákban. A szobahőmérsékleten végzett mágneses és magnetotranszport mérések azonban sajátos ellentmondásokhoz vezettek.

A minták leválasztásának adataiból, a kapott minták összetételéből, a mágneses és magnetotranszport adatokból bizonyos geometriai feltételek teljesülése mellett ki lehet számolni, hogy az SPM tartományok számának és a teljes mágnesezettséghez való hozzájárulásuknak megfelelően milyen vastag Cu réteg szükséges a többi, ferromágneses jellegű mágneses anyagtól való elhatároláshoz. A részletek mellőzésével itt csak a számolás logikai menetét bemutató 30. ábrára utalok.



30. ábra:

A multirétegek SPM tartományainak egymáshoz viszonyított elhelyezkedésére és az azokat elhatároló nemmágneses anyag vastagságára vonatkozó számítás logikai vázlata

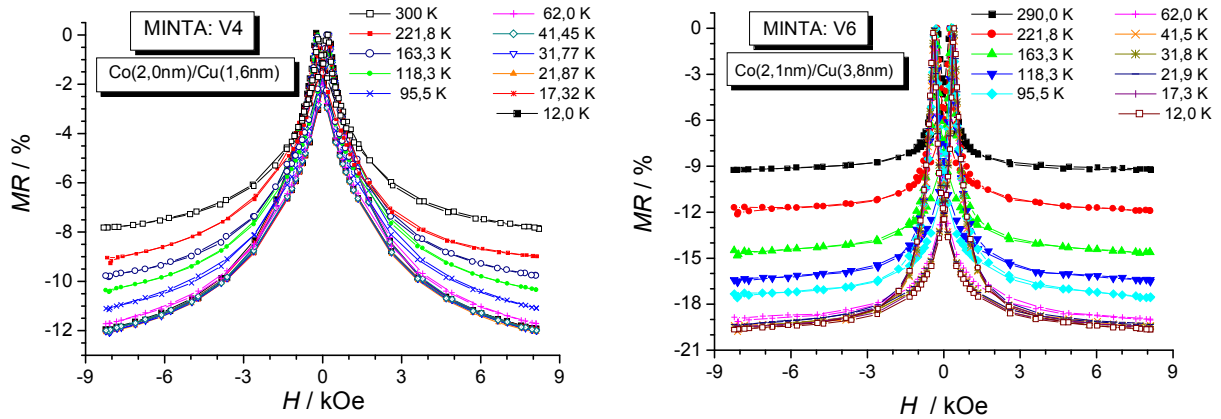
A számolás a következő ellentmondásokhoz vezetett:

A, Az anyagmérlegből adódóan az SPM tartományokat elhatároló Cu réteg vastagsága olyan kicsi értéknek (általában 1-2 atomi rétegnek) adódott, ami egyenletes elhatárolás esetén sem zárhatná ki a szomszédos mágneses tartományok közötti csatolást. Ugyanakkor az egyenletes határréteg képződése is igen valószínűtlen (különös tekintettel a mágneses rétegek kielégítő elhatárolásához szükséges Cu réteg vastagságra; lásd az előző alfejezet következtetéseit).

B, A számolás az SPM tartományok egymástól vett távolságára olyan kis értéket jelez, ami a kölcsönhatás-mentes független mágnesezési jelenségeket gyakorlatilag kizárja.

C, Transzmissziós elektronmikroszkópi vizsgálatokkal nem lehetett olyan tartományokat kimutatni, amelyek a mágneses és magnetotranszport vizsgálatok alapján megfelelhetek volna a feltételezett SPM tartományoknak. (Igaz, ebben a TEM vizsgálat egyes vonásai is szerepet játszhattak.)

Részben a fenti tapasztalatok miatt, részben a Ni/Cu multirétegekkel való összehasonlítás miatt szükségesnek láttuk néhány Co/Cu minta mágneses ellenállásának hőmérsékletfüggését is megvizsgálni. Az alábbi elemzés főként az [S11] közlemény adataira támaszkodik. A mérési adatok a 31. ábrán láthatók.



31. ábra:

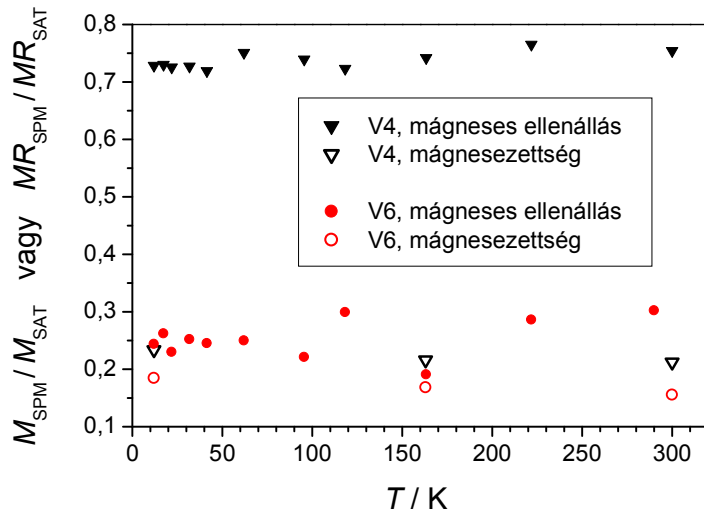
Co/Cu multirétegek mágneses ellenállása a hőmérséklet függvényében. Mindkét grafikon a mágneses ellenállás longitudinális komponensét mutatja. [S11]

A Co/Cu minták alacsony hőmérsékleten mért magnetotranszport görbéi meglepő vonásokat mutatnak. A görbék jellege lényegében változatlan. A GMR értéke ugyan nő, ahogy a nulla tér körül vett ellenállás értéke a hőmérséklettel csökken, de az SPM jellegű GMR görbék nem válnak kisebb telítő térrel jellemezhető és növekvő FM járulékot mutató görbéké.

Ha egy minta SPM tartományokat tartalmaz, az általános várakozás szerint alacsony hőmérsékleten el lehet érni egy olyan állapotot, amikor az SPM tartomány anizotrópia-energiájánál a termikus gerjesztés energiája alacsonyabb lesz, és a mágnesezés irányának időbeli fluktuációja megszűnik. Az erre jellemző hőmérsékletet blokkolási hőmérsékletnek nevezik. A blokkolási hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten FM jellegű viselkedés várható. A Ni/Cu multirétegek esetén ez valóban tapasztalható is volt [E3]: a hőmérséklet csökkentésével a telítési tér csökkent és az SPM járulék okozta ellenállás-változás a görbék nagyterű szakaszáról eltűnt. Még ha feltételezzük is az SPM tartományok méretének valamilyen eloszlását, ez a blokkolási hőmérséklet egy konkrét értéke helyett szintén egy eloszlást határoz meg, de a hőmérséklet csökkenésével az FM járuléknak nőnie kell.

A Co/Cu multirétegek viselkedése azonban látszólag független volt a hőmérséklettől. A mágneses és magnetotranszport görbékéből az FM és SPM járulékok dekomponálása révén kapott adatokat a 32. ábra mutatja. Ebből jól látható, hogy a kvantitatív kiértékelés szerint sem változik számottevően a minták jellege a hőmérséklet változásának hatására. A mágneses és magnetotranszport görbékéből számolt SPM járulékok eltérése természetes, hiszen míg a mágnesezési görbék a komponensek mágnesezési görbéire nézve additívak, a magnetotranszport járulékok nagymértékben függenek a különböző jellegű mágneses tartományok kölcsönös elhelyezkedésétől és ezekben az elektronszórások valószínűségétől is.

dc_92_16



32. ábra:

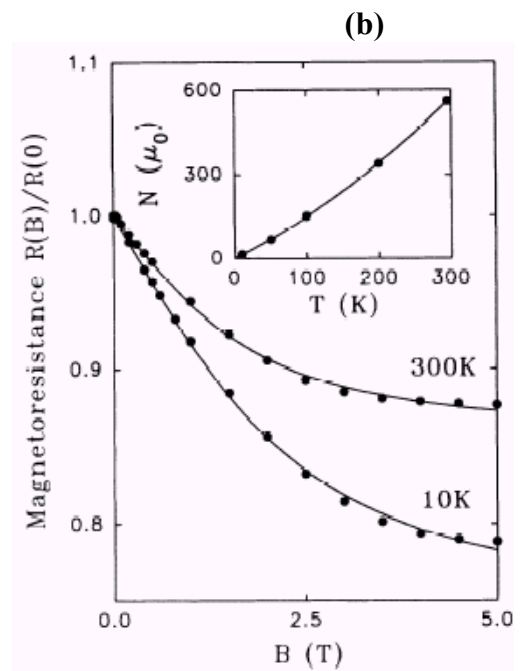
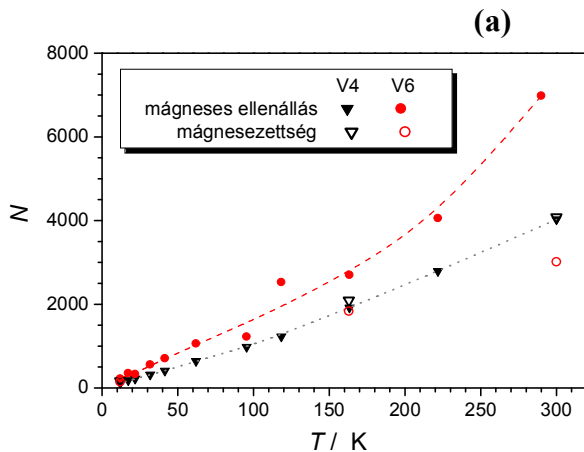
A 31. ábrán bemutatott mérési adatok, valamint néhány mágnesezési görbe kiértékeléséből számított SPM járulékok a hőmérséklet függvényében.

A (8) egyenlet szerint végzett függvényillesztések nemcsak a 32. ábrán bemutatott telítési járulékokat, hanem az SPM tartományok méretét is megadják, amit a 33.(a) ábrán tüntettem fel. Az itt felmerülő ellentmondás nyilvánvaló: a tartományok mérete semmilyen hatás folytán nem csökkenhet a hőmérséklet csökkenésével. Érdekes azonban megemlíteni, hogy a tapasztalt hőmérsékletfüggés nemhogy nem egyedi, de még csak nem is kizárólag elektrokémiai úton előállított minták esetében tapasztalható (lásd a 33.(b) ábrát). Így a jelenség magyarázatát is inkább a mintákkal kapcsolatos tulajdonságban, mintsem az elektrokémiai fémleválasztás valamely specifikus jellemzőjében kell keresnünk.

33. ábra:

(a) A 31. ábrán bemutatott mérési adatok, valamint néhány mágnesezési görbe kiértékeléséből számított SPM tartományméret a hőmérséklet függvényében (a (8) egyenlet szerinti illesztéssel) [S11].

(b) Magnetotranszport görbék és látszólagos SPM tartományméret molekulásugaras epitaxiával készült Co/Cu multirétegre [114].



A megoldást a kölcsönható szuperparamágneses tartományok tulajdonságainak magyarázatára adott modellek adaptációja kínálta. Kechrakos és Trohidou elméleti munkájából [111] tudjuk, hogy a dipól-dipól kölcsönhatás Co(Cu) granuláris rendszerek SPM jellegű Co szemcséi között sokkalta lassúbb telítéshez vezet a külső mágneses tér függvényében, mint ugyanolyan sajátságú Co entitásoknál kölcsönhatásmentes esetben. További eltérés a két esetben, hogy a kölcsönható rendszerek hiszterézist mutatnak, ami kölcsönhatásmentes SPM részecskék esetén nem tapasztalható [112, 113]. Allia és munkatársai mutatták ki [112], hogy a telítéshez tartás a kölcsönható SPM rendszerekben is leírható a Langevin-függvénnyel, ugyanakkor az egyenletbe behelyettesítendő látszólagos részecskeméret a ténylegesnél jóval kisebb. Mindezek miatt az egyetlen hőmérsékleten végrehajtott mágneses vagy magnetotranszport mérések a tartományméret *változását* jelző tendenciákra nézve ugyan irányadóak egy mintasorozaton belül, de a *tartományok pontos méretére* nézve nem. Ugyanakkor a hőmérsékletfüggés mérésével a két eset világosan elkülöníthető.

Az SPM tartományok közötti kölcsönhatás kvantitatív figyelembevételére Allia és munkatársai a következő eljárást dolgozták ki [112]. A Langevin-függvény argumentumában a hőmérséklet helyére $T+T^*$ írandó. Itt nem is annyira a T^* paraméter önmagában, hanem a kT^* szorzat bír jelentéssel: ez a tag jellemzi a dipól-dipól kölcsönhatás által képviselt és a külső mágneses tér ellen ható telítési dezorientációt. A magnetotranszport görbék illesztése során használandó függvényalak tehát:

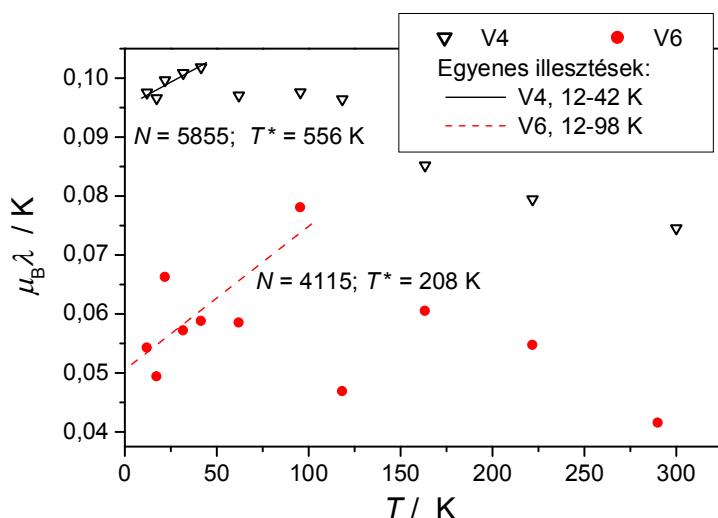
$$MR(H) = MR_{FM} + MR_{SPM} L\left(\frac{N\mu_B H}{k(T+T^*)}\right) = MR_{FM} + MR_{SPM} L\left(\frac{H}{k\lambda}\right) \quad (10)$$

Látható, hogy ha T^* lényegesen nagyobb, mint a magnetotranszport sajátságok mérésekor az aktuális hőmérséklet, akkor a hőmérséklet változása ellenére az $MR(H)$ függvény alakja nem változik. Ugyanakkor ha az SPM tartományok méretét T^* figyelembevétele nélkül becsüljük, az SPM tartományméret látszólag csökken a hőmérséklet csökkenésével. A (10) egyenletben

általunk alkalmazott $\lambda = \frac{T^*}{N\mu_B} + \frac{T}{N\mu_B}$ helyettesítés [S11] viszont lehetővé teszi, hogy N és T^*

csupán a magnetotranszport adatokból, a mágnesezési görbe és a telítési mágnesezettség ismerete nélkül is becsülhető legyen, kiküszöbölve ezzel az Allia által javasolt módszer nehézségeit [112]. A magnetotranszport függvény illesztésekor a λ paramétert alkalmazva, majd λ -t ábrázolva a hőmérséklet függvényében a kapott egyenes szakasz meredekségéből N , majd ennek ismeretében a tengelymetszetből T^* kiszámolható [S11].

A (10) egyenlet felhasználásával végzett illesztések eredménye a 34. ábrán látható. A kapott adatokra csak az alacsony hőmérsékletű szakaszon illeszthető pozitív meredekségű egyenes. Magasabb hőmérsékleten a görbék meredeksége negatív. Az illesztett adatok azonban egyeznek a várakozásokkal annyiban, hogy a kapott tényleges SPM tartomány-méret az adott hőmérsékleti intervallumban kapott és a 33.(a) ábrán bemutatott látszólagos értékekhez képest sokkalta nagyobbak. Ugyancsak egyezik a kölcsönható SPM tartományokat leíró (10) egyenlet jóslatával az, hogy a T^* paraméter lényegesen nagyobb, mint a figyelembe vehető szakaszon a mérési hőmérséklet.



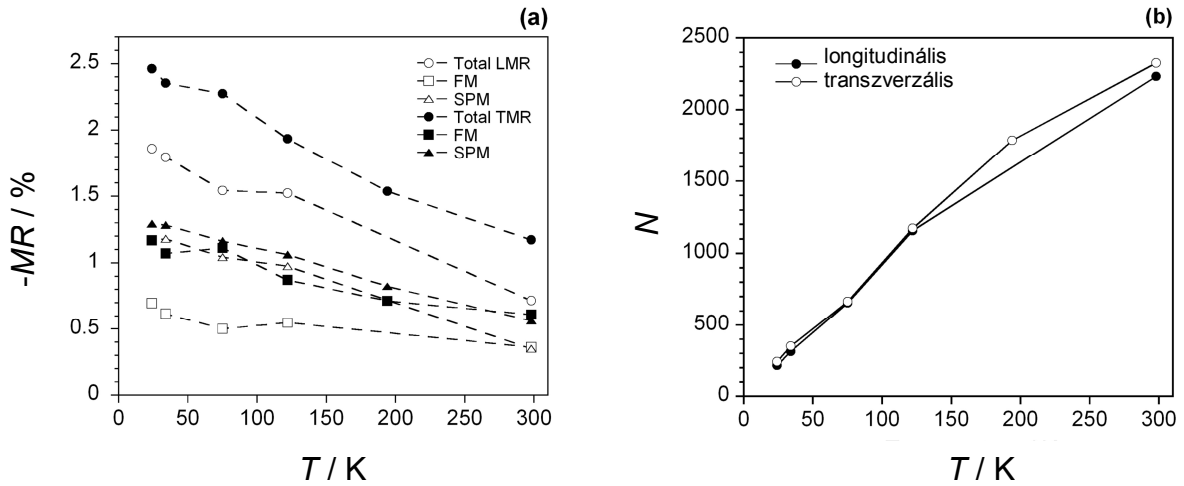
34. ábra:

(a) A 31. ábrán bemutatott mérések kiértékelése a (10) egyenlet illesztésével meghatározott adatokkal.

A kölcsönható SPM rendszerek sajátosságainak való megfelelést, illetve a (10) egyenlet illesztésével való kiértékelés alkalmazhatóságát célszerű volt mást elempárból felépülő multirétegre is kipróbálni. Ehhez a Co/Ag multirétegek voltak kézenfekvők [S17]. Hasonlóság a Co/Cu és Co/Ag rendszerek között, hogy az őket felépítő elempár egyensúlyban lényegében egyáltalán nem elegyedik. Lényeges eltérés azonban, hogy míg a Co/Cu rendszerben a Co metastabil fcc kristályokat képes alkotni és metastabil elegy is létrejön, a Co/Ag elempárnál ilyen metastabil módosulat nem képződik, és az atomi távolságok közötti eltérés is igen nagy (lásd a IV.5. alfejezetben ismertetett adatokat is).

Elektrokémiai leválasztással, az Ag réteg leválasztásának potenciáljára nézve optimalizált körülmények között készült Co(3nm)/Ag(6nm) multiréteges minta mágneses ellenállása szintén SPM jellegű volt [S17]. A mágneses ellenállás a hőmérséklet csökkenésével csak nagyságában változott, jellegében azonban nem, akárcsak a 31. ábrán bemutatott adatok a Co/Cu multirétegekre vonatkozóan. A mérési adatok kiértékelése a (8) egyenlet segítségével a 35. ábrán látható. Ezek az adatok minden tekintetben ugyanazt a tendenciát mutatják, mint a Co/Cu multirétegek alacsony hőmérsékletű mágneses ellenállása. A kölcsönható szuper-

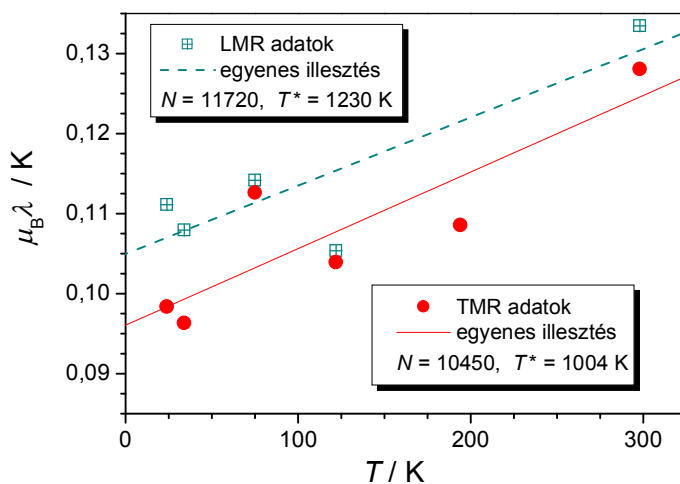
paramágneses tartományok jelenlétét figyelembe vevő modell és az ebből levezetett kiértékelési eljárás a (10) egyenlettel itt is sikerrel alkalmazható volt, ahogy az a 36. ábrán látható.



35. ábra:

Co/Ag multirétegek mágneses ellenállás görbéinek kiértékelése a (8) egyenlet alapján. (a) A teljes mágneses ellenállás, valamint annak FM és SPM komponense; (b) Az SPM tartományok mérete a hőmérséklet függvényében (a (8) egyenlet alapján). [S17]

Érdemes megjegyezni, hogy a Co/Ag rendszerre vonatkozóan a kölcsönható SPM tartományok modellje a teljes vizsgált hőmérséklet-tartományban alkalmazható volt, nemcsak kb. 100 K alatti hőmérsékleten, mint a Co/Cu rendszernél. Ennek feltehetően az az oka, hogy metastabil Co-Ag ötvözet lényegesen kisebb összetételi tartományban képződik, mint metastabil Co-Cu ötvözet. Emiatt az SPM tartományok méreteloszlása, illetve a metastabil ötvözet mágneses sajátságainak változása a hőmérséklettel kisebb, mint Co/Cu multirétegek-nél.



36. ábra:

Co/Ag multirétegek mágneses ellenállás görbéiből számított paraméterek és az SPM tartományokat jellemző adatok a (10) egyenlet alapján meghatározott adatokkal.

Az LMR és TMR komponensekből számított N és T^* értékek rendre jó egyezést mutattak. Több dolog is utal azonban arra, hogy a modell még továbbfejlesztésre szorul.

Ezek között az egyik az, hogy az MR_{SPM} járuléknak a longitudinális és a transzverzális komponensből számolva azonosnak kellene lennie. Az SPM járulék dekomponálását követően az anizotrop mágneses ellenállásnak csak az FM komponensben szabadna jelentkezni, a spinfüggő szórás események szekvenciájáról korábban bemutatott képpel ugyanis ez lenne összhangban. Az MR_{SPM} járulékok azonossága az LMR és TMR komponensekből számolva a Co/Ag multirétegeknél jól teljesült, a Co/Cu multirétegeknél azonban nem, sőt, ez utóbbinál rendre az MR_{SPM} járulék tartalmazta az anizotrop tag nagy részét. Ez az elektronszórásról alkotott képpel nincs összhangban, és jelzi azt, hogy a jelenség értelmezésében további megfontolásoknak is helyük van.

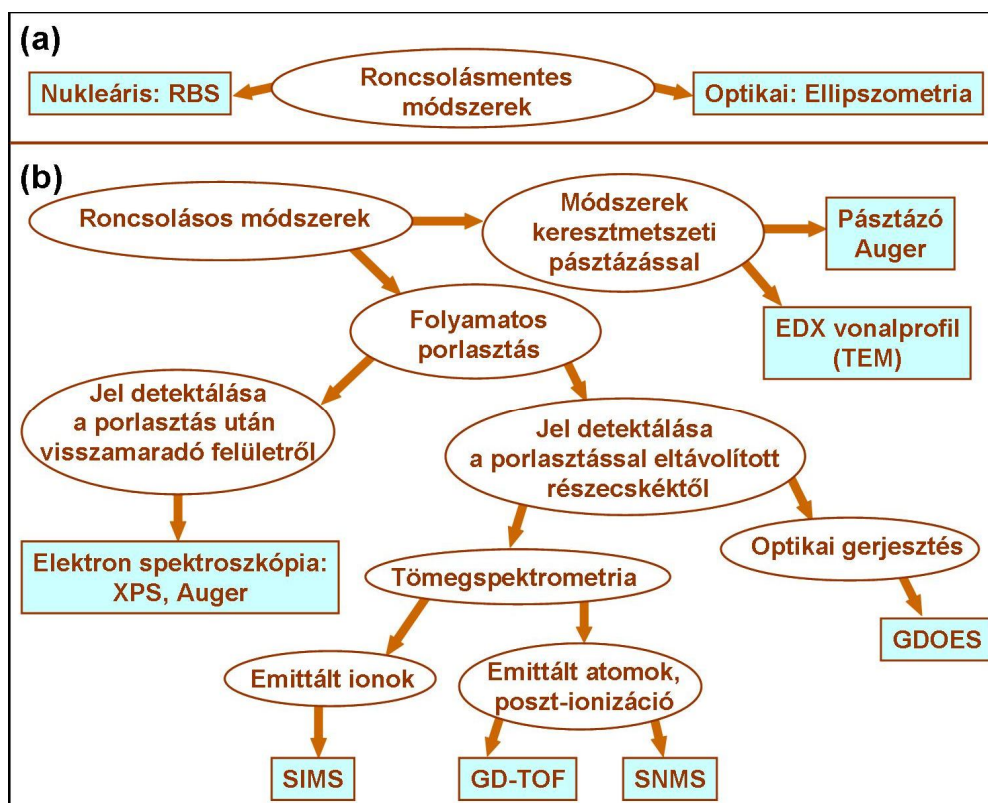
Ugyancsak nehezen érthető, hogy ha az SPM tartományok közötti dipól-dipól kölcsönhatás elegendően nagy a spinfüggő szórás befolyásolásához, akkor látszólag miért nem jön létre a következő spinfüggő szórás eseménysor: „SPM tartomány (1) $\rightarrow$ nemmágneses tartomány $\rightarrow$ SPM tartomány (2)”. Ennek a szórás eseménysornak ugyanis a Langevin-függvény négyzetével arányos mágneses ellenállás járulékot kellene adnia [115]. Ilyen tag azonban sohasem jelentkezett az elektrokémiai leválasztással létrehozott multirétegeken mért függvényekben.

V. ELEKTROKÉMIAI ÚTON LEVÁLASZTOTT MULTIRÉTEGEK KOMPONENS-ELOSZLÁSA

Modulált összetételű anyagok előállításakor általános igény, hogy az előállítási paraméterben (jelen esetben az áram vagy az elektródpotenciál értékében) alkalmazott moduláció eredményeként létrejövő összetételi változásokat követni lehessen. Az elektrokémiai leválasztással készült multirétegekben kialakuló rétegszerkezetet transzmissziós elektronmikroszkóppal sok kutatócsoport vizsgálta, a periodicitás ellenőrzése röntgendiffrakciós eljárással pedig kifejezetten rutineljárásnak nevezhető. A röntgendiffrakciós vizsgálat azonban az atomi távolságokat, nem pedig az összetételt képezi le. A transzmissziós elektronmikroszkópi mintakészítés viszont nem alkalmazható teljes mintasorozatok vizsgálatára, lévén az eljárás időigényes, magasfokú technikát kíván meg és igen költséges is, mindamelllett a vizsgált anyagnak csak igen kis részletéről ad információt. A fentiek miatt kívánatos volt, hogy az elektrokémiai leválasztással kapott multirétegeket olyan egyéb eljárással is megvizsgáljuk, amely a minta nagyobb részletéről ad összetételi információt a mintavétel helyének függvényében, még ha az alternatív módszer felbontása nem is éri el a transzmissziós elektronmikroszkópét. Célszerű volt olyan eljárást választani, amely a multiréteges minta hordozójának normálisa irányában képezi le az összetételt.

A fenti kívánalmaknak a mélységprofil-analitikai eljárások széles köre felel meg. Az ilyen eljárások csoportosítását a 37. ábra mutatja be. Az ábrán bemutatott módszerek térbeli felbontását és a komponensek koncentrációjára való érzékenységet az [S24] közleményben mutattam be, kiegészítve azokkal a módszerekkel is, ahol mélységi kémiai analízist nem adott elemre, hanem másfajta összetevőre (pl. adott fázisra) érzékeny módszerrel közvetve hajtják végre (pl. Röntgen-reflexió). Itt csak az általam alkalmazott módszer, a szekunder semleges tömegspektrometria (SNMS) előnyeit emelem ki.

1. Az SNMS módszerben a minta felületének porlasztása viszonylag kis energiájú részecskékkel történik. Míg az ionimplantáció során jellemzően 8 keV – 20 MeV energiájú részecskékkel bombázzák a kezelt felületet a bombázó atom bejuttatásához, az elektron-spektrométereket pedig 2–10 keV energiájú ionágyúkkal szerelik fel a felületek porlasztásához, addig az általunk alkalmazott bombázási energia mindössze 350 eV volt. Ennek megfelelően a mintánk felületi durvaságához és ennek a porlasztás során bekövetkező változásához képest a porlasztás okozta atomi szintű keveredés, illetve az ebből fakadó mérési műtermék elhanyagolható.



37. ábra:

Mélységprofil-analitikai módszerek egy lehetséges csoportosítása a mért jel eredete szerint.

(a) Roncsolásmentes módszerek; (b) Roncsolásos módszerek.

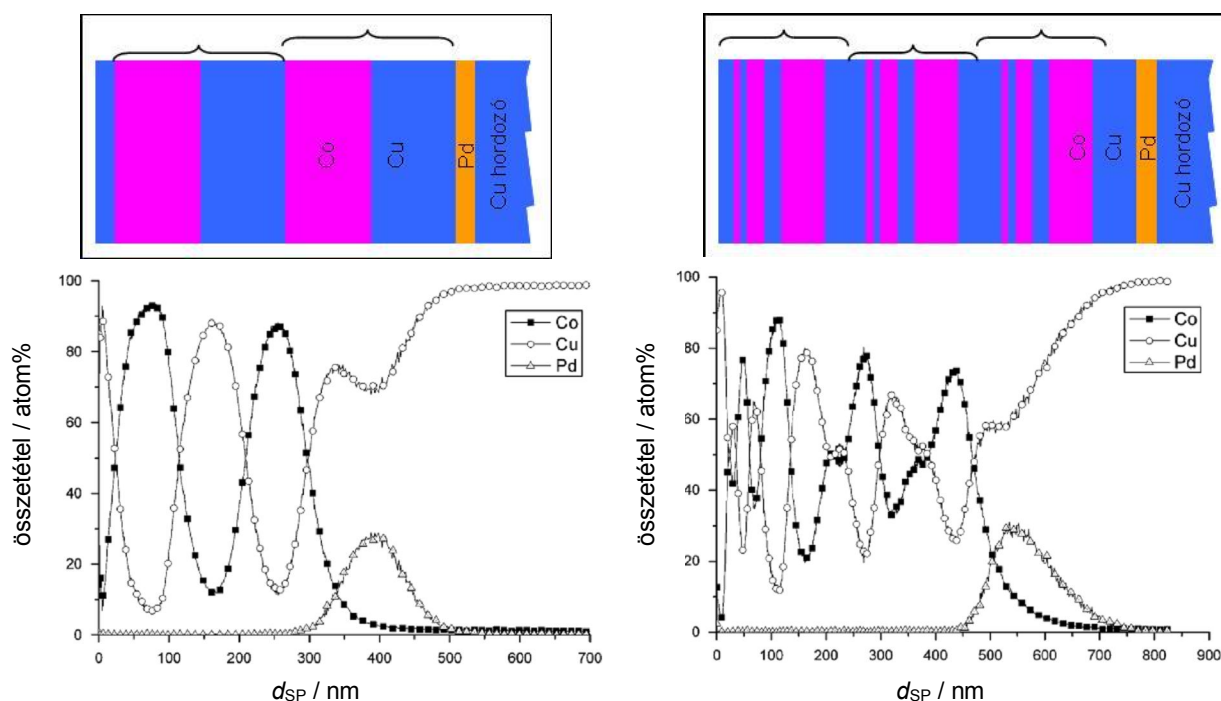
2. A minta felületének porlasztása során távozó részecskék túlnyomó része semleges, és csak kb. 1 %-ot tesznek ki a töltött részecskék a minta felületén végbemenő ionizáció miatt. Ezen közvetlen ionizáció valószínűsége viszont igen erősen függ a felület összetételétől. Az SNMS módszer alkalmazásakor a porlasztáshoz is alkalmazott plazmában másodlagos ionizáció történik. E lépéssel az analízis számára elérhetővé válnak a semleges formában kilépő részecskék is. Megfelelő ionizációs hányaddal a mérhető összetétel a minta összetételével megegyezik. Mivel az ionizációs valószínűség a minta összetételétől nem függ, hanem csupán a kémiai elem minőségének és a plazma körülményeknek a függvénye, az analízis lényegében mátrixhatás mentes. Ezzel kvantitatív analízis érhető el.

3. A minta egyes rétegeit alkotó komponensek vagy ötvözetek porlasztási sebességét megmérve az adott plazma mellett a porlasztási idő egyszerű számítási eljárással átszámítható a porlasztási mélységre. A 2. pontban összefoglalt előnyökkel együtt így az SNMS módszer alkalmazása lehetővé teszi, hogy a mélységprofil-analitikában leginkább elterjedt jelintenzitás vs. porlasztási idő függvényt valódi móltört vs. porlasztási mélység függvénné alakítsuk.

4. Az alkalmazott detektálási mód, a tömegspektrometria kellően érzékeny eljárás ahhoz, hogy egyazon porlasztás során a főkomponens- és nyomanalízist is el lehessen végezni.

V.1. KÉTKOMPONENSŰ MULTIRÉTEGEK MÉLYSÉGPROFIL-ANALITIKAI VIZSGÁLATA

Az SNMS módszer alkalmazását viszonylag nagy rétegvastagságokkal rendelkező és kevés ismétlődési periódust tartalmazó mintákon kezdtük [S15], annak érdekében, hogy a rétegek feloldásával kapcsolatos korlátokat fel lehessen ismerni. Az első vizsgálatok során a hordozó hengerelt Cu fólia volt, amelyre elektrokémiai leválasztással 30 nm vastagságú Pd réteget vittem fel. A Pd marker réteg arra szolgált, hogy a leválasztás során létrehozott Cu-tartalmú multiréteg mintát és a hordozót megfelelően el lehessen különíteni. Az analízis során a porlasztás attól a felülettől indul ki, ahol az elektrokémiai leválasztás véget ér, és a hordozót érjük el a porlasztás során a legkésőbb. A kapott eredményeket a 38. ábra mutatja.



38. ábra:

Hengerelt Cu fóliára 30 nm-es Pd marker réteg felvitelét követően elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multirétegek SNMS analízisének eredménye. A minták szerkezete:

(a) Cu//Pd(30nm)//Cu(100nm)/Co(100nm)/Cu(100nm)/Co(100nm)/Cu(20nm)

(b) Cu//Pd(30nm)//

Cu(20nm)/{Cu(45nm)/Co(65nm)/Cu(25nm)/Co(25nm)/Cu(10nm)/Co(10nm)/Cu(20nm)}X3

A minták feletti diagramok a rétegvastagságok arányait, valamint a kapcsos zárójelekkel a réteghatárok és a periódushatárok viszonyát jelzik. [S15]

A 38. ábrán bemutatott minták névleges szerkezetét az egyes rétegek leválasztásakor alkalmazott impulzus paramétereiből és a Faraday-törvényből számítottam, míg a mélységprofil függvények x tengelyének skálázásához az adott plazmakörülmények között kísérletileg mért porlasztási sebességet kell alapul venni. A 38(a) ábrán bemutatott minta

esetén a porlasztás elején elért 4 réteg (összesen 320 nm vastagsággal) jól elkülönül a mélységprofil függvényen. A móltörtek szélsőértékei 1-nél kisebbek, illetve 0-nál nagyobbak, jelezve ezzel a porlasztás és/vagy a leválasztás során kialakuló összemosódást. A rétegek leválasztásakor keveredés ugyan nem történik, mert ezt a leválasztási körülmények pontos szabályozása kizárja, de a rétegvastagságok helyileg ingadozhatnak. Másként megfogalmazva: az elektrokémiai leválasztás során az átlagos rétegvastagságot tudjuk pontosan szabályozni, de a laterális egyenletességet nem. Ez a határrétegek részleges elmosódásához vezet a porlasztásos módszerrel mért mélységprofil-függvényeken. Ha viszont a leválasztás nem eredményez tökéletesen planáris végső felületet, akkor a porlasztás során a felület alakjának változása sem jósolható meg, és a porlasztási front nem a réteghatárokat követő módon fogja eltávolítani az egyes rétegek anyagát. Ez ugyancsak a mélységprofil-függvény elmosódásához vezet. A 38(a) ábrán bemutatott minta első 4 rétegének vastagságát a Co és Cu móltört vs. mélység függvényeinek félépcső-pozíciójából becsülve a nominális értékeknek 2-3%-on belül megfelelő vastagságokat kapunk.

A fenti minta hordozóhoz legközelebbi Cu rétege azonban már nem rajzolódik ki a megelőző rétegekhez hasonlóan, és a Pd marker sem önálló réteggént jelenik meg a mélységprofilban. A Pd móltörtjének maximuma 0,3 körüli érték, míg a Pd jel félértékszélessége 100 nm. Az elmosódás ellenére a teljes Pd rétegvastagság – amely itt jó közelítéssel a félértékszélesség és a csúcsmagasság szorzata – pontosan egyezik a leválasztási adatokból számolt nominális értékkel.

A viszonylag egyszerű szerkezetű, két Co(100nm)/Cu(100nm) rétegpárt tartalmazó mintát követően kísérletet tettünk bonyolultabb rétegszerkezetű és kisebb rétegvastagságokkal rendelkező minták elemzésére is. A 10, 25 és 65 nm vastagságú Co és Cu rétegeket váltakozva tartalmazó multiréteg minta mélységprofil-analízisének eredményét a 38.(b) ábra mutatja.

A porlasztás kezdetén a 20 nm vastagságú Cu fedőréteg világosan észlelhető a mélységprofil függvényen. Az ezt követő, egyenként 10 nm vastagságú Co és Cu rétegeket tartalmazó rétegpárt azonban csupán egy kis koncentráció-változás jelzi a Co és Cu jelben. E rétegek vastagsága a mélységprofil függvényből nem állapítható meg. Azt ezt követő 25 nm, majd 65 nm vastagságú Co és Cu rétegek vastagsága a mélységprofil mérésből hitelesen megállapítható, noha a móltörtekben tapasztalt változás annál kisebb, minél kisebb az egyes rétegek vastagsága. A minta felületétől távolabb elhelyezkedő 10 és 25 nm-es rétegek már nem különíthetők el a mért mélységprofil adatokban, csupán a 65 nm-es rétegek jelenléte detektálható. A Cu hordozóra elsőként felvitt Pd marker réteg elmosódása lényegében

megegyezik a másik Co-Cu mintán tapasztalt értékkel, noha itt a Pd réteg távolsága a minta felületétől mintegy 25%-kal nagyobb volt.

A Pd marker réteg tömörségét és egyenletes vastagságát megegyező porlasztási körülmények között SNMS módszerrel ugyancsak megvizsgáltuk. Ha a Cu hordozón csak Pd réteg volt, akkor a mélységprofil adatok éles határfelületet és egyenletes Pd rétegvastagságot mutattak. Ez a kontrollvizsgálat megerősíti azt, hogy a nagy porlasztási mélységben fekvő Pd réteg elmosódott jellege kizárólag a nagy porlasztási mélység következménye volt. E minták vizsgálata előrevetítette annak a problémának a vizsgálatát, hogy miként lehet a rétegek látszólagos kiszélesedését (elmosódását) a mélységprofil függvényeken kvantitatív módon is becsülni. A kérdés megválaszolására az V.4. fejezetben kerül sor.

V.2. HÁROMKOMPONENSŰ MULTIRÉTEGEK ÖSSZETÉTELI ÉS MÉLYSÉGPROFIL-ANALITIKAI VIZSGÁLATA

A mágneses/nemmágneses multirétegek kutatásában kiemelt szerepe volt a Ni-Co/Cu multirétegeknek. A mágneses elemek ötvözése egyesíti a két mágneses fém részvételével kialakítható multirétegek kedvező tulajdonságait, így a Co tartalmú multirétegek nagy mágneses ellenállása a Ni tartalmú multirétegek kis telítési terével párosul. Az elektrokémiai úton előállított minták között is érvényesül a Ni-Co/Cu multirétegek nagy súlya a szakirodalomban (az összes GMR-t mutató multiréteg filmről szóló cikkek 19 %-a egyedül erről az anyagsoportról szól). Az elektrokémiai előállítás során előnyös, hogy a Ni-Co rétegek oldódása a Ni tartalom miatt a tiszta Co rétegekénél jóval gátoltabb, így a nemmágneses réteg leválasztásának körülményeire az előállítási eljárás kevésbé érzékeny.

A szakirodalom tanúsága szerint a kutatók döntő része a mágneses/nemmágneses multirétegek előállításakor a következő protokoll szerint dolgozik: 1, A fürdőkomponensek koncentrációi, a leválasztási hőmérséklet és a cellageometria rögzítése; 2, Az egyes rétegek leválasztási körülményeinek optimalizálása; 3. Mintakészítések állandó mágneses rétegvastagsággal és változó nemmágneses rétegvastagsággal; 4, Fizikai vizsgálatok. A fenti protokoll megfelel a szilárdtestkutatás azon szempontjának, hogy a fizikai tulajdonságok szempontjából igazán érdekes jelenség a GMR függése a nemmágneses réteg vastagságától. Ha a multiréteget egyetlen mágneses és ugyancsak egyetlen nemmágneses fém alkotja, akkor a mágneses réteg összetételében nem is várhatunk változást a vastagság függvényében.

Az elektrokémiai jelenségkör alaposabb megismerése érdekében munkám során a fenti protokolltól igyekeztem eltérni. Nevezetesen, indokoltnak láttam megvizsgálni azt a

kérdést, hogy a mágneses réteg összetétele több mágneses komponens esetén miként függ a leválasztás körülményeitől. A vizsgálat tárgyául választott három változó a következő volt:

A, A mágneses fémek ionjainak aránya a fürdőben állandó összkoncentráció mellett;

B, A mágneses réteg leválasztásakor alkalmazott áramsűrűség; illetve

C, A mágneses réteg vastagsága.

A kapott adatok szemléletes ábrázolásához a következő változókat használtam [S12]:

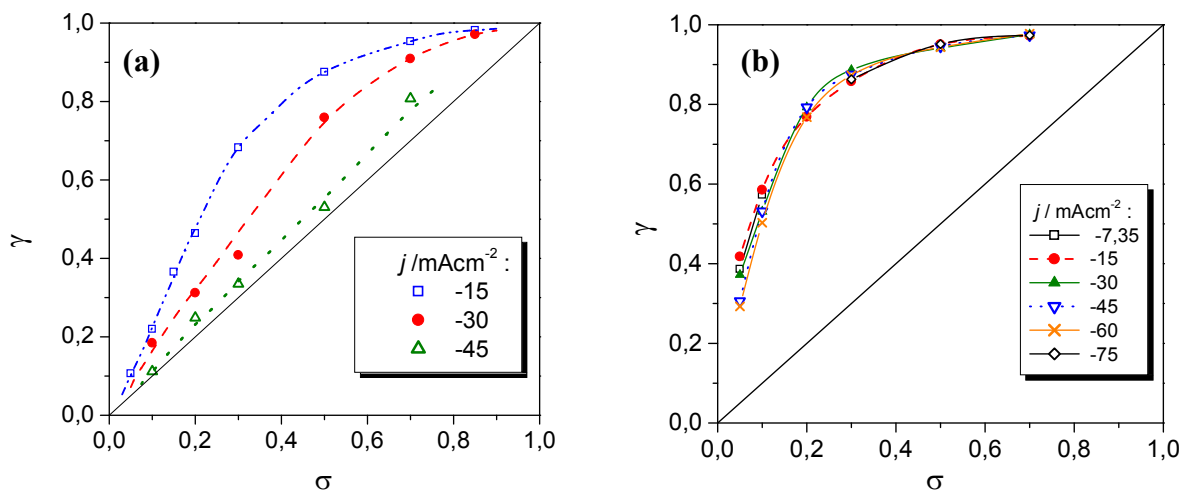
$$\sigma = \frac{c(\text{Co}^{2+})}{c(\text{Co}^{2+}) + c(\text{Ni}^{2+})} \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{y(\text{Co}^{2+})}{y(\text{Co}^{2+}) + y(\text{Ni}^{2+})} \quad (12)$$

ahol c az oldat fémion-koncentrációit, y pedig a levált anyagban a móltörtet jelenti. Míg a σ mennyiség használata az elektrokémiai ötvözet-leválasztás szakirodalmában megszokott, addig a γ mennyiség helyett tömbi ötvözet leválasztásakor a móltörtet használják. A multiréteg leválasztás elemzéséhez azért volt szükség a γ mennyiségre, hogy a nemmágneses rétegtől (és kényszerű módon a mágneses réteg nemmágneses komponensétől is) függetlenül lehessen jellemezni a mágneses fémek leválásának arányait.

A 39. ábra az alkalmazott fürdőből egyenárammal nyert tömbi fémötvözet, illetve impulzusos leválasztással kapott multiréteg mágneses összetevőinek arányát tünteti fel a mágneses fém vagy mágneses réteg leválasztásához használt áramsűrűség függvényében. Az egyenárammal előállított minták összetételi diagramja az anomális együttleválásra jellemző [26]. Az anomális együttleválás során a negatívabb standardpotenciálú fémion/fém rendszer mutat nagy leválási preferenciát, és a levált fémekben ez a komponens minden összetételnél nagyobb valószínűséggel van jelen, mint amit az oldatbeli ionarányok tükröznek. Ezért az összetételi diagram adott áramsűrűséghez tartozó adatsorai minden esetben az ún. referencia-vonal ($\gamma = \sigma$) felett húzódnak.

Az áramsűrűség növelésének hatására a leválás mindkét komponensre nézve transzportkontrollálttá válik, ezért a levált fémekben a komponensek aránya nagyjából a reakcióban részt vevő ionokra vonatkozó Dc szorzat arányának felel meg (jellemzően még akkor is, ha nem kizárólag a diffúzió az egyetlen anyagszállítási mód). Mivel esetünkben a $D(\text{Co}^{2+}) \approx D(\text{Ni}^{2+})$ viszony fennáll (azonos töltésű, azonos koordinációs számú akvakomplexet képző és közel azonos moláris tömegű ionokról lévén szó), nagy áramsűrűség mellett a levált fém összetétele a referenciavonalhoz tart.



39. ábra:

Elektrokémiai leválasztással létrehozott anyagok összetétele a mágneses fémek ionjainak oldatbeli arányának és az áramsűrűségnek a függvényében.

(a) Egyenáramú leválasztással készült minták

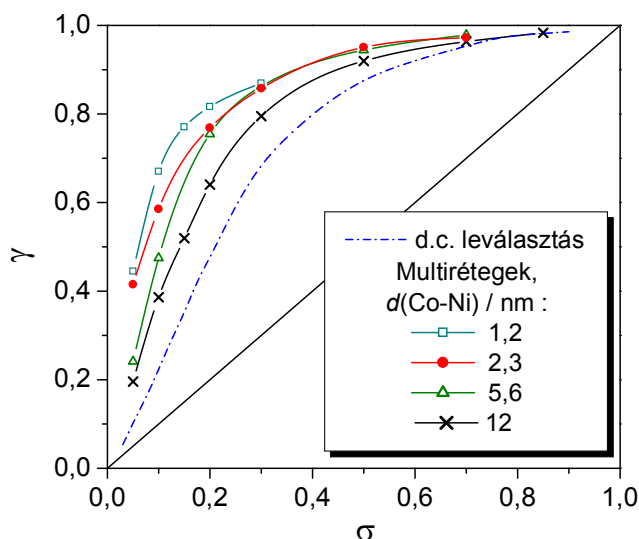
(b) Impulzusos leválasztással, G/P módszerrel készült minták.

A leválasztási körülmények mindkét esetben: Az elektrolitoldat összetétele: $c(\text{Ni}^{2+}) + c(\text{Co}^{2+}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{HSO}_3\text{NH}_2) = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH}=3,25$. A rézréteg adatai a (b) ábrához: $d(\text{Cu}) = 1,1 \text{ nm}$; $E(\text{Cu}) = -585 \text{ mV vs. SCE}$. Az ábrákon látható vonalak minden esetben trendvonalak. [S12]

A 39. ábra diagramjainak összehasonlítása világosan jelzi, hogy az egyenáramú leválasztással kapott minták átlagos összetételét nem lehet alapul venni a multirétegek mágneses rétegei összetételének becslésekor. A multirétegek esetében a mágneses réteg a preferáltan leváló fémre (Co) nézve dúsabb, és nem tapasztaljuk az összetételnek az áramsűrűségtől való erős függését. Az egyenárammal és impulzusosan leválasztott anyagok mágneses komponenseinek arányában mutatkozó eltérést az eltérő anyagszállítási viszonyokkal magyarázhatjuk. Egyenáramú leválasztáskor a két leváló fém ionjaira vonatkozó koncentrációprofil az elektrolitban beáll egy stacionárius értékre, és a preferáltan leváló fémionra nézve a katód környékén az elektrolit részben kimerül. Ez korlátozza a leválási preferencia érvényesülését. Impulzusos leválasztáskor az impulzus kezdetén a katód környezetében az ionkoncentrációk nagyjából megegyeznek az oldat átlagos koncentrációival, így a leválási preferencia érvényesülésének az anyagszállítás alig szab gátat. Emiatt a preferáltan leváló fém móltörtje a levált fémbe impulzusos leválasztáskor mindig nagyobb, mint egyenáramú leválasztáskor (azonos áramsűrűség alkalmazásakor).

Az anyagszállítás mint a leválás egyik sebesség-meghatározó tényezője akkor tanulmányozható, ha változtatjuk a multiréteg leválasztás során a mágneses réteg vastagságát. Az erre az esetre vonatkozó kísérleti adatokat a 40. ábrán mutatom be. Az anyagszállítás szerepe

általában természetesen a hidrodinamikai viszonyok változtatásával is befolyásolható és tanulmányozható, multirétegek esetén azonban ekkor a nemmágneses komponens leválási sebessége is lényegesen változna, így a különféle hatások nehezen volnának egymástól szétválaszthatók.



40. ábra:

G/P módszerrel leválasztott Ni-Co/Cu multirétegek mágneses rétegének összetétele a mágneses fémek ionjainak oldatbeli arányának és a mágneses réteg vastagságának függvényében. A mágneses réteg leválasztásakor használt áram-sűrűség: $j(\text{Ni-Co}) = -15 \text{ mAcm}^{-2}$, a többi adat megegyezik az 39. ábrán bemutatott minták adataival.

[S12]

A 40. ábra adatai azt mutatják, hogy minden egyéb paraméter állandóan tartása mellett a mágneses rétegben a kobalt móltörtje annál kisebb, minél vastagabb a mágneses réteg. Joggal feltételezhetjük, hogy a mágneses réteg első atomi rétegeinek leválása egyformán zajlik, függetlenül a később leválasztandó réteg vastagságától. Az összetétel vastagságfüggése emiatt azt jelzi, hogy a mágneses rétegben a leválasztás irányában a mágneses komponensekre nézve koncentráció-gradiensnek kell kialakulnia.

A mágneses komponensek rétegnövekedés irányában vett koncentráció-gradiensének kialakulása kvalitatív módon igen egyszerűen magyarázható. A preferáltan leváló Co ionjaira nézve a katód környezete viszonylag gyorsan kimerül, és a Co^{2+} ionok koncentráció-gradiense hamar csökkenni kezd. Mivel a mágneses réteg leválasztása során a kontrollált paraméter az áram, a teljes áram fenntartása a Co^{2+} ionok redukciójának csökkenő sebessége mellett csak a Ni leválásának gyorsulásával tartható fenn. A mágneses Ni-Co rétegben kialakuló koncentráció-gradiens tehát a leválási preferencia és az anyagtranszport korlátozott sebességének együttes hatásaként jön létre. Meglepő, de a jelenségre a Ni-Co/Cu multirétegek elektrokémiai leválasztása kapcsán még azok sem adtak magyarázatot, akik egyébként észlelték az összetétel függését a Ni-Co réteg vastagságától [22]. Hasonló jelenségre a vascsoport fémekből álló ötvözetek leválasztásakor sem derült fény korábban, lévén az összetételi elemzések és a kinetikai számítások egyaránt az átmeneti zónánál lényegesen vastagabb teljes mintavastagságokra, illetve állandósult állapotban történő leválásra vonatkoztak [116-120].

Az átlagos összetétel meghatározásával nyert adatok elemzéséhez figyelembe kell venni, hogy a helyi összetétel és az átlagos összetétel egymással integrális-differenciális viszonyban vannak. Ha feltételezzük, hogy a leválási határfok a mágneses réteg leválasztása folyamán nem változik, és a Cu leválási sebessége a G impulzus során szintén állandó, akkor ezt a kapcsolatot a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$\overline{\gamma(d)} = \frac{1}{d} \int_0^d \gamma(l) dl, \quad (13)$$

ahol l a távolság az adott mágneses rétegben az előzőleg leválasztott Cu rétegtől a növekedési irányban nézve, $\gamma(l)$ a helyi összetétel a réteghatártól mért l távolságban, $\overline{\gamma(d)}$ pedig a d vastagságú réteg átlagos összetétele. Ahhoz, hogy az integrálás elvégezhető legyen, célszerű analitikusan könnyen kezelhető függvénykapcsolatot keresni d és $\overline{\gamma(d)}$ között. Co és Ni anomális együttleválására vonatkozóan a szakirodalomban fellelhető kinetikai modellek igen sokváltozósak, és a kinetikai sémákra vonatkozó egyenletrendszerek analitikus megoldása nem ismert. A felírt egyenletrendszerek megoldását rendre digitális szimulációkkal szokták közelíteni [116,118,120], de a megoldásokat eddig eleve csak állandósult állapotra adták meg. A sokváltozós kinetikai modellek figyelembevétele helyett az összetételi változó helyfüggését a tapasztalatokat jól leíró és egyszerűen integrálható függvénnyel közelítettem [S13]:

$$\gamma(l) = \gamma^* + \Delta\gamma \exp(-kl), \quad (14)$$

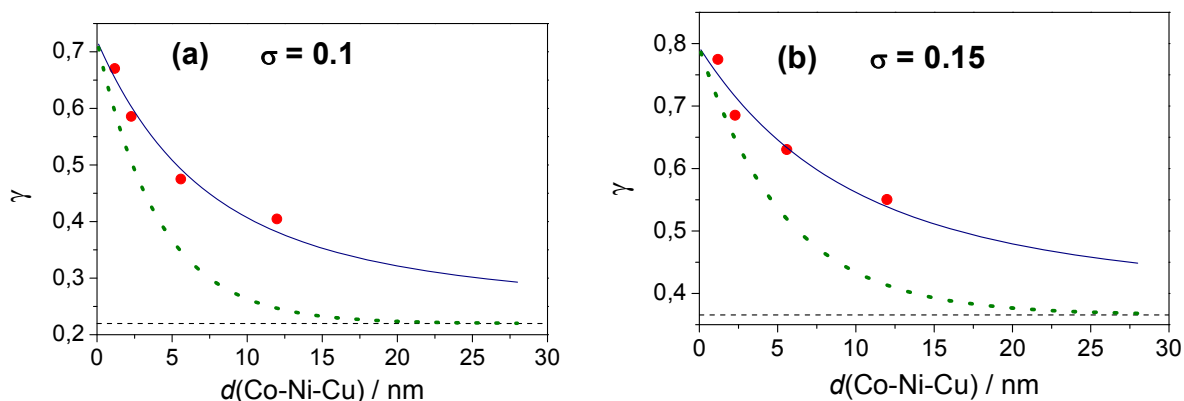
ahol γ^* az összetételi változó az adott réteg leválasztásának kezdetekor ($l \rightarrow 0$ határesetben), $\Delta\gamma$ az összetételi változó változása a rétegleválasztás kezdetétől az állandósult állapotig, k pedig az összetételi változás hely szerinti függését jellemző lecsengési állandó, amely természetesen függhet az oldat összetételétől és a teljes áramsűrűségtől is. A fenti közelítéssel a (13) integrál analitikus formában kifejezhető:

$$\overline{\gamma(d)} = \gamma^* + \frac{\Delta\gamma}{kd} [1 - \exp(-kd)], \quad (15)$$

ezáltal a kapott $\overline{\gamma(d)}$ függvény segítségével a (15) függvény illesztése útján a helyi összetétel is kiszámolható.

A (14) függvénnyel való közelítés helyénvaló mivoltának ellenőrzésére és a (15) integrál szolgáltatja eredményre vonatkozóan a 41. ábra mutat be két példát (az S13 közleményben az összes oldatösszetételre való illeszkedést közöltük). Az ábráról leolvasható,

hogy a (13) összefüggésben alkalmazott exponenciális közelítés az adatok mérési pontosságának erejéig jó közelítést jelent. A kapott bruttó összetételi adatokból a helyi összetételt kiszámítva azt láthatjuk, hogy az adott mintáknál a mágneses fémek arányának változása várhatóan a réteg első 25 nm vastag szakaszára korlátozódik.



41. ábra:

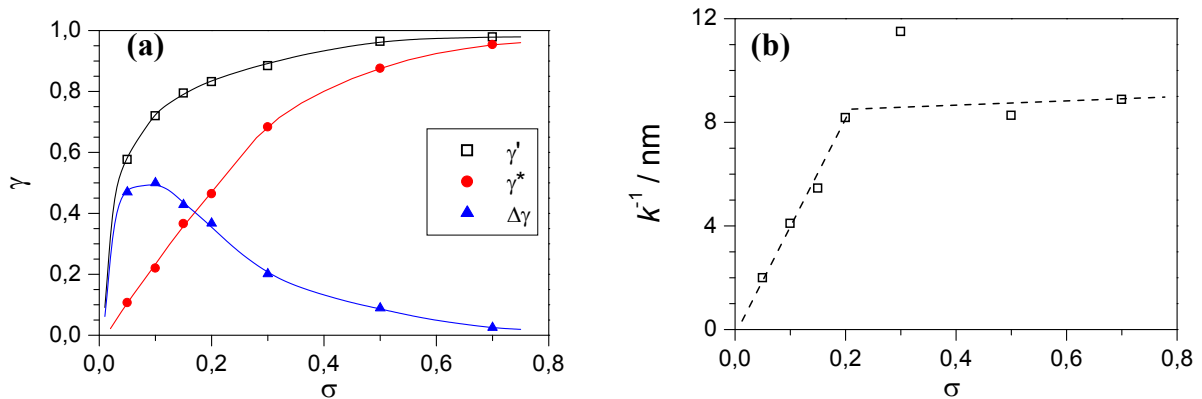
Elektrokémiai leválasztással létrehozott, változó vastagságú mágneses réteget tartalmazó Ni-Co/Cu multirétegek összetételének függése a mágneses réteg vastagságától két oldatösszetétel esetén. A folytonos vonalak a (15) függvény legjobb illeszkedését mutatják. Az x tengellyel párhuzamos egyenes az állandósult összetételnek, a pontozott vonal a (15) és (14) egyenletekből számolt helyi összetételnek felelnek meg.

Az elektrolit oldat összetétele és a többi leválasztási paraméter megegyezik a 39. ábránál megadottakkal. [S12]

A mágneses fémek móltörtjeinek arányát a mágneses rétegben ugyancsak célszerű volt kísérleti úton is ellenőrizni. Ennek érdekében azonos elektrolitoldat felhasználásával a mágneses ellenállás vizsgálatára szánt mintákénál jóval nagyobb rétegvastagságú anyagokat választottam le, hogy SNMS módszerrel a mélységprofil-analízis elvégezhető legyen. A mélységi komponens-eloszlás vizsgálatához célszerű volt olyan oldatösszetételt választani, amely mellett a mágneses fémek arányaiban bekövetkező változás a kiindulási zónától az állandósult állapotig a lehető legnagyobb, továbbá a lecsengési távolság is viszonylag nagy. Ilyen feltételek mellett várható ugyanis, hogy a mágneses fémek arányaiban bekövetkező változást kellő érzékenységgel ki tudjuk mutatni. A megfelelő oldatösszetétel kiválasztásához a változó Co:Ni arányú oldatokból leválasztott mintákra megállapítottam a $\Delta\gamma$ és k^{-1} értékeket, és ezeket ábrázoltam az oldatbeli komponens-arányokat jellemző σ paraméter függvényében. A kapott összefüggéseket a 42. ábra mutatja be.

A levált mágneses rétegben a kiindulási és állandósult állapotok között kialakuló maximális változást ($\Delta\gamma > 0,4$) a $0,03 < \sigma < 0,17$ tartományban látjuk. Az a karakterisztikus távolság, amely a koncentráció-változást jellemzi, a $\sigma = 0,2$ érték körül éri el a maximumát. Ezek alapján a mélységprofil-analízishez $\sigma = 0,15$ összetételi változóval jellemzett oldatból

leválasztott mintákat választottam. Két azonos rétegszerkezetű, de eltérő áramsűrűséggel készült minta SNMS vizsgálatának eredményét a 43. ábra mutatja be.



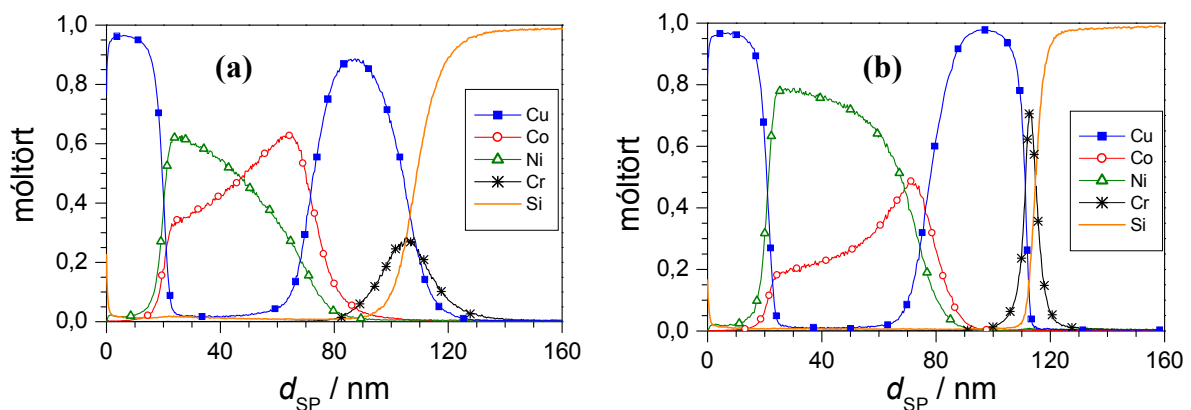
42. ábra:

A mágneses Ni-Co réteg összetételének változására jellemző paraméterek.

(a) A Co/(Ni+Co) arány változása az összetétel függvényében. $\gamma' = \gamma^* + \Delta\gamma$: a tömbi (állandósult) összetétel; a többi változó definíciója megfelel a (14) egyenletnek.

(b) A mágneses fémek arányának hely szerinti változását jellemző lecsengési paraméter reciproka az összetétel függvényében.

Az elektrolit oldat összetétele és a többi leválasztási paraméter megegyezik a 39. ábránál megadottakkal. A számolás alapjául szolgáló adatok részben a 40. ábrán láthatók. [S13]



43. ábra:

SNMS mélységprofil függvények a Ni-Co réteg különböző áramsűrűség értékei mellett a következő mintaszerkezetre: Si/Cr(5nm)/Cu(10nm)//Cu(20nm)/Co-Ni-Cu(50nm)/Cu(20nm).

(a) $j = -15 \text{ mAcm}^{-2}$; (b) $j = -45 \text{ mAcm}^{-2}$.

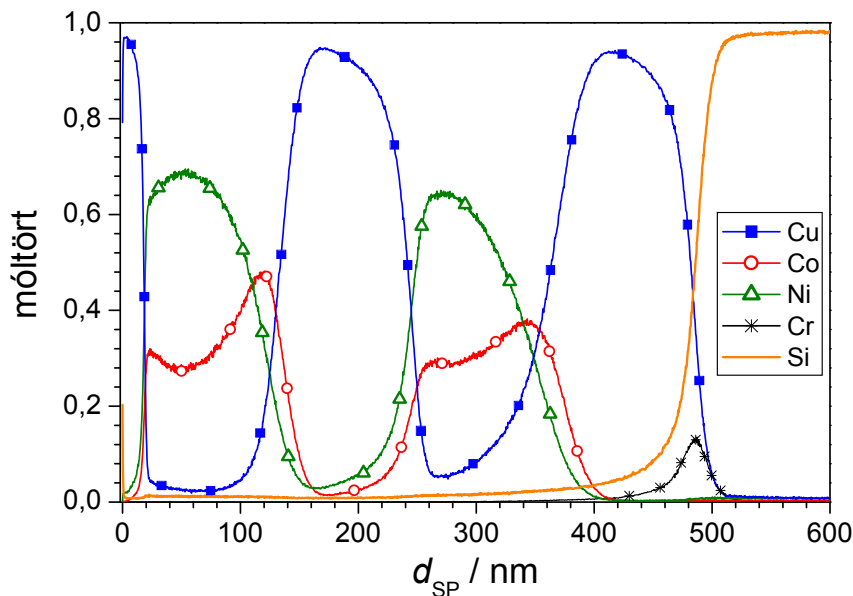
(Az egyes görbék mentén jelölt pontok itt és a további mélységprofil ábrákon a görbék könnyebb elkülönítését szolgálják a fekete-fehér nyomtatásban. A kísérlet során mért adatok gyakorisága rendre kb. 1,2 nm/méréspontra.)

A leválasztás egyéb körülményei megegyeznek a 39. ábránál megadottakkal. [S13, S15]

A 43. ábrán bemutatott kísérleti adatok alapján kijelenthető, hogy a minták rétegszerkezete SNMS módszerrel jól vizsgálható. A hordozóhoz közeli rétegek a minták felületétől mintegy 100 nm mélységben még jó feloldással elemezhetők. A Si hordozóra porlasztással elsőként felvitt Cr réteg félértékszerűsége az SNMS mélységprofilban változó

volt, és vélhetően az elektrokémiai úton leválasztott rétegek egyenletességétől és hiba-mentességétől függött elsősorban. (Azonos Si hordozó segítségével leválasztott minták vagy azonos minták szomszédos területeinek elemzése esetén is sokszor eltérő kiszélesedés adódott.) A kis felületi érdességű Si hordozó alkalmazása a hengerelt Cu hordozó helyett egyértelműen előnyösnek bizonyult a jobb mélységi feloldás miatt.

A 43. ábra kísérleti mélységprofil adatai egyértelműen azt mutatják, hogy a Co és Ni móltörtjének változása az elektrokémiai leválasztás során az 50 nm vastagságú réteg egészére kiterjed, és nem ér véget 25 nm-nél, mint ahogy az a bruttó összetétel vastagság-függéséből becsülhető volt. A Co és Ni móltörtjének függése az áramsűrűségtől részben ugyancsak ellentmond a 39.(a) ábrán bemutatott, egyenáramú leválasztásra vonatkozó adatoknak. A $j = -45 \text{ mAcm}^{-2}$ áramsűrűség esetén a mélységprofil függvényből leolvasható, nagy rétegvastagságra extrapolált összetétel közelít az egyenáramú leválasztással kapott minta bruttó összetételéhez ($\sigma = 0,15$ és $j = -45 \text{ mAcm}^{-2}$ esetén $\lim_{d \rightarrow \infty} \gamma \approx \sigma$). A kisebb, $j = -15 \text{ mAcm}^{-2}$ áramsűrűség esetén azonban a minta lokális Co koncentrációja már 50 nm vastagságú réteg leválasztását követően kisebb, mint ami az állandósult összetételből következne, és a mélységprofil függvény meredeksége alapján várható, hogy a változás nagyobb rétegvastagságra is kiterjedhet. Mindezek miatt célszerű volt nagyobb Ni-Co rétegvastagságú minták mélységprofil-analízisét is elvégezni. Erre vonatkozó példa a 44. ábrán látható.



44. ábra:

SNMS mélységprofil függvény $j(\text{Ni-Co}) = -15 \text{ mAcm}^{-2}$ esetén a következő rétegszerkezetre vonatkozóan: Si/Cr(5nm)/Cu(10nm)//Cu(100nm)/Co-Ni(100nm)/Cu(100nm)/Co-Ni(100nm)/Cu(20nm)

A leválasztás egyéb körülményei megegyeznek a 39. ábránál megadottakkal. [S13, S15]

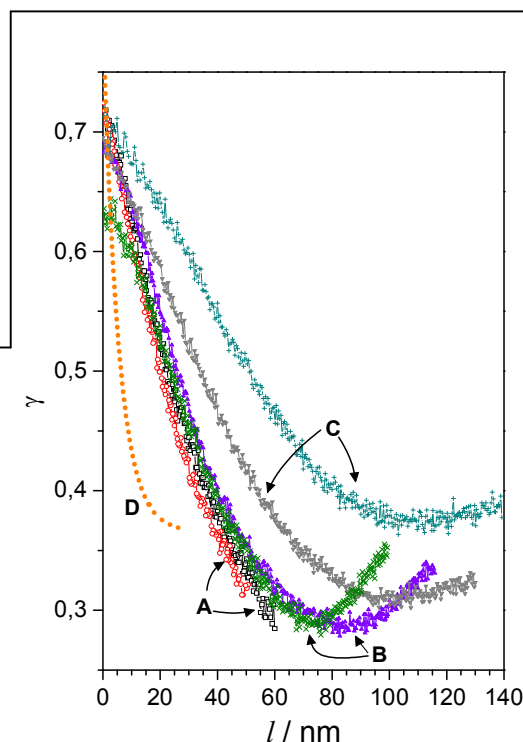
A 100 nm vastagságú Ni-Co réteget tartalmazó minta mélységprofil-analíziséből kiderül, hogy a Co:Ni arány a leválasztás kezdete után folyamatosan csökken, majd egy szélsőérték elérését követően újból növekedni kezd, és csak ekkor éri el az állandósult állapotra jellemző értéket. A leválasztás állandósult állapotára jellemző és egyenárammal leválasztott minták roncsolásmentes analíziséből megállapított γ érték a megfelelően vastag réteget tartalmazó minta mélységprofil adataiból nyert értékkel megegyezik. A roncsolásmentes vizsgálat azonban integrális átlagot ad eredményként (lásd a (13) egyenletet), és ez a mérési adatok szórása miatt nem alkalmas a lokális elemkoncentrációk szélsőértékének észlelésére. Ez utóbbi kifejezetten csak érzékeny mélységprofil-analitikai módszerrel mutatható ki.

A mélységprofil eredményekből a bruttó összetétel elemzéséhez hasonló módon ugyancsak meghatároztam a $\gamma(l)$ függvényt. Ehhez a mélységprofil függvényen megkerestem a réteghatárnak megfelelő d_{SP} értéket. Ennek megállapításához a különféle elemekre kapott $\gamma(d_{SP})$ függvények inflexiós pontját vettem alapul. A megfelelő tartományok között a $\gamma(l)$ függvényt a (12) egyenlet segítségével számoltam a helyi összetételi adatok figyelembe vételével. A számolást a több Ni-Co réteget tartalmazó minták esetében minden egyes Ni-Co rétegre vonatkozóan külön el lehetett végezni (lásd a 45. ábrát).

Az azonos körülmények között leválasztott minták (illetve Ni-Co rétegek) $\gamma(l)$ függvényei jó közelítéssel megegyező γ^* értéket adnak, és ez megfelel a bruttó összetételből számított értéknek is. A $\gamma(l)$ függvény további menete azonban igen különböző a mélységprofil adatokból, illetve a bruttó összetételből számolva.

Ennek legalább két oka lehet:

A, A $\gamma(l)$ függvény egyszerű közelítésében monoton változó függvényt alkalmaztam, mert a bruttó összetétel vastagságfüggéséből nem lehetett következtetni a függvény szélsőértékére. Ez a



45. ábra:

A 43.(a) és a 44. ábra adataiból számolt $\gamma(l)$ függvények (2-2 független vizsgálatból); $\sigma = 0,15$; $j(\text{Ni-Co}) = -15 \text{ mAcm}^{-2}$ minden mintára. A: 50 nm-es Ni-Co réteget tartalmazó minták; B: 100 nm-es Ni-Co réteget tartalmazó minták, a minta felületéhez közelebbi Ni-Co réteg; C: 100 nm-es Ni-Co réteget tartalmazó minták, a hordozóhoz közelebbi Ni-Co réteg; D: A bruttó összetétel vastagságfüggéséből számolt közelítés. [S13]

valóságosnál gyorsabb összetételi stabilizációt jósol.

B, A mélységprofil-analitikai módszer mintavételi vastagság-tartománya nem végtelenül kicsi, így az adott porlasztási mélységhez tartozó mérési pontok egy véges tartományra vonatkozó átlagot jelentenek. Ennek az átlagolásnak az egyik oka az adatgyűjtési időtartam véges (értsd: nem zérus) hossza, a másik ok a porlasztás egyenetlensége, másképp kifejezve a porlasztás okozta felületi érdesség-változás. Emiatt a mélységprofil-analízis – bár csekély mértékben, de érzékelhetően – elmosódottabb komponens-eloszlást mutat a valóságosnál.

Szembetűnő, hogy az 50 és 100 nm-es Ni-Co réteget tartalmazó minták esetén a porlasztás irányában elsőként detektált Ni-Co rétegre vonatkozó $\gamma(I)$ függvények az egybeeső szakaszon alig különböznek. Ez érthető is, hiszen a réteg növekedése kezdetben egyformán zajlik, függetlenül attól, hogy a későbbiekben meddig tart. A porlasztási fronttal később elért 100 nm-es Ni-Co réteg esetén már csak a kiindulási összetétel egyezik meg a többi adatsornál kapott eredménnyel, míg a mélységprofil függvény jóval elmosódottabb. Ennek egyértelműen az az oka, hogy a mérés felbontása a porlasztási mélység növekedésével romlik.

V.3. MINTAKÉSZÍTÉS FORDÍTOTT MÉLYSÉGPROFIL-ANALITIKAI VIZSGÁLATOKHOZ

A fenti alfejezetekben bemutatott vizsgálatok jól példázzák, hogy egy nagy felbontású mélységprofil-analitikai eljárás alkalmazása a leválasztás során létrejövő felület felől induló porlasztással erősen korlátozott. A felület magasság-eloszlása az anyag elporlasztása során változik, és a felületi érdesség változását a porlasztás során nem tudjuk statisztikai módszerekkel figyelembe venni. Bárhogyan is vezetjük a kísérleteket a hagyományos porlasztási módszerrel, az adott időpontban detektált atomok egyrészt a kiindulási felülettől mérve más-más távolságból származnak, másrészt az elektrokémiai leválási folyamat szempontjából vizsgálva más és más leválasztási időpontokhoz is tartoznak. Ha a felület változását nem tudjuk pontról pontra követni – és tulajdonképpen mindig ez a helyzet –, akkor a kapott intenzitás-idő függvényt nem lehet dekonvoluálni.

A fenti problémák megoldása érdekében új kísérleti technikát dolgoztam ki. Az eljárás lényege az, hogy igen kis felületi érdességű hordozót kell használni az elektrokémiai leválasztás során, később pedig a hordozót a mintától el kell választani. Így olyan vizsgálandó anyagot kapunk a mélységprofil-analitikai kísérletekhez, amelynek felületi érdessége a hordozóéhoz hasonlóan igen kicsi, és a porlasztás onnan kezdhető, ahol a leválasztási folyamat is indult.

A teljes kísérleti eljárás a következő lépésekből áll [S18, S19, S21, S22, S24]:

1. Az alaprétegeket már tartalmazó Si lemez mint munkaelektrod segítségével összeállítjuk az elektrokémiai cellát. Az eddigi munka során vizsgált hordozók a következők voltak: Si/Cr/Cu, illetve Si/Cr/Ag. A Cr réteg vastagsága legtöbbször 5 nm, az ezt fedő második fémréteg vastagsága 10-50 nm volt. Az Si lemez négyzetes felületi durvasága 1-3 nm, és ennek a tartománynak a felső határa közelében mozog a fedőréteg felületi érdessége is.
2. A vizsgálandó fémréteget leválasztjuk a hordozó felületére.
3. Az elektrokémiai cella szétszerelése nélkül a vizsgálandó fém leválasztására szolgáló elektrolitot eltávolítjuk és a cellát desztillált vízzel alaposan átöblítjük.
4. A cellát feltöltjük a fedőréteg leválasztásához szükséges elektrolitoldattal, és a vizsgálandó fémre leválasztjuk azt a vastag Ni réteget, ami a minta öntartó jellegét az Si hordozó eltávolítása után is biztosítani fogja. Ha a minta tartalmaz nikkelt, a minta//fedőréteg határ pontosabb észlelése érdekében a Ni réteg leválasztása előtt célszerű egy olyan egykomponensű fémréteget is leválasztani, aminek nincs a vizsgálandó fémmel közös komponense. Az eddig vizsgált esetekben ez a köztes "marker" réteg Zn volt.
5. Az elektrokémiai cellát szétszereljük, és a kapott mintát a leválasztott fémréteg szélei mentén a szilícium lap hasadási irányainak megfelelően körbevágjuk.
6. A Si lapon a borítatlan oldalon karcolást ejtünk, majd a Si lapot olyan módon törjük ketté, hogy a rá felvitt fémréteg ne legyen szakító irányú hatásnak kitéve (a lapot a fémréteg irányába hajlítjuk). A Si lap kettétörése után a minta a Si lapról egészben lehúzható. A hordozó és a minta szétválásának helye Si/Cr/Cu hordozó esetén a Si/Cr, Si/Cr/Ag hordozó esetén pedig a Cr/Ag határfelület volt. A minta és a hordozó nyilvánvalóan mindig a legkisebb adhéziót biztosító határfelület mentén választható szét.
7. A mélységprofil-analitikai vizsgálatot a fenti módon hordozójától elválasztott mintán, a hordozó felőli oldal irányából történő porlasztással végezzük el.

A mintakészítés elengedhetetlen követelménye, hogy a Ni fedőréteg mechanikai feszültsége igen kicsi legyen, és nagy szóróképeséggel legyen leválasztható. Ennek eléréséhez a következő leválasztási körülményeket találtuk optimálisnak: Az oldat összetétele: NiSO_4 (0,60 mol/dm³), Na_2SO_4 (0,20 mol/dm³), MgSO_4 (0,16 mol/dm³), NaCl (0,12 mol/dm³) és H_3BO_3 (0,40 mol/dm³); áramsűrűség: -6 mAcm⁻².

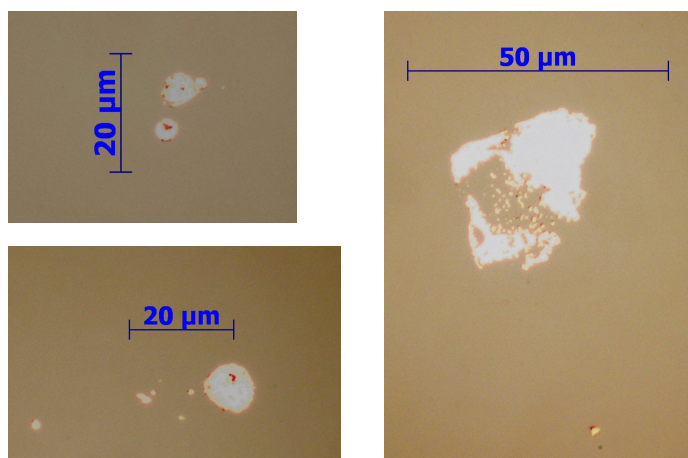
A mechanikai feszültség nagysága a vizsgálandó fém leválasztása során is kulcskérdés. Ha ez ugyanis túl nagy (ami pl. igen nagy áramsűrűségek alkalmazásakor is

kialakulhat), akkor a fémréteg már a fémleválasztás során elszakad az Si hordozótól, és így a mintakészítési folyamat meghiúsulhat.

A mintakészítési módszer kb. 95%-os hatásfokkal működik. A módszernek előfeltétele, hogy a leválasztandó rétegek egyike se legyen porózus, és az elektrokémiai úton felvitt rétegek egymáson jobban tapadjanak, mint a hordozó rétegei egymáson vagy az Si lapon.

Az Si lapnak a hordozótól történő elválasztása során természetesen képződnek hibahelyek, ahol a hordozó alaprétegeit nem a leválasztott mintán, hanem a Si lapon találjuk. Ezek a hibahelyek az analízisre szánt minta egyszerű vizsgálatával nem azonosíthatók, mivel a minta teljes felületét nehéz volna átvizsgálni. A hibahely-keresést magán az analízisre szánt mintán az is nehezíti, hogy az egymásra rétegzett fémek közötti mechanikai feszültség miatt a minta a Si laptól való elválasztás után meghajlik, illetve összepöndörödik. Ez a hajlás a mélységprofil-analitikai vizsgálatok által érintett területen kisimítható, de ez a terület rendre sokkal kisebb, mint a teljes mintafelület.

A hibahelyek a mintakészítés végén visszamaradó Si lapon azonban kényelmesen azonosíthatók. Szemben a fém/fém optikai kontraszttal, ami tükörfényes felületek esetén igen kicsi, a fém/Si optikai kontraszt szabad szemmel is jól észlelhető, optikai mikroszkóppal pedig minden nehézség nélkül láthatóvá tehető (46. ábra). Így könnyedén feltérképezhető a minta, és ki lehet választani azokat a területeket, ahol a fordított mélységprofil-analitikai eljárás sértetlen területen végezhető el.

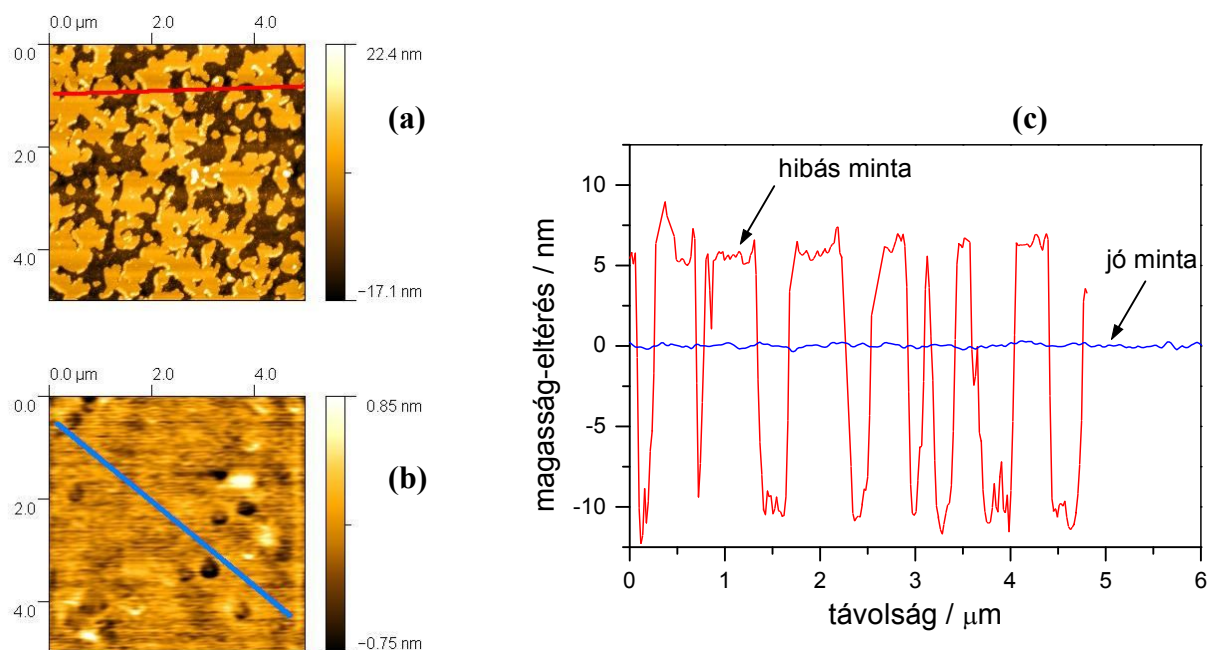


46. ábra:

Kisméretű hibahelyek optikai mikroszkópi felvételei. A képen látható fényes foltok az Si lapon maradt, a mélységprofil-analitikai eljáráshoz készült mintákról leszakadt fémrétegeknek felelnek meg.

A bemutatott hibahelyek mérete a képződő hibahelyek sokaságát figyelembe véve reprezentatív.

A minták felülete természetesen tűszondás módszerekkel is tanulmányozható, azonban ezek a módszerek csak lényegesen kisebb felületekről adnak információt, mint ami a mélységprofil vizsgálathoz kell. Ennek ellenére bizonyos hibajellegek pont ezekkel a módszerekkel mutathatók ki, nevezetesen a hordozókészítés során fellépő néhány nanométeres egyenetlenségre ezek a módszerek hívhatják fel a figyelmet (47. ábra).

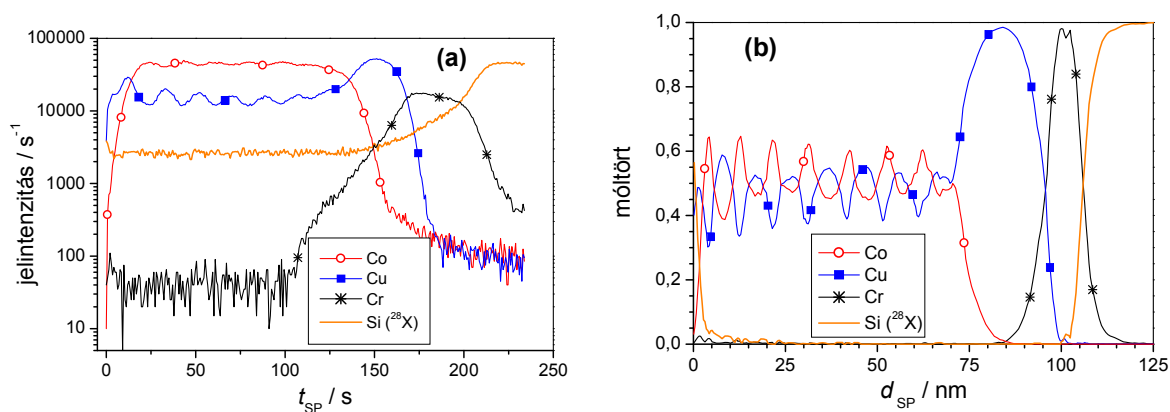


47. ábra:

AFM módszerrel felvett magasság-eloszlási diagramok hibás alapréteget tartalmazó (a), illetve megfelelő szerkezetű fémes alapréteget tartalmazó (b) hordozótól elválasztott minták felületén. Az (a) és (b) ábrákon jelzett vonalprofilokat a (c) ábra mutatja. [S18]

V.4. AZ ELEKTROLITIKUS MULTIRÉTEGEK MÉLYSÉGPROFIL-ANALITIKAI VIZSGÁLATA FORDÍTOTT IRÁNYÚ PORLASZTÁSSAL

Minden új módszer bevezetésénél alapkövetelmény, hogy a korábban elfogadott és hitelesített módszerekkel történő összehasonlítás megtörténjen annak érdekében, hogy az újítás valós értéke felbecsülhető legyen. Ennek szellemében végeztem el azt az összehasonlító vizsgálatot [S18, S21], amelyben két, nominálisan azonos szerkezetű Co/Cu multiréteg minta hagyományos és fordított mélységprofilját elemeztem. A hagyományos mélységprofil függvényeket a 48. ábra, a fordított módszerrel felvett mélységprofil függvényeket pedig a 49. ábra mutatja be.



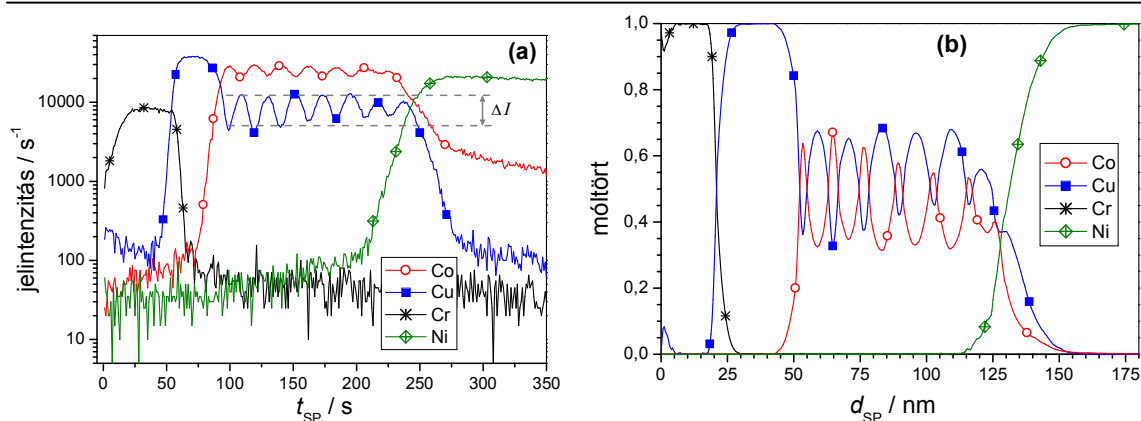
48. ábra:

Si/Cr(20nm)/Cu(20nm)/[Co(5.4nm)/Cu(4.4nm)]X7 multiréteg mintán hagyományos módszerrel felvett mélységprofil függvények.

(a) A mért beütésszám a porlasztási idő függvényében; (b) A komponensek móltörtje a porlasztási mélység függvényében.

A leválasztási körülmények itt és az V.4. alfejezet további mintáinál:

Az elektrolitoldat összetétele: $c(\text{CoSO}_4) = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{CuSO}_4) = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$. $E(\text{Cu}) = -600 \text{ mV vs. SCE}$, $j(\text{Co}) = -60 \text{ mA cm}^{-2}$. [S18]



49. ábra:

Si/Cr(20nm)/Cu(20nm)/[Co(5.4nm)/Cu(4.4nm)]X7//Ni multiréteg mintán a hordozó leválasztását követően felvett fordított mélységprofil függvények (a Co/Cu multiréteg szerkezete azonos a 48. ábrán bemutatott mintáéval).

(a) A mért beütésszám a porlasztási idő függvényében; (b) A komponensek móltörtje a porlasztási mélység függvényében.

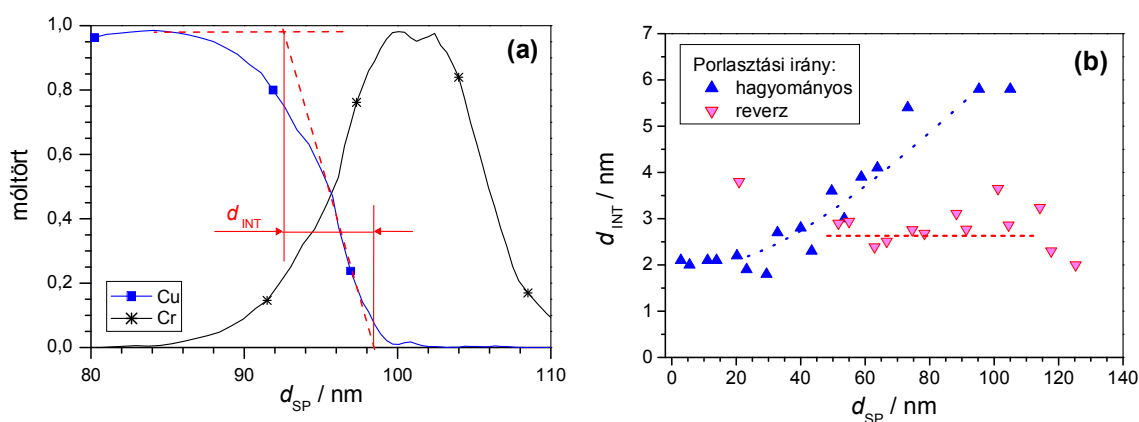
Az (a) ábrán az intenzitás-fluktuáció (ΔI) szemléletes jelölése is látható. [S18]

A kétféle porlasztási irány alkalmazásával kapott mélységi összetételi függvények összevetéséhez a következő paramétereket használtam:

A, A multirétegeket alkotó elemek (Co és Cu) intenzitásának maximális fluktuációja (ΔI ; ezt a 49. ábrán szemléltetem);

B, Az egyes rétegek közötti átmeneti tartomány szélessége (d_{INT} ; szemléltetése az 50.(a) ábrán látható).

A fenti ábrákon látható, hogy az 5 nm körüli rétegvastagságok esetén a beütésszámok ingadozása a leválasztott réteges szerkezetű anyag periodicitásának eredményeként viszonylag csekély. A hagyományos porlasztási irány alkalmazásával kapott relatív intenzitás-ingadozás ($\Delta I_R = 100 \cdot \Delta I / \bar{I}$) a Co-ra vonatkozóan 10 %, és Cu-ra vonatkozóan is csak 24 %. A ΔI_R értékek ugyan számottevően növekednek, ha az analízis a fordított módszerrel történik (38 % Co-ra és 62 % Cu-ra nézve), de ez is elmarad az SNMS módszernél megszokott felbontástól. Magnetronos porlasztással készült Co/Ru mintáknál mindössze 3,6 nm-es periodicitás mellett is 75 % körüli ΔI_R értékkel volt jellemezhető a mélységprofil függvény [121] (az analízishez használt készülék megegyezett a két vizsgálatban).



50. ábra:

(a) A határréteg-szélesség származtatásának szemléltetése: az adott komponens $\gamma(d_{SP})$ függvényére az inflexiós pontban illesztett egyenes metszetét vesszük a függvénynek az inflexiót megelőző és azt követő alapvonalával, és ezen metszéspontok x-koordinátájának különbségét képezzük. (b) Si/Cr(20nm)/Cu(20nm)/[Co(5.4nm)/Cu(4.4nm)]X7 multiréteg minták hagyományos és fordított irányú porlasztással készült mélységprofil-analíziséből származtatott határréteg-szélességek. A (b) ábrán szaggatott vonalakat trendvonalaknak kell tekinteni. [S18]

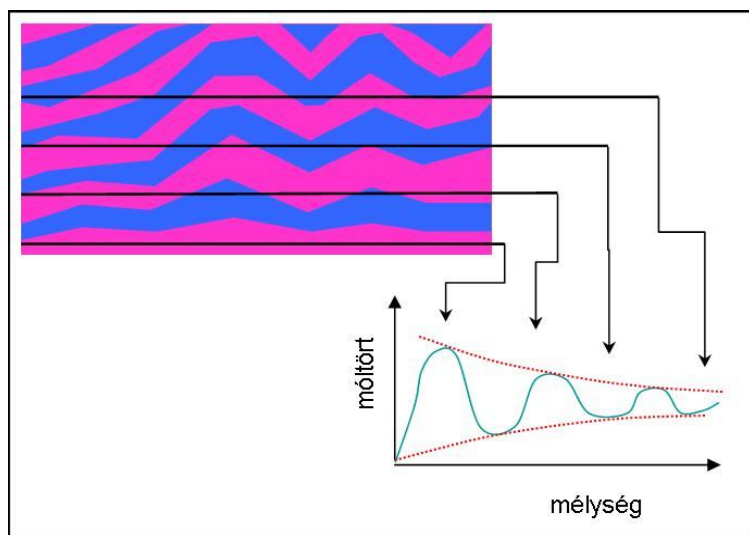
Bár a mélységprofil függvényekben tapasztalt intenzitás-ingadozások összehasonlítása is jelzi a fordított porlasztási irány előnyös mivoltát, érdemes az összehasonlítást a rétegek közötti átmeneti tartomány szélességére vonatkozóan is megtenni. Amint azt az 50. ábra mutatja, a határréteg látszólagos szélessége a hagyományos esetben a kiindulási érték háromszorosára nő az első 100 nm-en, a fordított porlasztás esetén a határréteg-szélesség a kiindulási értékkel a teljes vizsgált mélységben lényegében megegyezik.

A két porlasztási irány esetében tehát az egyetlen különbség a kiinduló felület durvasága volt. Ebből az is következik, hogy a fordított módszernél a kezdetben planáris porlasztási front a mintába történő behatolás során hasonlóképpen planáris marad (ezt a feltevést a profilometriás mérések egyébként megerősítik), így a porlasztási front alakjának megváltozása az eredményt nem torzítja. Ezzel szemben, a hagyományos porlasztási irány

esetén a minta elektrokémiai leválasztáskor kialakuló, a kiindulási értéknél nagyobb felületi érdessége (és ennek változása a porlasztás során) a mérés pontosságát lényegesen befolyásolja.

A fordított porlasztási irány alkalmazása érdekes lehetőséget teremt arra, hogy a felületi durvaság vastagság-függésének ismeretében megbecsüljük a mélységprofil függvények várt lefutását. Ehhez olyan rétegvastagságokat kell választanunk, amelyek esetén legalább az első rétegek egymástól jól elkülönülnek a mélységprofil függvényekben. A 48-49. ábrákon bemutatott rétegekhez képest valamivel nagyobb rétegvastagságok az ideálisak. A felületi érdesség változásának – ami mindenképpen növekvő durvaságot jelent a leválasztott multiréteg vastagságának növekedésével – kumulatív jellegűnek kell lennie, azaz az átlagos rétegvastagságtól való eltérésnek rétegről rétegre arányosnak kell lennie a minta helyi vastagságának az átlagos mintavastagságtól való eltéréssel. Az is megmutatható, hogy a kumulatív durvaság-növekedés egészen másképp mutatkozik meg a mélységprofil-függvényekben, mint a réteghatárok elmosódása (ezt a vonatkozó közleményben részletesen tárgyaltam, de itt hely hiányában csak utalok rá [S18].) A kumulatív durvaság-növekedés számos forrás tanúsága szerint nagyrészt a kristályok oszlopos növekedésének köszönhető (pl. [96], 2. ábra; [122], 11.b ábra; [123], 13.a ábra; [124], 5.ábra; [125], 10.10.b ábra).

A fenti feltételek teljesülése esetén úgy lehet tekinteni, hogy a kezdetben jól felbontható rétegszerkezet a mélységprofil-függvényekben azért válik elmosódottá, illetve a porlasztási mélység növekedésével azért csökkennek az intenzitás-fluktuációk, mert a planáris

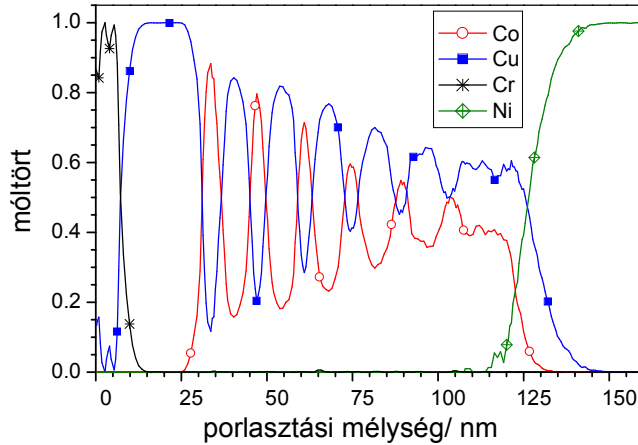


51. ábra:

Kumulatív jellegű durvaság-változást mutató multiréteges minta fordított mélységprofil-analízisével nyerhető móltört vs. porlasztási mélység függvény lecsengő oszcillációjának vázlatos szemléltetése. (V.ö. 22. ábra)

porlasztási front egyre inkább átmetszi a réteghatárokat, lévén a durvaság növekedésével a réteghatároknak a hordozóval bezárt szöge folyamatosan nő. A jelenséget az 51. ábra szemlélteti. Ezért a móltört-fluktuációk a porlasztási mélységgel csökkennek, az oszcilláló móltört vs. mélység függvények két aszimptotikusan egymáshoz tartó burkológörbe között egyre kisebb amplitúddal változnak. Az 52. ábrán egy példa látható a fent leírt

jelenségre. A 12-30 nm rétegpár-vastagság tartományban minden mélységprofil görbe hasonló jellegű volt, egyedül az oszcilláció intenzitásában és a porlasztási mélységgel történő lecsengés gyorsaságában mutatkoztak különbségek.



52. ábra:

Fordított mélységprofil analízis eredménye Ni réteggel fedett Co/Cu multiréteg mintán. A pontos mintaszerkezet:

Cr(5nm)/Cu(20nm) //
[Co(7.0nm)/Cu(5.5nm)] X 7 // Ni

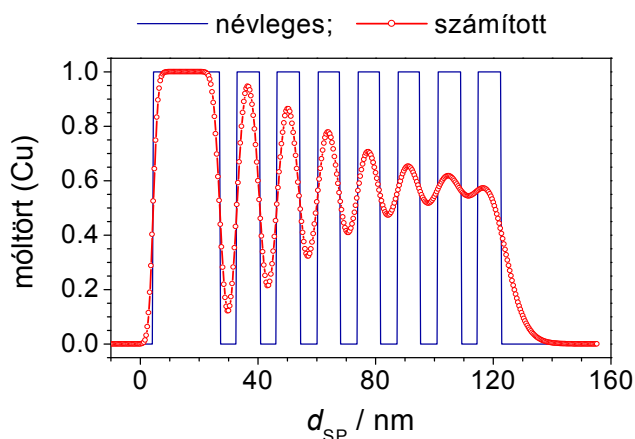
Számos mintát készítettünk különféle Co és Cu rétegvastagságokkal fordított mélységprofil-analízis céljára. A felületi durvaság kvantitatív kezelése érdekében megmértük a mélységprofil-analízisre szánt mintákkal azonos rétegvastagságú, de változó számú rétegpárokat tartalmazó minták felületi durvaságát AFM módszerrel. A minták felületének magasság-eltéréseiből képzett valószínűség-sűrűség függvényt Gauss-függvénnyel igen pontosan sikerült közelíteni, így a minták vastagságának eloszlását egyetlen adattal, a Gauss-függvény σ paraméterével sikerült jellemezni. Az AFM módszerrel mért és a minták vastagság-eloszlását tükröző valószínűség-sűrűség függvényeket ezért igen egyszerű volt kezelni, mivel elegendő volt a félértékszélességet megállapítani ($FWHM$; Gauss-függvényre $FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$)

Amire a számoláshoz szükségünk van, az igazából a $\sigma(d)$ függvény. Ezt folytonos függvényként meghatározni ugyan nem lehet, de a számításhoz éppen a diszkrét pontok által jelzett trendet közelítő folytonos analitikus függvényre van szükség. Az i . komponens mérhető mélységprofil függvényét ($y_{\text{CALC},i}$) úgy kapjuk, hogy képezzük ugyanezen komponensnek a névleges, az impulzusos leválasztás paramétereiből származtatott mélységprofil függvénye ($y_{\text{NOM},i}$) és a mintavastagsággal változó szélességű Gauss-függvény szorzatának integrálját:

$$y_{\text{CALC},i}(d) = \int_{-\infty}^{\infty} y_{\text{NOM},i}(l) G(l, d, \sigma(d)) dl \quad (16)$$

A névleges és a felületi durvaság változásának figyelembe vételével kapott mélységprofil függvényre mutat be egy példát az 53. ábra. Kétkomponensű multirétegeknél (pl. Co/Cu), ahol

minden pontban teljesül az $y_{\text{Cu}} + y_{\text{Co}} = 1$ összefüggés, az összeadás és az integrálás felcserélhetősége miatt elegendő az y_{Cu} függvénnyel elvégezni a számítást (azaz, ha $y_{\text{NOM},2}(l) = 1 - y_{\text{NOM},1}(l)$, akkor az $y_{\text{CALC},2}(d) = 1 - y_{\text{CALC},1}(d)$ feltétel is szükségképpen teljesül).



53. ábra:

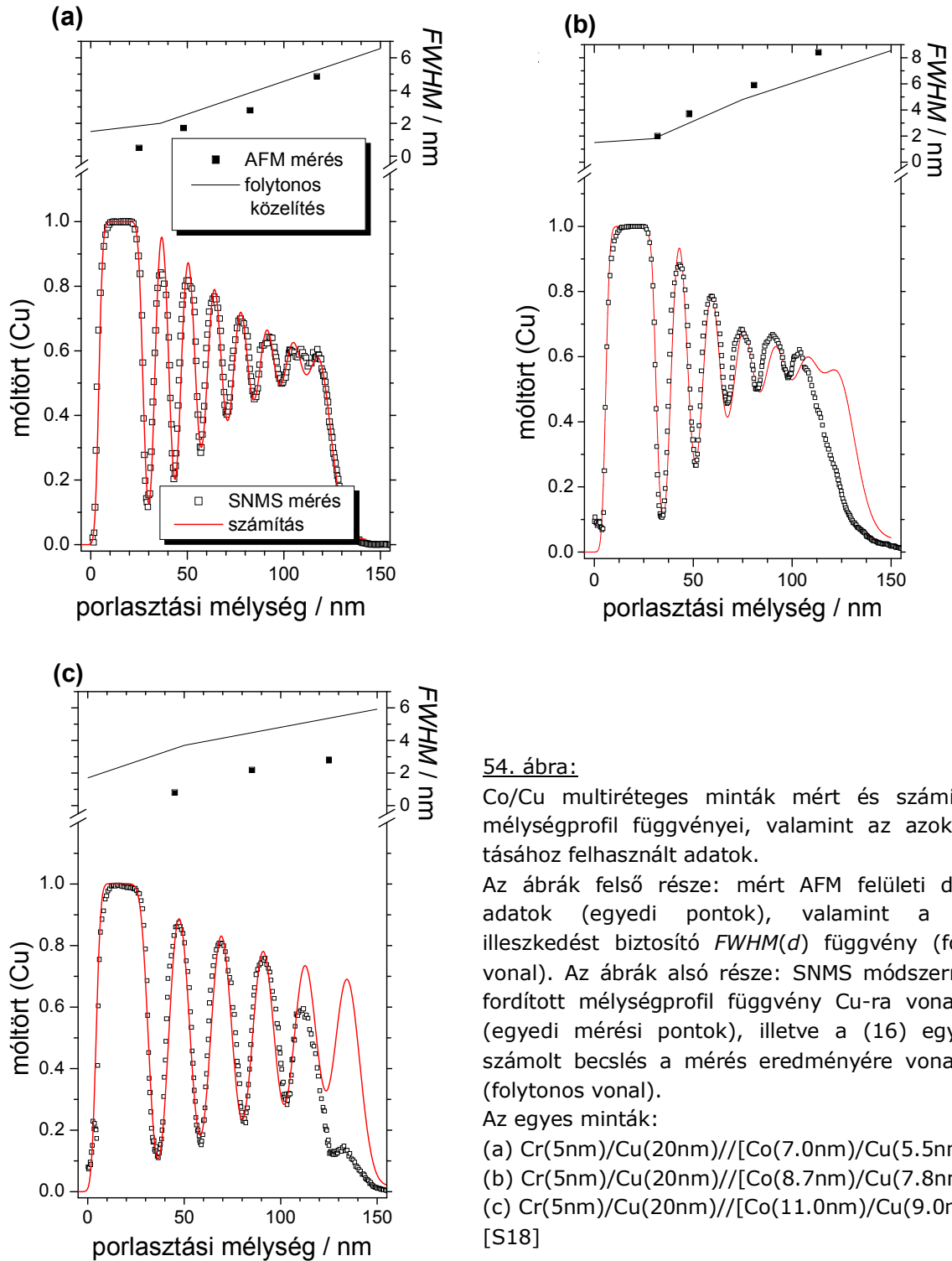
A névleges, illetve a felületi durvaság változásának figyelembe vételével a (16) egyenlet segítségével számított fordított mélységprofil függvények összehasonlítása a Cu móltörtjére vonatkozóan. A minta szerkezete azonos az 52. ábrán feltüntetett mintáéval, és a $\sigma(d)$ adatok is az adott rétegvastagságokra vonatkozó mérésekből származnak. [23]

A mért és számított mélységprofil függvények viszonyát, valamint a számolásokhoz felhasznált felületi durvaság adatokat az 54. ábra mutatja be. Látható, hogy a számolt függvények illeszkedése a mért adatokhoz igen jó. Fontos kiemelni, hogy a (16) egyenlet szerinti számolás nem olyasféle illesztési eljárás, mint például a legkisebb négyzetes eltérésen alapuló optimum-keresési eljárások (Newton-Marquard módszer). Ezt nem teszi lehetővé sem a (16) integrál összetett mivolta, sem egyetlen függvény számításának időtartama (ami 3-5 perc). Már pusztán az $FWHM(d)$ függvény nemlineáris analitikus függvényként történő definiálása is elég ahhoz, hogy a számolást a Maple program ne tudja elvégezni. Illesztés helyett tehát itt egy olyan keresési eljárásról van szó, amelyben bizonyos paramétereket egyedileg megadunk, de az illeszkedés statisztikáját ezúton nem tudjuk megbecsülni.

Az optimumkeresési eljárás tapasztalata az volt, hogy a nominális rétegpár-vastagságok egyeznek a mélységprofil függvényekből kiolvasható értékekkel. Ugyanakkor a legjobbnak vélt illeszkedéshez a rétegvastagságokkal rendre kissé el kellett térni a nominális értéktől. Ennek oka a két réteg anyagának eltérő porlasztási sebessége volt, ami kis rétegvastagságoknál és a szomszédos rétegek egy időben történő porlasztásakor pontosan ilyen típusú torzítást eredményez.

Az is látható, hogy az $FWHM(d)$ függvény folytonos közelítése nem mindenütt képes teljesen fedni az egyedi adatokat. Ennek oka részben az, hogy a Si lemezekben a párologtatással létrehozott fémrétegek kismértékben egyetlen lemezen belül, illetve lemezzől lemezre is változhatnak. Ellipszometriás vizsgálatok szerint a nominálisan 20 nm-es Cu réteg vastagsága például ténylegesen 18 és 28 nm közötti értékű, és hasonló adatokat kaptunk a mélységprofil-

analízis során is. Ennek hatása lehet a kiindulási felületi durvaságra is. Az azonban minden esetben világosan látható volt, hogy a legjobb illeszkedést biztosító $FWHM(d)$ függvény esetében a függvény meredeksége igen pontosan egyezett az AFM adatokból becsülhető meredekséggel, ami alátámasztja a leválasztott anyag durvaságának hatását a mért mélységprofil adatokra.



54. ábra:

Co/Cu multiréteges minták mért és számított Cu mélységprofil függvényei, valamint az azok számításához felhasznált adatok.

Az ábrák felső része: mért AFM felületi durvaság adatok (egyedi pontok), valamint a legjobb illeszkedést biztosító $FWHM(d)$ függvény (folytonos vonal). Az ábrák alsó része: SNMS módszerrel mért fordított mélységprofil függvény Cu-ra vonatkozóan (egyedi mérési pontok), illetve a (16) egyenlettel számolt becslés a mérés eredményére vonatkozóan (folytonos vonal).

Az egyes minták:

(a) Cr(5nm)/Cu(20nm)//[Co(7.0nm)/Cu(5.5nm)]X7

(b) Cr(5nm)/Cu(20nm)//[Co(8.7nm)/Cu(7.8nm)]X6

(c) Cr(5nm)/Cu(20nm)//[Co(11.0nm)/Cu(9.0nm)]X5

[S18]

VI. ELEKTROKÉMIAI ÚTON LEVÁLASZTOTT ÖTVÖZETEK KOMPONENS-ELOSZLÁSA

A Ni-Co/Cu multirétegek leválasztásával kapcsolatos összetételi és mélységprofil-analitikai mérések megmutatták, hogy ötvözet leválasztása során a leválás kezdeti szakaszában a minták nem homogének. Ezért érdemesnek látszott megvizsgálni számos olyan ötvözetet, amelyben az egyik ötvöző preferáltan válik le, és a preferenciális leválás okozta lokális oldatkimerülés a katód környezetében várhatóan a leváló fém összetételének megváltozásához vezet.

A Cu nemmágneses réteget tartalmazó multirétegek leválasztása a Si/Cr/Cu hordozóra rendszerint problémamentes volt abból a szempontból, hogy a multirétegben az atomi távolságok igen közel álltak a tömbi elemi réz atomjai közötti egyensúlyi távolsághoz. Emiatt a multirétegek leválasztásakor a hordozó és a multiréteg közötti mechanikai feszültség kicsi volt, és a hordozó Cr és Cu rétegei nem váltak le spontán a fémleválasztás közben az Si lapról. Tömbi fémek leválasztásakor a helyzet nem ilyen egyszerű. A rács távolságok eltérése miatt fellépő mechanikai feszültség mellett sokszor annak is jelentősége volt, hogy ugyanazon oldatból milyen áramsűrűség alkalmazásával választottunk le fémeket, lévén nagy áramsűrűség mellett rendre nagyobb volt a mechanikai feszültség a hordozó és az elektrokémiai leválasztással kapott réteg között, és a leváló anyag így spontán felpattogzott a hordozóról.

A tapadási készség mellett lényeges szempont volt az is, hogy a leválasztás során a felület borítottságának teljesnek kellett lennie, és nem volt megengedhető a ponthibák keletkezése (pl. hidrogén buborékok keletkezése és a felületen való tartós megtapadása miatt). Ilyen típusú hibák keletkezésekor ugyanis a porlasztási front gyakorlatilag az analízis kezdetekor a minta olyan részeit is eléri, ahol a vizsgálandó réteg már nincs jelen, és a fedőrétegből származó atomok a vizsgálandó réteggel együtt kerülnek elemzésre. Nyilvánvaló, hogy ezekben az esetekben a móltört vs. porlasztási mélység függvény nem releváns a fémleválás folyamatának időbeli követésére. Hasonló jellegű problémát jelent, ha a leválás során dendritok képződnek. Ebben az esetben a minta porózus lesz, és a Ni fedőréteg ugyancsak keveredhet a vizsgálandó réteggel.

Meglepő, de a nem kompakt réteggé váló leválás még azokban az esetekben is sokszor problémát jelent, amikor az ötvözet alkotói a fázisdiagramok tanúsága szerint korlátlanul elegyednek, vagy nem korlátlanul elegyedők ugyan, de rendelkeznek megfelelő elegyedési tartománnyal. Példa erre a Ni-Cu ötvözetek esete. Mindkét fém külön-külön

kényelmesen leválasztható kompakt réteggént olyan fürdőből, ahol csak fém-szulfátok vannak jelen mint reaktánsok, és a szulfácionon túl más anion nincs jelen. Ni-Cu ötvözet kompakt bevonatként azonban sem szulfátos, sem szulfamátos, sem szulfátos-kloridos fürdőből nem hozható létre, ha a leváló fémbe a Cu móltörtje elér egy küszöbértéket (ami kb. 0,06-0,08). A jó elegyedést biztosító citrátos fürdőből azonban olyan mechanikai feszültségű bevonat válik le, amit a hordozó nem visel már el és felszakadozik.

Az elektrokémiai leválasztás időbeli lefolyásáról akkor egyszerű képet alkotni, ha a porlasztási mélység és a porlasztási idő egymással egyenesen arányos. Ennek teljesüléséhez az szükséges, hogy a fémleválás hatásfoka időben ne változzon, és a változó összetétellel leváló fém moláris térfogata is állandó legyen. Az alább bemutatandó ötvözeteknél a moláris térfogat állandósága vagy az ötvözőelemek kis koncentrációja, vagy a nagyobb móltörtű ötvözők és a főkomponens közel azonos atomi térfogata miatt teljesül. A leválási folyamat hatásfokának időbeli követésére ugyan nem volt módunk, de a bemutatandó ötvözetek legnagyobb részénél a Faraday-törvényből számított és a porlasztás során ténylegesen tapasztalt mintavastagság a mérés pontosságán belül megegyezett (a kivételeknél külön felhívom erre a figyelmet). Az egyszerűség kedvéért állandó áramsűrűség alkalmazásával történt a mintakészítés. Ekkor egyrészt az áram időbeli változását nem kell mintáról mintára követni, másrészt az állandó áram alkalmazása inkább megfelel az ipari eljárások körülményeinek is.

A fent felsorolt okok miatt az eddig megvizsgált ötvözetek száma, illetve azok összetétele meglehetősen korlátozott. A VI. fejezet alfejezeteiben kizárólag olyan ötvözetek sajátságait mutatom be, amelyek esetén a leválasztott réteg kompakt és vastagság-eloszlását tekintve kellően egyenletes volt ahhoz, hogy a planáris porlasztási front a fordított módszerrel történő porlasztáskor releváns információt szolgáltatson a mélységi összetételről és ezáltal a fémleválás időbeni lefolyásáról.

VI.1. EGY PREFERÁLTAN LEVÁLÓ ÖTVÖZŐ MÉLYSÉGI ELOSZLÁSA Ni-X ÖTVÖZETEK BEN

A jelen alfejezetben ismertetett kísérletek kifejezett célja az volt, hogy az ötvözet főkomponenseként jelenlévő Ni mellett más, a Ni^{2+} ionokhoz képest kis koncentrációban jelen lévő, de a Ni mellett preferáltan leváló komponensek mélységi eloszlását vizsgálja. A koncentráció-viszonyok miatt az e fejezetben ismertetett vizsgálatokat a szennyezők leválási sebességének megbecsülésekor lehet alapul venni.

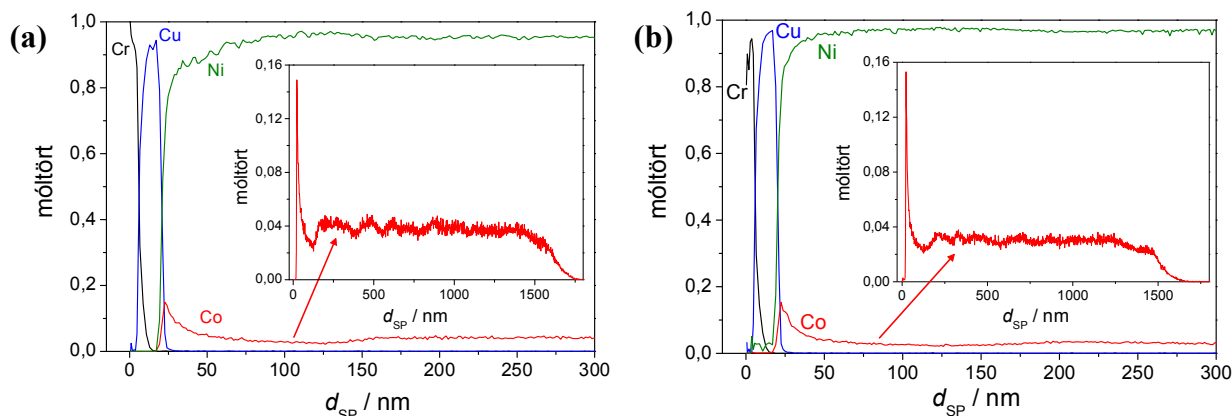
A jelen alfejezetben ismertetett minták leválasztásakor a nikkel törzsoldat összetétele a következő volt: NiSO_4 ($0,85 \text{ mol dm}^{-3}$), NiCl_2 ($0,15 \text{ mol dm}^{-3}$), H_3BO_3 ($0,4 \text{ mol dm}^{-3}$), szaharin ($0,2 \text{ g dm}^{-3}$), nátrium-dodecilszulfát ($0,2 \text{ g dm}^{-3}$). Ez az összetétel megfelel a Ni és Co leválasztásakor gyakran használt Watts-féle fürdőnek [94]. A szaharin és a nátrium-dodecilszulfát a bevonat feszültségének csökkentésére, illetve a felület megfelelő nedvesítésére és a hidrogénfejlődés okozta hibák csökkentésére szolgál. Ehhez a törzsoldathoz adtuk hozzá az ötvöző elem ionját tartalmazó sókat. Önnal történő ötvözés során a pH-t csökkenteni kellett a fémion hidrolízise miatt, ezt leszámítva azonban igen hasonló oldatösszetétel mellett sikerült a fémleválasztásokat végrehajtani.

Elsőként a Co együttleválását tanulmányoztuk Ni mellett. A Co^{2+} ionokat CoSO_4 formájában adtuk a törzsoldathoz 25 mmol dm^{-3} koncentrációban. A Co^{2+}/Co és a Ni^{2+}/Ni rendszerek standardpotenciálja igen közel áll egymáshoz ($-0,277 \text{ V}$ és $-0,257 \text{ V}$). Mivel a nikkel a standardpotenciálok alapján kissé nemesebb fém, az volna várható, hogy leválása pozitívabb potenciálon jelentkezik, mint a kobalté. Ezzel szemben mindig azt tapasztaljuk, hogy a Co^{2+} ionok jelenléte részben inhibeálja a Ni leválást, viszont a Co leválás sebessége megnő. A Ni-Co oldatok polarizációs görbéjén a két fém leválási folyamata sohasem különíthető el. Az ötvözet leválási potenciálja közel megegyezik az ötvözetet alkotó fémek leválási potenciáljával, és a katódos áram a leválási potenciál elérése után az elektródpotenciált tovább csökkentve monoton nő. A Ni-Co ötvözetek leválasztásakor az ötvözet mindig dúsabb Co-ra nézve, mint az elektrolit ($\gamma > \sigma$, lásd az V.2. fejezet adatait és ábráit is).

A Ni-Co ötvözetek két jellegzetes fordított mélységprofil-analitikai eredményét az 55. ábra mutatja be. Az Si laptól történt elválasztás eredményeként a felületre kerülő Cr és Cu rétegek jól láthatók. Az elektrokémiai leválasztással létrehozott fémekben a Co móltörtje a kiindulási zónában $0,15$ körüli érték volt. A Co móltörtje gyorsan csökken, és kb. 110 nm után határozott minimumot is mutat. A minimumhely elérése utáni szakaszt lehet az állandósult összetételnek tekinteni. Kisebb összetételi fluktuációk ebben a szakaszban is tapasztalhatók. (Az összetételi fluktuációk kérdését a VI.4. alfejezetben háromkomponensű ötvözetekre vonatkozóan külön fogom tárgyalni).

A Co móltörtje az állandósult összetétel tartományában az áramsűrűség növekedésével csökken. Ez összhangban van a leválasztásról alkotott sematikus képpel, miszerint a preferáltan leváló fém (Co) ionjaira nézve a katód közeli oldatréteg közel teljesen kimerül a leválasztás során, így a Co leválásának részarámsűrűsége a teljes áramsűrűségtől függetlenül

állandó. Ennek megfelelően a teljes áramsűrűség növelésével csak a Ni leválásának parciális áramsűrűségét tudjuk növelni.

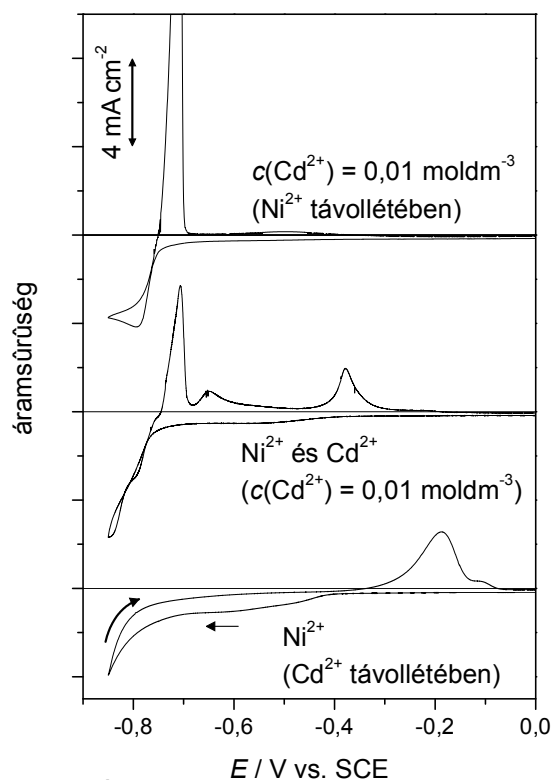


55. ábra:

Állandó áramsűrűséggel leválasztott Ni-Co ötvözetek komponenseinek mélységprofil függvényei fordított porlasztási iránnyal felvéve. A fő ábrák a hordozó közeli zóna összetételét mutatják. A beillesztett ábrákon a Co-ra vonatkozó függvények látható az ötvözet teljes vastagságában. A leválasztáshoz használt áramsűrűségek: (a) -12 mA cm^{-2} , (b) -16 mA cm^{-2} [S24]

A Ni-Cd ötvözetekkel kapcsolatos vizsgálat alapján hasonló összkép bontakozik ki, mint a Ni-Co ötvözetek esetén. Itt érdemes röviden a rendszer voltammetriás jellegzetes

ségeivel is foglalkozni, mivel az ötvözetképződés jellegéről ez többlet információt szolgáltat. Ezt az 56. ábrán mutatom be.



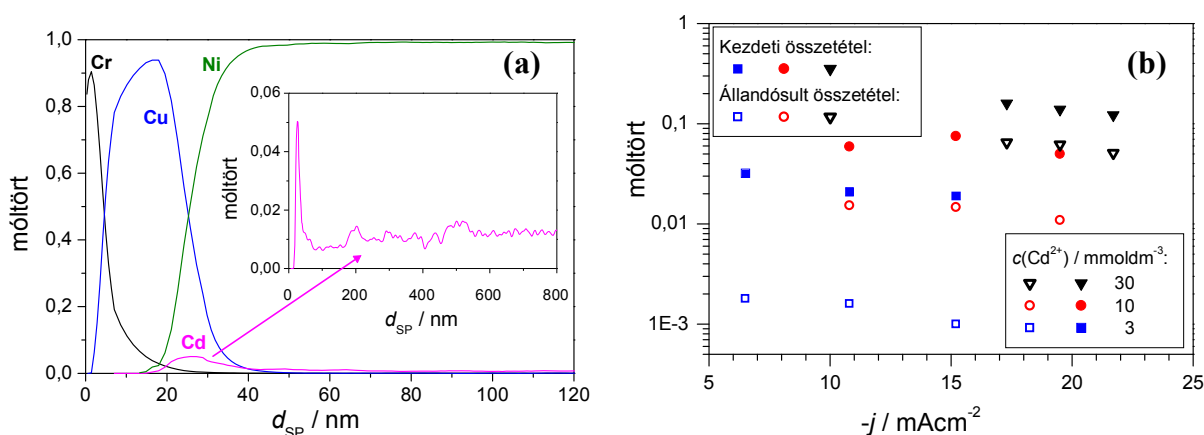
56. ábra:

Pt mikroelektrodon felvett voltammetriás görbék Ni és Cd leválására, valamint az együttleválásra vonatkozóan. Pásztázási sebesség: 5 mVs^{-1} . [S24]

A Cd leválási potenciálja telített kalomel elektródhoz képest -0.75 V , a Ni-é pedig -0.79 V . A leválási potenciálok sorrendje fordított, mint azt a két redoxirendszer standardpotenciál értékei alapján várnánk ($E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,257 \text{ V}$, $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,403 \text{ V}$). A fordított leválási sorrend a Ni kvázireverzibilis leválásának köszönhető, míg a Cd leválása az adott elektrolit oldatból a leválási és oldódási potenciálok egyenlősége alapján reverzibilis. Ha az oldat minkét fajta fémiont tartalmazza, a voltammogram lényegesen eltér az egyes komponensek voltammogramjától. A katódos irányba történő pásztázáskor jól látható, hogy a Cd leválást

követően a Ni leválás szinte azonnal megindul, és emiatt a Cd leválás határáram szakasza nem válik láthatóvá. Ha a katódos pásztázás nem megy túl -0,9 V-on, az anódos irányú pásztázáskor a Cd oldódása mellett két új fázis oldódását tapasztaljuk, amik a fázisdiagram adatai szerint anódos irányba haladva Cd_5Ni és CdNi fázisoknak felelnek meg [126] (negatívabb katódos határ esetén a Ni oldódási csúcsa is megjelenik). A jelen tanulmányban alkalmazott fürdő kedvez a Ni-Cd ötvözetek leválasztásának, szemben a szakirodalomból ismert kloridion mentes fürdőkkel [127]. A voltammetriás előkísérletek tapasztalatai szerint várható, hogy a Cd az állandó árammal leválasztott minták hordozó közeli zónájában ugyanúgy feldúsul, mint a Ni-Co ötvözetek esetén a preferáltan leváló Co esetén tapasztalható volt.

Az elvégzett mélységprofil-analitikai vizsgálatok a Cd hordozó közeli feldúsulásával kapcsolatos előzetes várakozásokat teljes mértékben igazolták. Az 57. ábra bemutat egy példát a mélységprofil-analitikai vizsgálatok eredményére, illetve egy összesítő grafikont néhány minta kezdeti és állandósult összetételéről az áramsűrűség és az oldatösszetétel függvényében. Ezekből megállapítható, hogy a leválasztott ötvözetek kezdeti és állandósult Cd koncentrációja között számottevő különbség van. Az arány a kiindulási és állandósult Cd koncentráció között annál nagyobb, minél kisebb a Cd^{2+} koncentráció az oldatban. A levált fémekben a Cd tartalom az oldat Cd^{2+} koncentrációjának emelésével monoton nő. Adott elektrolit oldatból leválasztva az ötvözetet, az állandósult Cd koncentráció a fémekben az áramsűrűség növelésével csökken. Ez összhangban van azzal az elképzeléssel, miszerint a Cd leválás maximális sebességét az anyag-



57. ábra:

(a) Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Cd minta fordított mélységprofil függvénye. Kísérleti körülmények: $j = -19,5 \text{ mAcm}^{-2}$, $c(\text{Cd}^{2+}) = 10 \text{ mmoldm}^{-3}$. A beszúrt ábra a Cd mélységprofil függvényét felnagyítva mutatja közel a teljes mintavastagságra kiterjedően.

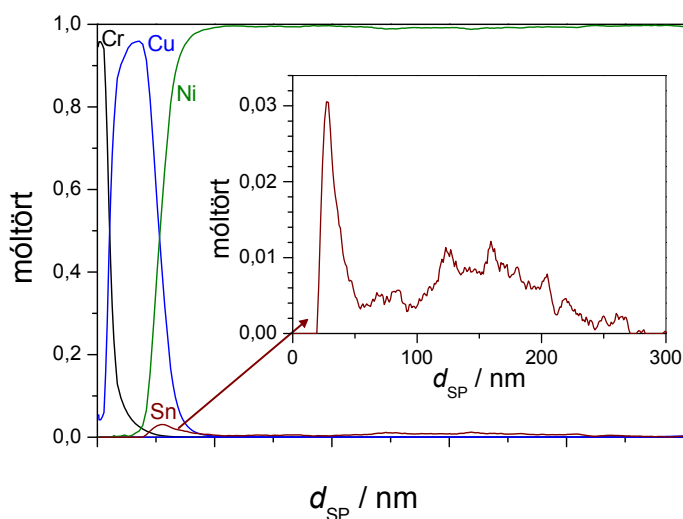
(b) A Cd móltörtje elektrokémiai leválasztással készült Ni-Cd mintákban a Cd^{2+} koncentráció és az áramsűrűség függvényében. Teli szimbólumok: móltört a leválás kezdetekor; üres szimbólumok: állandósult összetétel. [S24]

transzport szabja meg, és a Cd leválás parciális áramsűrűsége a teljes áramsűrűségtől lényegében független (hasonlóan a Co leváláshoz a Ni-Co ötvözeteknél).

A preferáltan leváló komponens feldúsulása a hordozóhoz közeli zónában kimutatható volt Ni-Sn ötvözetek esetében is. A leválási preferencia itt a fém/fémion rendszerek standardpotenciáljának összehasonlításából is világos (az Sn^{2+}/Sn rendszer standardpotenciálja -0,136 V). A voltammetriás elővizsgálatok szerint az ónleválás reverzibilis [S24].

Az Sn^{2+} ionok fokozott hidrolízise miatt a többi Ni ötvözet leválasztásához használt 2,5-es pH-jú oldattal szemben ez esetben azonban a pH-t 0,7-re kellett csökkenteni a csapadékképződés elkerülése érdekében, és emiatt a leválasztás hatásfoka is csak 14 % körüli értékű volt. A hidrogénfejlődés létrejötte ebben az esetben más hidrodinamikai viszonyokat teremt, mint közel 100 %-os hatásfokú fémleválasztások esetében, amelynek a megelőző példák voltak. A preferenciális leválás okozta kiindulási feldúsulást azonban ez nem befolyásolta.

Amennyiben az Sn^{2+} koncentráció 3 mmoldm^{-3} volt, az ónra vonatkozó mélységprofil függvények hasonlóan alakultak, mint ahogy azt a Cd és Co esetén láttuk (58. ábra). Amennyiben azonban az Sn^{2+} koncentrációja nagyobb volt, a Ni-dús ötvözetek helyett Sn-dús ötvözetek váltak le. Ezekben az ón móltörtje a hordozó közelében 0,8 körüli érték volt, ami a leválasztás előrehaladtával kissé csökkent. A nikkelen dús ötvözet és az ónban dús ötvözet közötti átmenet külön vizsgálatokat

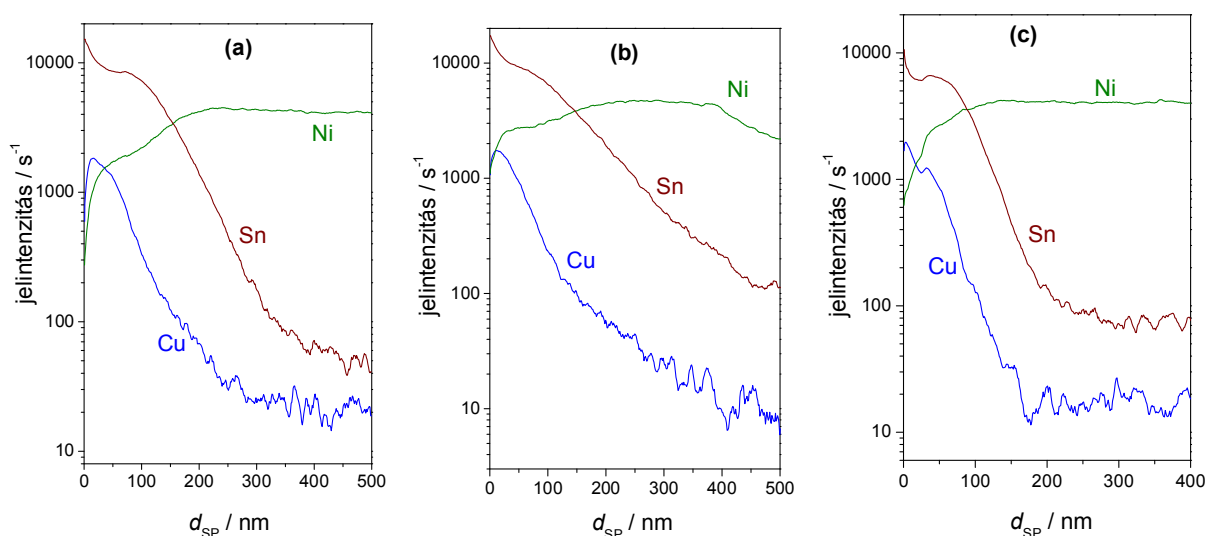


58. ábra:

Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Sn minta fordított mélységprofil függvénye. Kísérleti körülmények: $j = -15 \text{ mAcm}^{-2}$, $c(\text{Sn}^{2+}) = 3 \text{ mmoldm}^{-3}$. A beszúrt ábra az Sn mélységprofil függvényét felnagyítva mutatja a teljes mintavastagságra kiterjedően.

igényelne, ami túlmutat az eddigi munka keretein. A mélységprofil-analitikai vizsgálatok azonban felhívták a figyelmet egy igen szokatlan, de fontos folyamatra, nevezetesen a hordozóhoz tartozó Cu réteg atomjainak vándorlására. A jelenséget az 59. ábra szemlélteti. Látható, hogy a hordozóhoz tartozó Cu réteg a mélységprofil függvénye lényegesen hosszabb tartományra terül szét, mint a Cu réteg vastagsága, és a Cu móltörtje arányos lesz az Sn móltörtjével. A Cu-ra vonatkozó függvény integrálásával kiderül, hogy a mintában

össességében fellelt Cu mennyisége alulról közelíti a hordozó rétegeként a rendszerbe bevitt Cu mennyiségét. Az ón móltörtjével való együttes változás azt jelzi, hogy a Cu atomok vándorlásának hajtóereje az ónnal történő ötvöződés. Korábban ezt a jelenséget csak elvétve mutatták ki Ni-Fe [128] és Ni-Fe-Cr-Mo [129] ötvözetek Cu hordozóra történő elektrokémiai leválasztása során. Mivel a jelenség közel sem általános, érdemes lesz a későbbiekben részletesen megvizsgálni, hogy milyen kísérleti feltételek teljesülése esetén valósul meg a Cu vándorlás.



59. ábra:

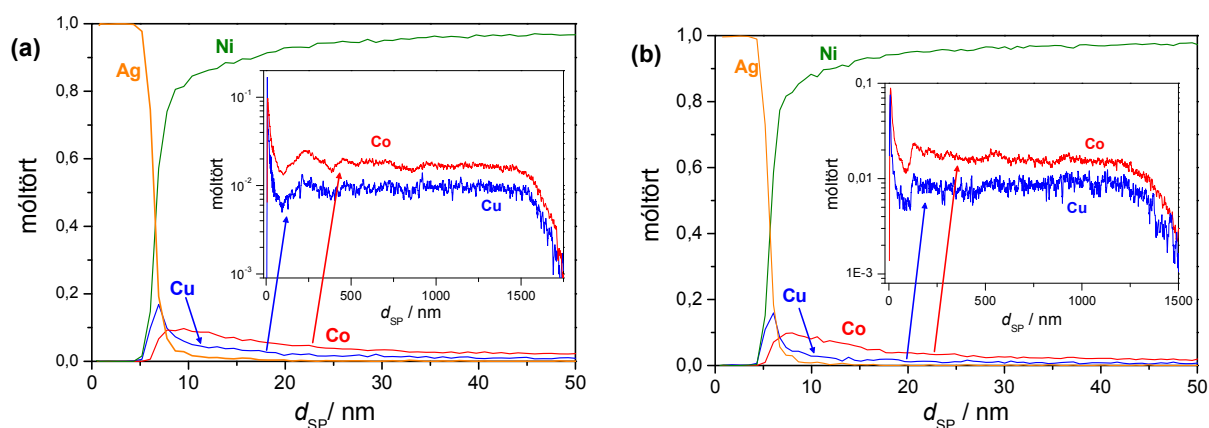
Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Sn minta fordított mélységprofil függvényei. Az eredeti hordozó minden esetben Si/Cr(5nm)/Cu(20nm) volt, $c(\text{Sn}^{2+}) = 10 \text{ mmoldm}^{-3}$. A leválasztáskor alkalmazott áramsűrűségek: (a) $-6,6 \text{ mAcm}^{-2}$, (b) $-13,5 \text{ mAcm}^{-2}$, (c) $-17,3 \text{ mAcm}^{-2}$.

VI.2. KÉT PREFERÁLTAN LEVÁLÓ KIS KONCENTRÁCIÓJÚ ÖTVÖZŐ MÉLYSÉGI ELOSZLÁSA NI ÖTVÖZETEK BEN

Az előző alfejezet nyomán felmerül a kérdés, hogy két preferenciálisan leváló ötvözőelem mélységi eloszlása egymástól független lesz-e. Ebben az alfejezetben kis koncentrációban jelen lévő Co és Cu mélységi eloszlását tárgyalom Ni-Co-Cu ötvözetekben, a következő fejezetben pedig a nagyobb ötvözőelem-koncentrációjú Ni-Fe-Co ötvözetekkel fogok foglalkozni.

A Ni-Co-Cu ötvözetek leválasztásához használt törzsoldat megegyezett a VI.1. alfejezet mintáinak készítésénél használt oldattal. Az ötvözőelemek sóinak koncentrációi a következők voltak: $c(\text{CoSO}_4) = 25 \text{ mmoldm}^{-3}$, $c(\text{CuSO}_4) = 10 \text{ mmoldm}^{-3}$. A két ötvöző közül a pozitívabb leválási potenciállal rendelkező Cu sójának koncentrációját szándékosan választottam kisebb értékűnek.

A hordozó közeli zóna vizsgálatához a korábban alkalmazott hordozók nem feleltek meg, mivel a Si/Cr/Cu katód Cu rétege nem tette volna lehetővé a Cu leválásának tanulmányozását, lévén a hordozó utolsó rétege és az esetlegesen preferenciálisan leváló Cu nem különül el egymástól. További probléma volt, hogy a Cu fedőréteg a Cu^{2+} -tartalmú oldatban korrodál (szinproporcio, Cu^+ képződik), ami a hordozó egyenletességét elrontja és a fordított porlasztási irány előnyei elvesznek [S24]. Ezért a Ni-Co-Cu ötvözetek leválasztásához Si/Cr(5nm)/Ag(30nm) hordozót használtunk. Ez a hordozó a Cr/Ag határfelületen választható el. A Cr réteg a visszamaradó Si lapon SNMS módszerrel ugyancsak kimutatható volt. Az Ag réteg tényleges vastagsága viszont rendre elmaradt a párologtatás során beállított névleges értéktől. A 60. ábra két mintán kapott és tipikusnak tekinthető mélységprofil-analitikai eredményeket mutat be.



60. ábra:

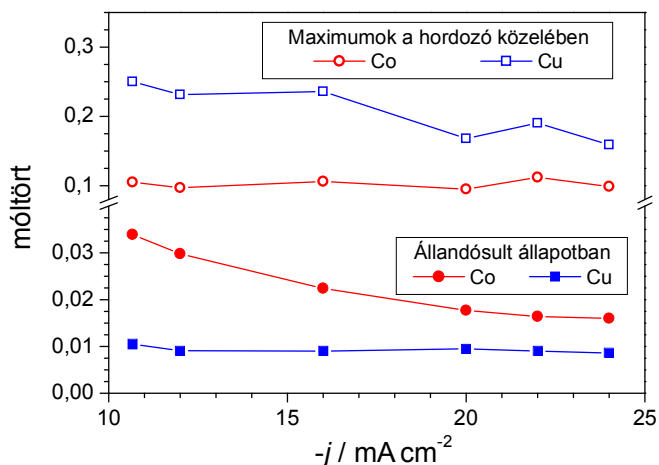
Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Co-Cu minták fordított mélységprofil függvényei. Az eredeti hordozó mindkét esetben Si/Cr(5nm)/Ag(30nm) volt. A beszúrt ábrák a Co és Cu móltörtjét mutatják a teljes mintavastagság tartományában.

A leválasztáskor alkalmazott áramsűrűségek: (a) -20 mAcm^{-2} , (b) -24 mAcm^{-2} .

A várakozásoknak megfelelően a preferenciálisan leváló komponensek (Cu, Co) móltörtjei a kiindulási zónában nagyobbak, mint az állandósult állapotban. A leválasztott mintákban a kiindulási és állandósult állapotbeli móltörtek alakulásáról a 61. ábra nyújt áttekintést. Ezen jól látható, hogy a Cu átlagos móltörtje a leválás állandósult szakaszában ($d > 200 \text{ nm}$) kisebb, mint a Co móltörtje, ami az ionkoncentrációk arányából logikusan következik is. A kiindulási zónában azonban más a helyzet: a Cu móltörtjében tapasztalható maximum a kiindulási zónában az áramsűrűségtől függetlenül meghaladja a Co móltörtjét.

A kiindulási móltörtek viszonyát a 60. ábrán látható mélységprofil függvényekkel együtt kell értékelni. Mint a fenti ábrán látható, a Cu móltörtjének maximuma mindkét esetben a Co móltörtjének maximumánál kisebb porlasztási mélységnél tapasztalható. A

maximumhelyek távolsága 3-4 nm. Ez a különbség világosan jelzi, hogy a hordozó közelében történő feldúsulás a leválási preferencia sorrendjében történik meg. A leválási potenciálok sorában első Cu leválása kezdetben nagy sebességgel zajlik, ugyanakkor a katód közeli oldatréteg kiürülése is a leghamarabb következik be. A Cu móltörtjének maximumát a leválási preferenciában öt követő elem, a Co móltörtjének maximuma követi, majd a Co leválási sebessége az oldat kimerülése miatt hasonlóképpen csökken.



61. ábra:

Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Co-Cu minták fordított mélységprofil függvényeiből leolvasott jellegzetes móltört értékek kobaltra és rézre vonatkozóan.

A preferenciálisan leváló ötvözőelemek móltörtjében ezeknél a mintáknál is megtalálható a korábban tárgyalt mintáknál is észlelt lokális minimum. Hasonlóan a többi mintához, a minimumhely itt is kb. 80 nm mintavastagságnál van.

Érdemes megemlíteni, hogy a mélységprofil függvények és a teljes áramsűrűség felhasználásával kiszámolt és a Cu leválására vonatkozó parciális áramsűrűség minden minta esetében kisebb volt, mint azonos oldatból potenciosztatikus módszerrel elemi réz leválasztásakor mért határáramsűrűség. Ebből arra is következtethetünk, hogy az ötvözetleválasztás során a kialakult állandósult összetételt korántsem kizárólag a transzportfolyamatok befolyásolják. Másképpen fogalmazva: a réz leválása nem tekinthető a nikkel leválásától független, állandó határáram-sebességgel zajló "háttérfolyamatnak", hanem a nikkel leválása gátolja a réz leválását. A Cu leválás inhíbeált mivolta Ni leválasztása során a mágneses Ni atomok klaszterképződésével elméleti modellek alapján jól magyarázható [130,131], és a jelenséget különféle leválasztási módszerekkel kapcsolatos kísérleti adatok is alátámasztják [132-138].

VI.3. ELEKTROLITIKUS Ni-Fe-Co ÖTVÖZETEK FORDÍTOTT MÉLYSÉGPROFIL-ANALÍZISE

A vascsoport három elemét egyaránt tartalmazó mágneses ötvözetek jelentősége abban áll, hogy megfelelő ötvözéssel nagy telítési indukciót lehet elérni igen kis koercitív tér mellett. A mágneses adathordozókban történő alkalmazásoknál az anyagi paraméterek ilyen találkozása ideális lehet. Mivel elektrokémiai úton lokálisan szelektív fémleválasztás érhető el a hordozó vezetővé tett részein, az elektrokémiai fémleválasztást régóta lehetséges módszerként tartják számon mágneses vékonyrétegek leválasztásához. A Ni-Fe-Co ötvözetek elektrokémiai leválasztásával kapcsolatos szakirodalom különösen gazdag (ezt az [S22] közleményben foglaltam össze). Feltűnő azonban, hogy a komponensek mélységi eloszlására vonatkozóan közölt adatok egymásnak ellentmondóak [17-20], és a 100 nm-nél kisebb vastagságú bevonatokra vonatkozó mágneses adatok is a várakozásnál lényegesen jobban szóródnak. Ezek alapos indokot szolgáltatnak a komponensek eloszlásának részletes vizsgálatára.

A Ni-Fe-Co ötvözetek leválasztására használt oldatok összetételét és a kapcsolódó szakirodalmi előzményeket a 2. táblázatban összegzem.

A Ni-Fe-Co ötvözetek vizsgálata során sikerült nemcsak nominálisan azonos, de valóban egyazon mintán hagyományos és fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatot végezni. Ez a vizsgálat – a korábban névlegesen azonos szerkezetű Co/Cu multirétegeken végrehajtott összehasonlító vizsgálatokkal együtt – képezi az alapját a fordított porlasztási irány létjogosultságának igazolásához. A vizsgálati eredményt a 62. ábra mutatja be.

A 62.(a) ábra hagyományos mélységprofil-analitikai eredménye nagyjából egyenletes mintaösszetételt jelez kisebb ingadozásokkal kb. 100 nm-es karakterisztikus ingadozási távolsággal. A hordozó közeli zóna felbontása a kb. 1,25 μm -es teljes porlasztási mélység elérésekor gyenge, az alapréteghez tartozó Cu réteg félértékszélessége 100 nm-nél is nagyobb, szemben a 20 nm-es tényleges vastagsággal. A Cu réteg porlasztása során a rétegek már keverednek, így a Cu maximális móltörtje 0,12. A Cu jel erősen aszimmetrikus alakja jelzi, hogy a minta felületi egyenetlenségei miatt lokálisan igen eltérő időpontokban hatol le a porlasztási front az alaprétegig. A hordozóhoz tartozó rétegek elmosódott mivolta világosan jelzi, hogy a leválasztott rétegben a hordozó közelében nincs esély finom összetételi változások kimutatására a hagyományos porlasztási módszer alkalmazásával.

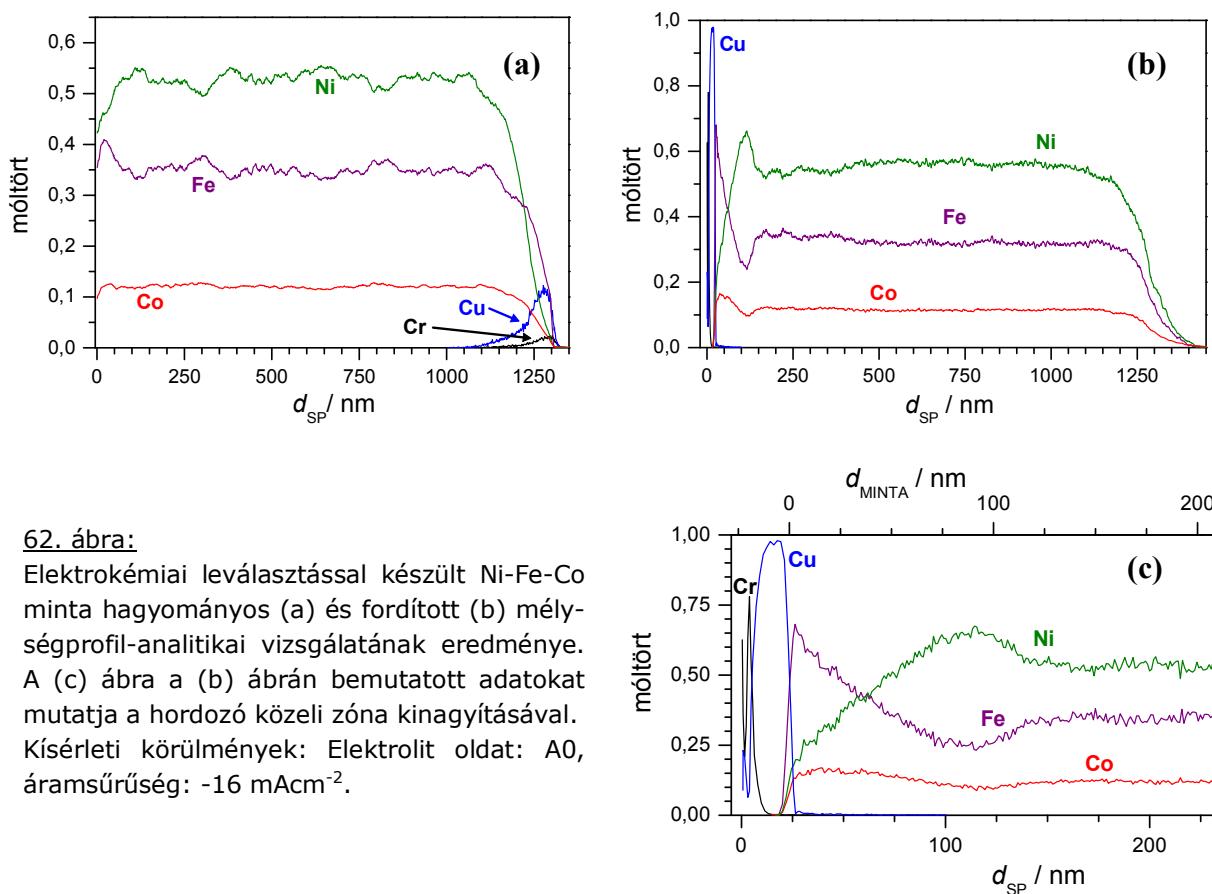
dc_92_10

2. táblázat

Ni-Fe-Co minták leválasztásához használt elektrolitoldatok összetétele és hasonló fürdők előfordulása más szakirodalmi forrásokban

Fürdő	Rövid jelölés	Komponensek megnevezése és koncentrációja / mol dm ⁻³							pH	Hivatkozás
		FeSO ₄	CoSO ₄	NiSO ₄	H ₃ BO ₃	NH ₄ Cl	Na ₃ Cit	Szaharin		
szulfátos fürdő	A0	0,025	0,075	0,20	0,40	0	0	0	2,8	17, 139-144
szulfátos fürdő szaharinnal	AS	0,025	0,075	0,20	0,40	0	0	3,3x10 ⁻³	2,8	
szulfátos fürdő ammónium-kloriddal	B0	0,025	0,075	0,20	0,40	0,28	0	0	2,8	20, 145-152
szulfátos fürdő ammónium-kloriddal és szaharinnal	BS	0,025	0,075	0,20	0,40	0,28	0	3,3x10 ⁻³	2,8	
citrátonnal stabilizált szulfátos fürdő	AC	0,025	0,075	0,20	0,40	0	0,20	0	5,3	153, 154
citrátonnal stabilizált szulfátos fürdő szaharinnal	ACS	0,025	0,075	0,20	0,40	0	0,20	3,3x10 ⁻³	5,3	
szulfátos fürdő csökkentett nikkelkoncentrációval	C0	0,03	0,15	0,12	0,40	0	0	0	2,8	
szulfátos fürdő csökkentett vaskoncentrációval	F0	0,003	0,003	0,30	0,40	0	0	0	2,8	

A 62.(b) és (c) ábrák ugyanezen minta fordított mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredményét mutatják meg különböző felbontásokban. A porlasztás korai szakaszában elért Cu réteg szimmetrikus, és a Cu//Ni-Fe-Co határ kifejezetten éles. A Cu móltörtje ebben a szakaszban megközelíti az 1-et. A Ni-Fe-Co réteg hordozóhoz közeli szakasza vasra nézve igen dús az állandósult állapotban leváló ötvözethez képest. Mivel az Fe^{2+} ionok koncentrációja a fürdőben az elektroaktív fémionok között a legkisebb, a fürdő gyors kimerülése miatt a vas móltörtje gyorsan csökken.



62. ábra:

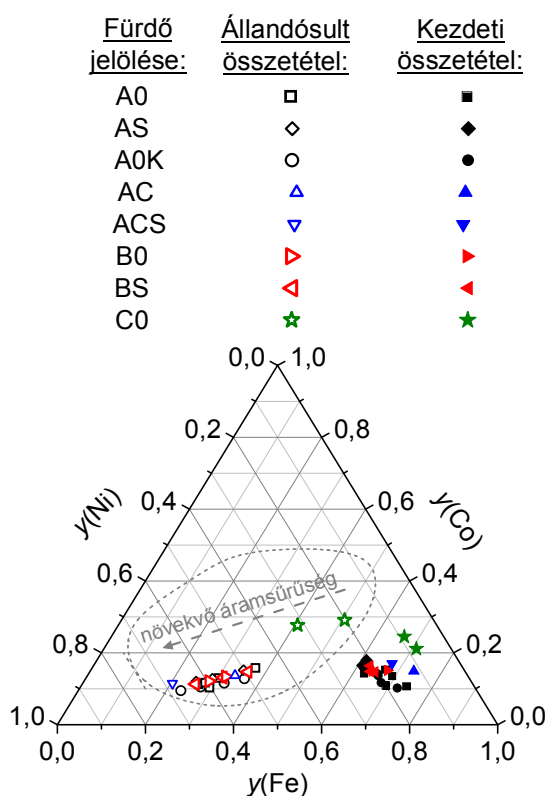
Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Fe-Co minta hagyományos (a) és fordított (b) mélységprofil-analitikai vizsgálatának eredménye. A (c) ábra a (b) ábrán bemutatott adatokat mutatja a hordozó közeli zóna kinagyításával. Kísérleti körülmények: Elektrolit oldat: A0, áramsűrűség: -16 mAcm^{-2} .

A vas móltörtjének csökkenésével párhuzamosan a kobalt és a nikkelt móltörtje a leválasztás előrehaladtával növekszik. A Co móltörtjének is van egy lokális maximuma a leválasztás korai szakaszában, kb. 30-40 nm távolságban a hordozótól. A Co maximum a kezdeti éles Fe maximumtól határozottan különválik. Mivel a Co^{2+} ionok is viszonylag kis koncentrációban vannak jelen a fürdőben, ezek felületi koncentrációja is csökken, amit maga a preferenciális leválás okoz. Mivel állandó áramot tartunk fenn, az áram áthaladása a Ni^{2+} ionok redukciója révén marad fenn, így a csökkenő Fe és Co leválási sebességet a növekvő Ni leválási sebesség kompenzálja. A fentiek alapján a Ni-Fe-Co ötvözetekről is kijelenthető, hogy a preferenciálisan leváló komponensek (Fe, Co) hordozó közeli móltörtje nagyobb az

állandósult állapotban vett móltörtnél, és a hordozó közeli feldúsulás időbeli (és ennek megfelelően térbeli) sorrendje a leválási preferencia erőssége szerint alakul, ahogy a lényegesen kisebb ötvöző-koncentrációjú Ni-Co-Cu ötvözeteknél is látható volt.

A preferenciálisan leváló fémeket is tartalmazó ötvözetek mélységprofil függvényei függetlenül alakulnak attól, hogy a lehetséges hordozók közül melyik segítségével készült a minta. A Cu és Ag rétegek jelenléte, illetve a hordozó felső rétegének anyagi minősége nem befolyásolta az eredményeket. Egyrészt e tény miatt, másrészt az átmeneti zóna kiterjedése alapján kizárható, hogy a zónás jelleg a hordozóval való specifikus kölcsönhatás miatt alakulna ki.

A vizsgált minták (kb. 30 db) szinte mindegyikénél látható volt, hogy a hordozó közeli zónában a Co móltörtjének maximumát követően az Fe és Co móltörtjének azonos távolságnál minimuma, a Ni móltörtjének viszont maximuma van. E szélsőértékek jellemző távolsága a hordozótól 90-110 nm. Az állandósult állapotban az összetétel kb. 150-180 nm



63. ábra:

A 2. táblázatban felsorolt fürdőkből leválasztott Ni-Fe-Co minták kezdeti és állandósult összetétele.

vastagság után áll csak be. A 2. táblázatban felsorolt oldatokból leválasztott minták kezdeti és állandósult állapotban vett összetétele a 63. ábra háromkomponensű összetételi diagramján látható.

A 100 nm-es vastagság körül kialakuló, a preferenciálisan leváló fémek móltört vs. porlasztási mélység függvényében látható minimum fellépése a VI. fejezetben tárgyalt egyetlen mintacsoportnál sem indokolható az elektrokémiai jelenségek modellezésekor szokásos jelenségekkel. Ha a preferenciálisan leváló ötvözők móltört-csökkenése a hordozó közeli zóna kezdeti részén az oldat kimerülésének a következménye, akkor a móltört vs. vastagság függvénynek szélsőérték-mentesen kellene alakulnia, mivel a katód közeli oldatban a reagáló ionok koncentráció-gradiense fokozatosan csökken

(hasonlóan ahhoz, mint a Cottrell-féle összefüggés tárgyalásakor kronoamperometriás körülmények között, leszámítva azt, hogy az egyenletek felállítására és megoldására itt a rendszer bonyolultsága miatt általános esetben nincs egzakt módszerünk).

A komponensek szilárd fázisban vett móltörtjének változását egzakt módon leírni csak akkor tudjuk, ha biztosak lehetünk benne, hogy az adott komponens végig határáram sebességgel válik le. Erről ötvözet-leválasztás során igen nehéz meggyőződni. Érdekes például az alábbi összehasonlítás:

Egyrészt, vegyük az adott mintára vonatkozó j_{Fe} szorzatot. Ez megadja a vas leválásának parciális áramsűrűségét. Mivel az adott összetételi tartományban a Ni-Fe-Co ötvözetekre vonatkozóan a ρ/M hányados alig változik [154], továbbá a leválasztás hatásfoka 1-hez igen közel van, a porlasztási mélységet igen könnyű leválasztási időre átszámítani az alábbiak alapján:

$$t = \frac{zF}{j} \frac{\rho}{M} (d_{\text{SP}} - d_{\text{H}}) , \quad (17)$$

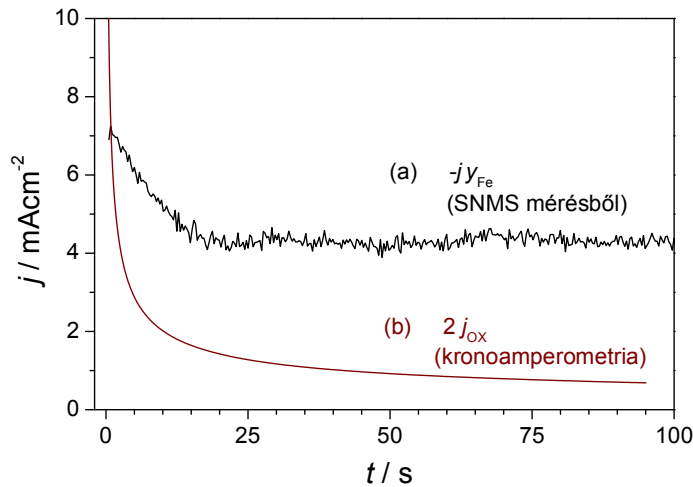
ahol d_{H} a hordozó vastagsága (ennek értékét magáról a mérési adatsorról olvassuk le). Ezzel megkapjuk az $y_{\text{Fe}}(d_{\text{SP}})$ függvényből a $j_{\text{Fe}}(t)$ függvényt.

Másrészt, az Fe^{2+} ionok reagálásának várt maximális sebességét megbecsülhetjük a többi ion redukciójának sebességétől függetlenül, ha ugyanabban a cellában ugyanazon oldat felhasználásával és inert elektród (Pt) segítségével megmérjük az $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$ reakció kronoamperometriás válaszfüggvényét. Ez utóbbi reakció áramsűrűségének kétszerese lesz a vas várt parciális áramsűrűsége az ötvözet-leválasztáskor (a kétszeres szorzó a két folyamatban résztvevő elektronok számának különbsége miatt van).

A fenti összehasonlítást a 64. ábra szemlélteti. Azt az igen meglepő eredményt kapjuk, hogy az ötvözet leválasztása során az Fe^{2+} ionok redukciójának sebessége nagyobb, mint amit a tisztán diffúziós határáram alapján várhatnánk. Világos, hogy vagy a nagy sebességű leválasztás során a diffúzió kívül más hajtóerővel is számolni kell a reagáló ionok transzportját illetően, vagy a hidrogénfejlődés – még ha kicsi is a sebessége – számottevő konvektív hatást képvisel, ami a transzportfolyamatokat felgyorsítja.

Minél kisebb a Fe^{2+} ionok koncentrációja, adott leválási sebességnél annál közelebb kerülünk ahhoz a helyzethez, hogy a vas leválásának folyamata határáram sebességgel zajlik. Másképpen fogalmazva: minél kisebb az erős leválási preferenciát mutató komponens

koncentrációja, annál kisebb az ion felületi koncentrációja a leválás során, és annál közelebb van a leválásának parciális áramsűrűsége a Cottrell-egyenlethez.



64. ábra:

(a) Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Fe-Co minta fordított mélységprofil analíziséből számolt, az Fe leváláshoz tartozó parciális áramsűrűség időfüggése. A minta készítésekor az áramsűrűség: -12 mA cm^{-2} .

(b) Hagyományos kronoamperetriás görbe az Fe^{2+} ionok oxidációjára vonatkozóan Pt elektródon. Potenciál: $+0,7 \text{ V vs. SCE}$.

Elektrolit oldat mindkét esetben: A0.

[S24]

Az SNMS mérésekből számolt $j_{\text{Fe}}(t)$ függvény bizonyos esetekben akár az Fe^{2+} ionok diffúziós együtthatójának becslésére is alkalmas. Ehhez az Fe^{2+} ionon koncentrációjának elég kicsinek kell lennie (a koncentráció azonban nem csökkenthető nagyságrendekkel, mert a mélységprofil-analízis eredményében mutatkozó szórás végül lehetetlenné teszi a kiértékelést). A $c(\text{Fe}^{2+}) = 3 \text{ mmol dm}^{-3}$ esetben a módszer jól működött. A 65. ábra tanúsága szerint az $y_{\text{Fe}}(d)$ függvényből származtatott $y_{\text{Fe}}(t)$ függvénnyel a Cottrell-féle kiértékelés kielégítően elvégezhető, amit a 3. táblázat adatai is mutatnak. A kiértékeléshez a Cottrell egyenletbe a vas leválásának parciális áramsűrűségét írjuk:

$$y_{\text{Fe}} I = nFAc \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (18)$$

Ennek alapján az $y_{\text{Fe}}(t^{-1/2})$ függvény meredeksége:

$$m = \frac{nFc}{j} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

illetve a diffúziós együttható a meredekséggel kifejezve:

$$D = \pi \left(\frac{mj}{nFc} \right)^2 \quad (20)$$

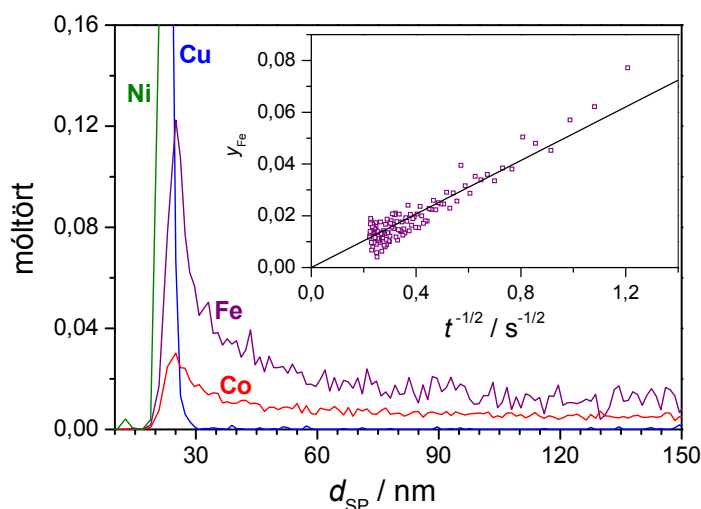
A kronoamperetriás módszerrel a többi minta készítésével megegyező körülmények között mért, illetve Pt mikroelektródon az $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$ reakció határáramának

mérése alapján kapott átlagos $D(\text{Fe}^{2+}) = 6,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ értékek a szakirodalmi források adataival is közelítőleg egyeznek [118,155].

3. táblázat

Az F0 jelű fürdőből leválasztott Ni-Fe-Co minták fordított mélységprofil-analízisének eredményéből számolt, az Fe^{2+} ionokra vonatkozó diffúziós együtthatók értékei

j / mAcm^{-2}	-6,5	-8,7	-10,8	-15,1
$D / \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$8,5 \times 10^{-10}$	$7,3 \times 10^{-10}$	$6,1 \times 10^{-10}$	$5,7 \times 10^{-10}$



65. ábra:

Elektrokémiai leválasztással készült Ni-Fe-Co minta fordított mélységprofil-analízisének eredménye. A beszűrt ábrán: a fő ábra $y_{\text{Fe}}(d_{\text{SP}})$ függvényéből számolt transzformált a diffúziós együttható becsléséhez a leválasztott réteg kezdeti szakaszán mért adatokkal (a hordozótól nagy távolságban mért adatokat az áttekinthetőség kedvéért elhagytam).

Elektrolit oldat: F0

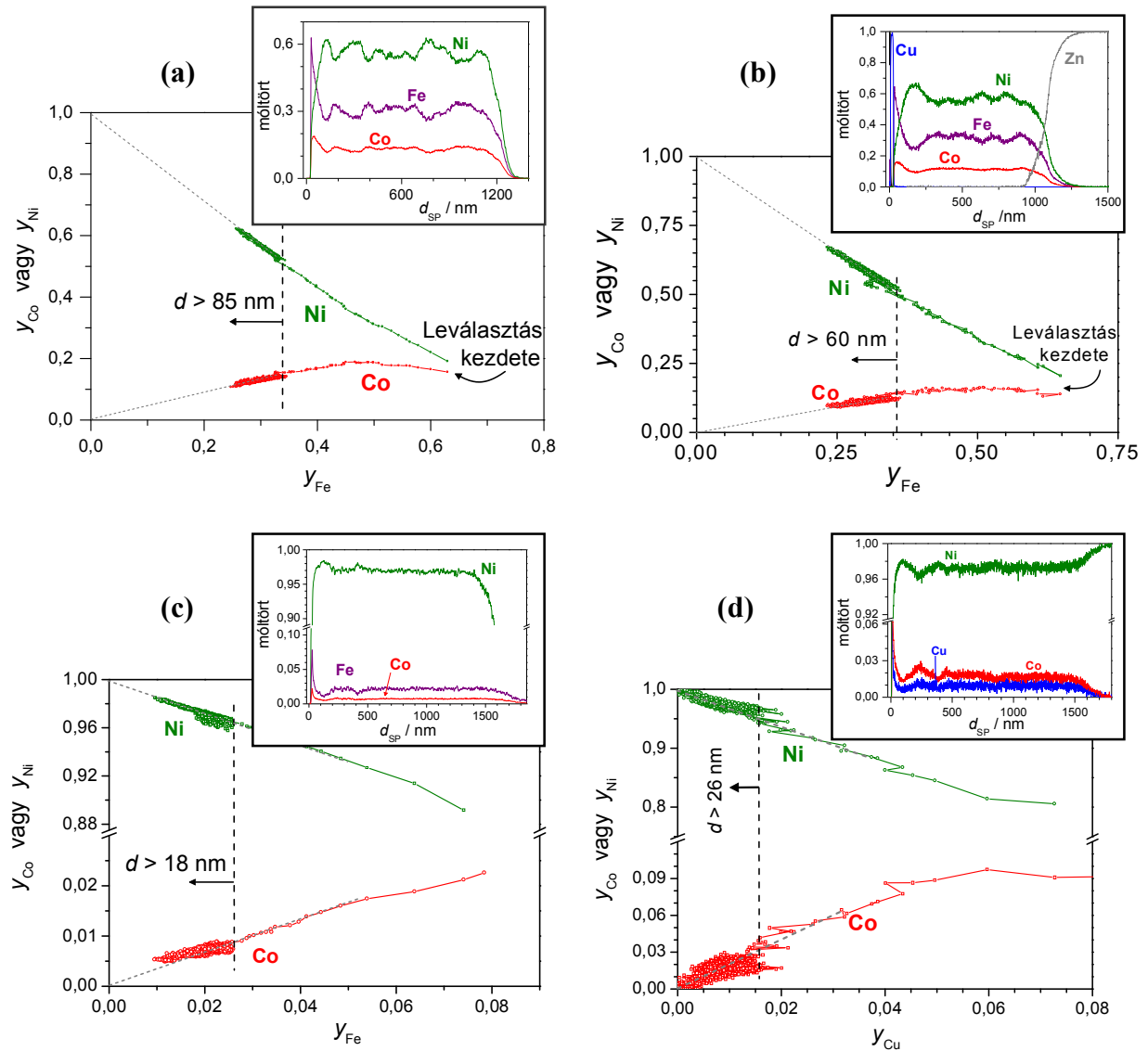
Áramsűrűség: $-15,1 \text{ mAcm}^{-2}$.

Végezetül megjegyzem, hogy az SNMS módszerrel történő fordított mélységprofil-analízis a leválasztott ötvözetek főkomponenseinek és szennyezőinek szimultán elemzésére is alkalmas. Például, a Ni-Fe-Co ötvözetekbe beépülő kén koncentrációja szaharint tartalmazó és anélkül készült fürdőkéből nagy érzékenységgel mutatható ki [S22].

VI.4. PREFERÁLTAN LEVÁLÓ KOMPONENSEK MÉLYSÉGI ELOSZLÁSÁBAN KIMUTATOTT KORRELÁCIÓK

A fordított mélységprofil függvényeken szinte minden esetben látható, hogy a preferenciálisan leváló komponens móltörtjének a hordozó közeli zóna és az állandósult állapot között minimuma van, holott monoton lefutású függvényt várnánk. Amikor két preferenciálisan leváló fém is van az ötvözet fő komponense mellett, akkor e két fém móltörtjének változásait érdemes együtt vizsgálni, mind a hordozó közeli zónában, mind az állandósult állapotban. A 60.(a), 60.(b) és 62.(a) ábrák alapján könnyen lehet olyan benyomásunk, hogy a preferenciálisan leváló komponensek koncentrációinak változása egymástól nem független. A kvalitatív benyomás helyett a következő mennyiségi összehasonlítás kínálkozik. Vegyük a

egyik preferenciálisan leváló komponens móltörtjét, és tekintjük ezt független változónak. Ábrázoljuk a többi komponens móltörtjét a kiválasztott móltört függvényében úgy, hogy az azonos porlasztási mélységhez tartozó adatok képezzék az összetartozó adatpárokat. Az így kapott függvénykapcsolat bemutatására a 66. ábra szolgál, amin több különféle ötvözet összetételre és leválasztási körülményre vonatkozó adatot tüntettem fel.



66. ábra:

Elektrokémiai leválasztással készült minták fordított mélységprofil függvényei (az ábrákon jobb oldalt fent) és az egyes komponensek móltörtje a legerősebb leválási preferenciával rendelkező komponens móltörtjének függvényében.

(a) Ni-Fe-Co ötvözet; fürdő jele: BS, áramsűrűség: -16 mA/cm^2 .

(b) Ni-Fe-Co ötvözet; fürdő jele: A0, áramsűrűség: -16 mA/cm^2 .

(c) Ni-Fe-Co ötvözet; fürdő jele: F0, áramsűrűség: $-15,1 \text{ mA/cm}^2$

(d) Ni-Co-Cu ötvözet; fürdőösszetételt lásd a VI.2. részben, áramsűrűség: -20 mA/cm^2

[S22,S24]

Látható a 66. ábrán, hogy a második (azaz: nem a független változóként kezelt) preferenciálisan leváló komponens móltörtje az állandósult állapotban történő leváláskor egyenesen arányos a kiemelt (azaz: független változóként kezelt) komponens móltörtjével. Függvénykapcsolattal kifejezve: $y_2 = ky_1$. Mivel összesen 3 komponens van a vizsgált rendszerekben, ebből következik, hogy a legkisebb leválási preferenciát mutató fém (ami itt minden esetben Ni) móltörtje szintén lineárisan arányos a kiválasztott komponens móltörtjével, de ez esetben $y_{Ni} = 1-(k+1)y_1$.

A 66. ábrán bemutatott kétféle ternér rendszerben a preferenciálisan leváló komponensek együttleválási módja eltér. Míg az Fe és Co egyaránt anomális együttleválást mutat Ni mellett, addig a Ni-Co-Cu rendszerben a Cu normális együttleválási móddal jellemezhető mindkét másik komponenssel szemben. Ebből az következik, hogy a két preferenciálisan leváló komponens móltörtjének szimultán változását nem az anomális leválás leírására használt igen bonyolult modellekben kell keresni, hanem sokkal általánosabb okokban.

Tekintet nélkül a leválás pontos kinetikai leírására, feltételezhető, hogy a preferenciálisan leváló komponenseknek a szilárd fázisba történő beépülési sebessége egyenesen arányos a megfelelő fémionnak a felület közelében vett koncentrációjával. Ekkor, ha a transzportsebességben nem egyfajta ionra nézve, hanem az egész elektrolit oldatot érintően történik változás, akkor az összes ion transzportsebessége egyforma mértékben változik meg. Így az összes preferenciálisan leváló fém ionjának felületi koncentrációja egyszerre nő meg, és érthetővé válik, hogy a szilárd fázisban a móltörtjeik miatt egyenesen arányosak akkor is, ha a levált anyag összetétele a növekedési irányban fluktuál.

Fontos emlékeztetni a III. fejezetben a kísérleti körülmények között említett azon tényre, hogy a leválasztással kapcsolatos kísérletek nyugvó oldattal és vízszintes helyzetű, felfelé néző katóddal történtek. A rendszerben tehát nem volt olyan hidrodinamikai kontroll, amit rendszerint forgó elektródokkal valósítanak meg. Emiatt a rendszerben fellépő spontán keveredés vagy áramlás hatása erőteljes lehet. A katód felfelé néző helyzete mint kísérleti körülmény azért fontos, mert a fémleválás – és a vele párhuzamosan zajló, az anód felé irányuló aniontranszport – következtében az ionok átviteli számára való tekintet nélkül a katód közelében az oldat koncentrációja csökken, és mivel fém sókról van szó, az oldat sűrűsége szintén csökken. Ez egyszerű gravitációs áramláshoz vezethet, aminek fellépéséhez a sűrűségkülönbségnek el kell érnie egy küszöbértéket. Amikor azonban a lecsökkent sűrűségű oldat helyét friss, a tömbi összetétellel megegyező oldat foglalja el, az áramlás hajtóereje megszűnik,

azaz a folyamat szakaszosan zajlik. Ez a kép összhangban van a mélységprofil-függvényekben tapasztalt változásokkal.

Itt érdemes visszatérni arra, hogy vajon miért látunk minimumot a preferenciálisan leváló komponens móltörtjében az állandósult állapot elérését megelőzően akkor is, ha csak egyetlen preferenciálisan leváló ötvöző van jelen. Ekkor persze ennek a komponensnek a móltörtjét nincs mivel korrelációba hozni. A fent vázolt, az oldatsűrűség változásán alapuló elképzelés ekkor is alkalmazható: a gravitáció okozta áramlás csak az oldatkoncentráció változásának véges (értsd: nem tetszőlegesen kicsiny) értéke mellett indul be. Kezdetben, amíg a csökkent koncentrációjú zóna kiterjedése az oldatban túl kicsi, az áramlás nem indul be, és a kiürített zóna az állandósult állapotban vett vastagságánál ideiglenesen nagyobb távolságra is kiterjedhet. Emiatt az adott ion felületi koncentrációja, illetve határáram-sebességgel történő leválás esetén a felületnél vett koncentráció-gradiense kisebb lesz, mint az állandósult állapotban. Ez pedig állandó árammal történő leválasztás esetén a móltörtben minimumot fog eredményezni a gravitációs áramlás beindulása előtt.

A fent ismertetett elképzelés a preferenciálisan leváló komponens mélységprofil-függvényében az állandósult állapot elérését megelőző szakaszban talált minimumot ellentmondásmentesen megmagyarázza a komponensek számától és az együttleválás kinetikájának ismeretétől függetlenül.

VII. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI HASZNOSÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI ÉS A TOVÁBBI KUTATÁSI IRÁNYOK

Az elért eredmények a gyakorlatban számos helyen hasznosíthatók:

A *multirétegek leválasztásával kapcsolatos eredmények* lehetővé teszik a leválasztási körülmények optimális megválasztását, továbbá a rétegösszetételek és rétegvastagságok tudatos tervezését. A bemutatott eredmények ugyancsak lehetőséget nyújtanak a leváló nanoszerkezetek mágneses és magnetotranszport sajátosságainak tudatos kialakítására. Az óriás mágneses ellenállást mutató multiréteges anyagokon túllépve, az itt bemutatott tapasztalatok jól hasznosíthatók olyan anyagok leválasztásában, ahol különféle Curie hőmérsékletű és egymástól mágneses szempontból jól elválasztott rétegek létrehozása a cél. Ilyen anyagokra van például szükség a magnetokalorikus hűtéshez, ahol a hűtés hatásfokát az aktuális hőmérséklet és a Curie hőmérséklet különbsége határozza meg. Az elektrokémiai fémleválasztás egyedi lehetőséget kínál az ilyen célokra alkalmazható modulált összetételű rendszerek előállítására. Az első próbálkozásokat ilyen anyagok előállítására már megtettük [E15].

A *fémötvözetek leválasztásával kapcsolatos eredmények* rámutatnak arra, hogy a gyakorlatban egyre fontosabbá váló ultravékony bevonatok összetételének megtervezése különös gondosságot igényel. A bemutatott eredmények abba az irányba mutatnak, hogy 150 nm-nél kisebb bevonat-vastagság esetén az egyenárammal leválasztott ötvözetek nem homogének. Amennyiben az ötvözetek tömbi sajátosságait szeretnénk kihasználni, ennél a küszöbértéknél lényegesen vastagabb galvanikus bevonatok létrehozására van szükség. Valószínű, hogy például az elektrokémiai leválasztással létrehozott ultravékony Ni-Fe-Co bevonatok mágneses tulajdonságaiban korábban tapasztalt anomáliákat a figyelembe nem vett hordozó közeli átmeneti zónával lehet magyarázni.

Az ötvözetekkel kapott eredmények lehetőséget nyújthatnak például arra, hogy kis koncentrációban jelen lévő ötvözőelemből modulált leválasztás segítségével a hordozóra jól tapadó köztes zónát lehessen létrehozni, miközben a tapadást segítő átmeneti réteget követő tömbi anyag tulajdonságait a kis koncentrációjú ötvöző már érdemben nem befolyásolja.

Az előző fejezetekben bemutatott munka további kérdéseket vet fel. Érdemes lenne például megvizsgálni, hogy az itt nem említett, de a tárgyalt ötvözetekhez hasonlóan preferenciális leválást mutató ötvözők jelenléte más esetekben is létrehoz-e az általam bemutatott esetekhez hasonló összetételi változást a növekedési irány mentén. Érdekes lehet ez

például cink és nikkel, illetve cink és kobalt esetére. Ezeket az ötvözeteket egyre gyakrabban próbálják alkalmazni tiszta kadmium bevonatok helyettesítésére annak alapján, hogy a cink ötvözése egy nemesebb elemmel növeli a korrózióval szembeni ellenállást [156]. Az elektrokémiai úton leválasztott cinkötvözetek a gyakorlati jelentőség mellett elméletileg azért is fontosak, mert a cink ugyancsak anomális leválást mutat a vascsoport elemei mellett [26,157], így a Zn-(Fe,Co,Ni) ötvözetek mélységprofiljának ismerete az anomális együttleválás jelenségének egységes tárgyalását is lehetővé teheti. Ugyancsak érdekes lehet a mélységprofil vizsgálatokat négykomponensű, például Ni-Fe-Co-Zn vagy Ni-Fe-Co-Cu rendszerekre is elvégezni annak ellenőrzésére, hogy a leválási preferenciák sorrendje szerint nagyobb komponensszám mellett is kialakulnak-e a helyi összetétel szélsőértékei (mind az átmeneti zónában látott összetételi maximumok, mind az állandósult állapotú leválást megelőző minimumok), és érvényesülnek-e az összetételi korrelációk a helyi összetételi fluktuációkban.

Bár technikailag igen nehéz és a gyakorlati esetektől messze áll, hasznos lenne kipróbálni, hogy kontrollált hidrodinamikai körülmények között leválasztott ötvözetek fordított mélységprofil függvényeiről eltűnnek-e azok a jellegzetességek, amiket a gravitáció okozta áramlásnak lehetett csak tulajdonítani. E kísérletek azért jelentenek különösen nagy kihívást, mert különlegesen megmunkált és ultravékony rétegeket tartalmazó hordozót centrálisan forgó elektródként üzemeltetni csak egyedi kialakítású speciális cellában lehet, és az elektromos hozzáférés biztosítása sem egyszerű feladat.

Ugyancsak ellenőrzést kíván az a feltételezés is, hogy a leválasztott anyagban tapasztalt összetételi változások a katód környezetében bekövetkező és az elektrolitoldat koncentrációit érintő változásokkal összhangban történnek-e. Ehhez vékony oldatrétegek összetételének *in situ* vizsgálata szükséges, és vélhetően speciálisan kialakított elektrokémiai és optikai mérőrendszer lenne kívánatos.

Az ötvözetek hordozó közeli zónájában kimért összetételi változások felvetik azt a kérdést, hogy tapasztalhatnánk-e hasonló változásokat, ha a leválasztást egyrészt állandó elektródpotenciál alkalmazásával, másrészt – bármelyik kontroll paraméter alkalmazásával – impulzusos üzemmódban vezetnénk. Az eddigi előzetes eredményeink azt mutatják, hogy állandó potenciál alkalmazásával a zónás összetétel ugyanúgy kialakul, mint állandó áram alkalmazásával, ráadásul az áram–idő függvényt itt minden esetben mérni kell és analitikus függvényvel közelíteni (illeszteni) is kell ahhoz, hogy a mélységprofil adatokat kielégítően értelmezhesük. Az impulzusos leválasztás viszont már 0,2-es cikluskitöltési tényező mellett is egyenletes mintaösszetételhez vezet.

Mivel az ötvözetek mélységprofil-analitikai vizsgálatának egyik kiemelt célja a mágneses anyagok vizsgálata volt, az összetételi vizsgálatokat össze kell majd kapcsolni mágneses vizsgálatokkal is. Nevezetesen, bizonyítani kell, hogy a mágneses tulajdonságokban valóban az összetételi változások hatása mutatkozik meg, ha a teljes mintavastagság az átmeneti zóna vastagság-tartományába esik.

A mélységprofil-analitikai eredmények megadják a leválasztott ötvözetek összetételének időbeli változását. Az anomális együttleválás kinetikai modelljeivel eddig minden esetben az állandósult állapotban történő leválás esetét tárgyalták. Nyilvánvaló azonban, hogy egy hiteles modellnek az időbeli fejlődést is reprodukálnia kell. E törekvés érdekében együttműködést igyekszem kialakítani olyan kutatócsoportokkal, ahol a szükséges számítási kapacitás és tapasztalat rendelkezésre áll.

Végezetül érdemes megemlíteni még azt is, hogy a jelen munkában kizárólag SNMS módszerrel elvégzett mélységprofil-analitikai vizsgálatokat kívánatos lenne más, például GDOES módszerrel is ellenőrizni. A két módszer nagyon hasonló információtartalma ellenére az áttérés egyik módszerről a másikra nem triviális. Mivel a GDOES módszernél a külső teret és a belső csökkentett nyomású teret rendszerint maga a minta választja el, nyilvánvaló, hogy ilyen berendezés alkalmazásához nemcsak önhordó, de az általam készített néhány μm vastagságú mintáknál lényegesen szilárdabb mintára van szükség. Az ezirányú fejlesztés is fontos célja lesz a jövőbeni munkáimnak.

VIII. AZ ÚJ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA (TÉZISEK)

A. Eredmények a mágneses/nemmágneses multirétegek elektrokémiai leválasztásával és a kapott anyagok fizikai tulajdonságaival kapcsolatban

- T1 Mágneses/nemmágneses multirétegek egyfűrdős rendszerből impulzusos módszerrel történő elektrokémiai leválasztásának tanulmányozása során megállapítottam, hogy a pozitívabb leválási potenciállal rendelkező nemmágneses fém ionjainak jelenléte számottevően befolyásolhatja a már leválasztott kevésbé nemes mágneses réteg viselkedését [S1, S2, S4, S5]. A nemesebb fém leválasztási körülményeinek helytelen megválasztása azt eredményezi, hogy az utolsóként létrejött mágneses réteg oldódik, míg a nemesebb fémből leválasztott réteg vastagabb lesz az adott leválasztási impulzus paramétereiből számolt nominális rétegvastagságnál. Az oldódási folyamatot a keresztmetszeti csiszolatokon felvett elemtérkép is kimutatja olyan módon, hogy a nemmágneses $\rightarrow$ mágneses és a mágneses $\rightarrow$ nemmágneses réteghatárok élessége különböző [S10]. A mágneses réteg oldódásának mértékét és a nemmágneses fém ezzel azonos mértékű többlet leválását a multiréteg bruttó összetételéből [S4, S10], illetve a nemmágneses fém potenciosztatikus impulzussal történő leválasztása esetén az adott impulzusban felvett áram-idő függvényből lehet kiszámítani [S5]. Kimutattam, hogy a mágneses fém és a nemmágneses fém ionja közötti cserereakció (cementálódás) önmagában is elegendő lehet multiréteges bevonat létrehozásához [S2].
- T2 Co/Cu multirétegek elektrokémiai leválasztásával kapcsolatban számos fűrdőre igazoltam, hogy a közkeletű ciklikus voltammetriás elővizsgálat nem megbízható módszer a nemesebb fém leválasztási körülményeinek pontos meghatározásához. Ehelyett olyan optimálási módszert javasoltam [S7], amely a nemesebb fém leválasztására használt potenciosztatikus impulzus során felvett áram-idő függvény elemzésén alapul, és olyan potenciált jelöl ki a nemesebb fém leválasztásához, amelyen az előzőleg leválasztott mágneses réteg anyagának sem a további leválása, sem az oldódása nem történhet meg. A kidolgozott módszer hatásosnak bizonyult más normális együttleválási módot mutató mágneses/nemmágneses fém párok leválasztási körülményeinek optimális megválasztásában is (pl. Co/Ag [S17]). A nemesebb fém leválasztásához helyesen megválasztott elektródpotenciál lehetővé teszi, hogy a multiréteg bruttó összetételét és az egyes rétegek vastagságát a leválasztás paramétereiből is meghatározhassuk [S14].

- T3 Egységes módon értelmeztem az elektrokémiai fürdőkben alkalmazott komplexképzők és egyéb, a felületen megkötődni képes adalékanyagok hatását a multirétegek elektrokémiai leválasztása során [S3, S20]. Rámutattam, hogy az adalékanyagok mindegyike a kristálynövekedés folyamatára nézve inhíbeáló hatású, így alkalmazásukkor a kialakuló kristályméret és a szerkezeti rendezettség csökken. A mágneses ellenállás adalékanyagok hatására történő csökkenésének a kristályhatárokon történő megnövekedett elektron-szórás, a réteges szerkezet fokozott rendezetlensége és a határréteg élességének csökkenése egyaránt oka lehet.
- T4 Az elektrokémiai úton leválasztott Co-Cu multirétegek kristályszerkezetéről megállapítottam, hogy az erősen függ a hordozó felületének sajátságaitól. A kívánt multiréteg periodicitásához képest nagy felületi érdességet mutató és megfelelő kristálytani illeszkedést nem biztosító hordozó felületén a leválás kezdeti szakasza szabályos multiréteges periodicitást nem mutató bevonathoz vezet, és csak mintegy 50 nm vastagság elérése után indul meg a már kimutathatóan réteges növekedés [S6]. A kívánt multiréteg periodicitásához képest kis felületi érdességet mutató és megfelelő kristálytani illeszkedést is biztosító hordozón a rendezetlen kiindulási zóna nem volt kimutatható. A multiréteges periodicitást jelző szatellit-csúcsok a röntgendiffrakciós mérésekben annál élesebben jelentkeznek, minél kisebb a kiindulási felületi érdesség [S6, S10] és minél kisebb a határrétegek élességét csökkentő fémoldódás lehetősége a mágneses $\rightarrow$ nemmágneses impulzusváltások során [S14]. A minták textúrája és a Co rétegek tökéletlen elhatárolása miatt kialakuló, a multirétegtől eltérő kristálytani módosulatú Co kristályok aránya egymással korrelált módon változik, és a mágneses ellenállás optimumát jelentő Cu rétegvastagság megegyezik a szerkezeti optimumot jelentő Cu rétegvastagsággal [S14].
- T5 Elektrokémiai úton leválasztott, különféle vastagságú Co és Cu rétegeket tartalmazó Co/Cu multiréteg minták vizsgálatával megmutattam, hogy a minták mágneses ellenállása jellegzetes módon változik meg, ha az egyes rétegvastagságokat a folytonosságot biztosító minimális rétegvastagság alá csökkentjük [S8]. A nemmágneses réteg túl kicsi vastagsága óriás mágneses ellenállás helyett anizotrop mágneses ellenállást eredményez. A Cu réteg folytonosságot biztosító küszöbvastagsága a leválasztáshoz használt fürdőre jellemző, de mindig a 0,8-2,5 nm közötti tartományban van [S8, S14]. Mindkét réteg vastagságával a folytonosságot biztosító határ alatt maradvá granuláris jellegű anyagot kapunk, amelyben réteges rend nem mutatható ki, és a mágneses

ellenállást a szuperparamágneses járulék dominálja [S8]. Kimutattam, hogy a minták szerkezete szintén szorosan összefügg a rétegvastagságokkal. Co/Cu multirétegek kristálytani paraméterei szoros összhangban változnak a mágneses ellenállással annak megfelelően, hogy a Cu réteg vastagsága a folytonossági határ alatt vagy felett van-e [S14, S16].

- T6 Megmutattam, hogy elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multirétegek esetén a mágneses ellenállás szuperparamágneses járuléka erőteljesen függ a Co réteg Cu tartalmától [S9]. A jelenség a Co és Cu kedvezőtlen elegyedési sajátságaival és az ebből fakadó szegregációval magyarázható. A rezet különböző koncentrációban tartalmazó kobalt rétegekkel felépített multirétegek mikroszerkezetének vizsgálatával kimutattam, hogy a szegregációs folyamat elsősorban a szemcsehatárokon megy végbe [S23].
- T7 Elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multirétegek mágneses ellenállásának hőmérsékletfüggését vizsgálva igazoltam, hogy a minták tulajdonságait a kölcsönható szuperparamágneses rendszerek elmélete alapján lehet értelmezni [S11]. Módszert dolgoztam ki arra vonatkozóan, hogy miként lehet kizárólag a magnetotranszport adatokból kiszámolni a tényleges átlagos mágneses tartományméretet és a kölcsönhatást jellemző energetikai paramétert [S11]. A kidolgozott módszert Co/Ag multirétegek vizsgálatában is sikerrel alkalmaztam [S17].

B. Eredmények az elektrokémiai leválasztással létrehozott multirétegek komponens-eloszlásával kapcsolatban

- T8 Megmutattam, hogy az elektrokémiai úton leválasztott multirétegek mélységi komponenseloszlása SNMS módszerrel jól vizsgálható [S13, S15]. Kimutattam, hogy a mélységprofil-analitikai módszer hagyományos porlasztási irányban történő alkalmazásakor a még feloldható réteg legkisebb vastagsága a porlasztás kezdetekor 20 nm, és a rétegszerkezet kimutatásához szükséges minimális rétegvastagság a porlasztási folyamat előrehaladtával növekszik [S15].
- T9 Elektrokémiai leválasztással előállított Co-Ni-Cu/Cu multirétegek bruttó összetételének elemzésével kimutattam, hogy a kobaltot és nikkelt tartalmazó mágneses rétegben a rétegnövekedés irányában összetételi gradiensnek kell kialakulnia [S12]. A jelenséget két tényező együttes hatása okozza: egyrészt a kobalt preferált leválása a nikkel mellett, másrészt az elektrolit kimerülése a katód közelében a nagy sebességgel leváló kobalt ionjaira nézve az adott réteg növekedésének kezdeti szakaszában. A bruttó összetételnek

a rétegvastagságoktól való függése alapján levont következtetést SNMS mélységprofil-analitikai módszer alkalmazásával közvetlenül is igazoltam [S13]. Értelmeztem a Co-Ni rétegekben kialakuló Co:Ni aránynak a leválasztáshoz használt áramsűrűségtől való függését [S13].

- T10 Mintakészítési módszert dolgoztam ki abból a célból, hogy az elektrokémiai úton leválasztott anyagok mélységprofil-analitikai vizsgálatát ne a leválasztás befejezésekor kialakuló viszonylag durva felület irányából, hanem a létrehozott rétegnek a hordozó elválasztása után kapott kis felületi érdességű kiindulási zónája felől lehessen végrehajtani (fordított porlasztási irány) [S18, S21]. Kimutattam, hogy a mélységprofil-analízis lényegesen jobb feloldással jellemzi a hordozó közeli zónát és rétegszerkezetet 10 nm-nél kisebb rétegpár-vastagság esetén, ha az analízist a hordozó elválasztása után kapott kis érdességű felület irányából indítjuk [S18, S21].
- T11 Megmutattam, hogy az elektrokémiai úton leválasztott Co/Cu multirétegek esetén a felületi érdességnek a leválasztás előrehaladtával történő megnövekedése meghatározó szerepet játszik a minták komponens-eloszlásában [S18]. Matematikai eljárást javasoltam arra, hogy a leválasztás egyes fázisai után atomerő-mikroszkóppal mért felületi érdességet miként kell figyelembe venni a komponensek eloszlásának kiszámításában és a kialakuló réteghatárok hullámosságának jellemzésében [S18]. Bizonyítottam, hogy a Co/Cu multirétegek esetén a kísérleti mélységprofil-analitikai eredmények a felületi érdesség vastagság-függésének figyelembe vételével számolhatóak [S18].

C. Az elektrokémiai leválasztással előállított fémötvözetek komponens-eloszlásával kapcsolatos eredmények

- T12 Elektrokémiai úton leválasztott Ni-Fe-Co ötvözetek vizsgálatával megmutattam, hogy fordított mélységprofil-analízissel jól vizsgálhatók a hordozó közelében kialakuló azon átmeneti zónák, amelyeknek még a létrejötte sem mutatható ki a hagyományos porlasztási irány alkalmazásával [S19, S22]. A leválás során a hordozó közeli zónában a vas móltörtje minden vizsgált elektrolit-összetétel és áramsűrűség esetén lényegesen nagyobb volt, mint a leválás állandósult állapotában [S22]. Az állandósult állapotot minden vizsgált körülmény esetén kb. 150 nm vastag réteg leválása után értük el [S22].
- T13 A fordított mélységprofil-analízis segítségével számos bevonat-összetétel esetén kimutatható volt, hogy a preferáltan leváló komponens(ek)re nézve dús kiindulási zónát követően ezen komponens(ek) móltörjének minimuma van. Ezt a jelenséget Ni-Co

ötvözetek esetén a Co, Ni-Sn ötvözetek esetén az Sn, Ni-Cd ötvözetek esetén a Cd, Ni-Fe-Co ötvözetek esetében a Fe és Co, továbbá Ni-Co-Cu ötvözetek esetén a Co és a Cu móltörtjében mutattam ki [S22, S24].

T14 Megmutattam, hogy amennyiben az elektrokémiai leválási folyamatban két preferáltan leváló, de kis mennyiségben jelenlévő komponens játszik szerepet, akkor ezek móltörtjének fluktuációja a képződő fémekben szoros korrelációt mutat. A jelenséget Ni-Fe-Co ötvözetek esetében az Fe és Co, továbbá Ni-Co-Cu ötvözetek esetén a Co és a Cu móltörtje között sikerült kimutatni [S22, S24]. A korreláció nem függött attól, hogy a preferált leválás milyen együttleválási mód eredményeként alakult ki. A jelenséget a katód környezetében kialakuló hidrodinamikai instabilitással, illetve az ebből fakadó konvektív hatással ellentmondásmentesen meg lehet magyarázni.

IX. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK (A MEGJELENÉS SORRENDJÉBEN)

- S1 E. Tóth-Kádár, L. Péter, T. Becsei, J. Tóth, L. Pogány, T. Tarnóczi, P. Kamasa, I. Bakonyi, G. Láng, Á. Cziráki, W. Schwarzacher; Preparation and magnetoresistance characteristics of electrodeposited Ni-Cu alloys and multilayers
Journal of The Electrochemical Society **147** (2000) 3311-3318.
- S2 L. Péter, Á. Cziráki, L. Pogány, Z. Kupay, I. Bakonyi, M. Uhlemann, M. Herrich, B. Arnold, T. Bauer, K. Wetzig; Microstructure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co-Cu/Cu Multilayers
Journal of The Electrochemical Society **148** (2001) C168-C176.
- S3 L. Péter, Z. Kupay, Á. Cziráki, J. Pádár, J. Tóth and I. Bakonyi; Additive Effects in Multilayer Electrodeposition: Properties of Co-Cu/Cu Multilayers deposited with NaCl Additive
Journal of Physical Chemistry B **105** (2001) 10867-10873.
- S4 W. R. A. Meuleman, S. Roy, L. Péter and I. Varga; Effect of Current and Potential Waveforms on Sublayer Thickness on Electrodeposited Copper-Nickel Multilayers
Journal of The Electrochemical Society **149** (2002) C479-C486.
- S5 V. Weihnacht, L. Péter, J. Tóth, J. Pádár, Zs. Kerner, C. M. Schneider, I. Bakonyi; Giant magnetoresistance in Co-Cu/Cu multilayers prepared by various electrodeposition control modes
Journal of The Electrochemical Society **150** (2003) C507-C515.
- S6 Á. Cziráki, L. Péter, B. Arnold, J. Thomas, H. D. Bauer, K. Wetzig, I. Bakonyi; Structural evolution during growth of electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers with giant magnetoresistance
Thin Solid Films **424** (2003) 229-238.
- S7 L. Péter, Q. X. Liu, Zs. Kerner, I. Bakonyi, Relevance of the potentiodynamic method in parameter selection for pulse-plating of Co-Cu/Cu multilayers
Electrochimica Acta **49** (2004) 1513-1526.
- S8 Q.X. Liu, L. Péter, J. Tóth, L.F. Kiss, Á. Cziráki, I. Bakonyi; The role of nucleation in the evolution of giant magnetoresistance with layer thicknesses in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **280** (2004) 60-74.
- S9 Q.-X. Liu, L. Péter, J. Pádár and I. Bakonyi; Ferromagnetic and Superparamagnetic Contributions in the Magnetoresistance of Electrodeposited Co-Cu/Cu Multilayers
Journal of The Electrochemical Society **152** (2005) C316-C323.
- S10 Á. Cziráki, L. Péter, V. Weihnacht, J. Tóth, E. Simon, J. Pádár, L. Pogány, C. M. Schneider, T. Gemming, K. Wetzig, G. Tichy, I. Bakonyi; Structure and giant magnetoresistance behaviour of Co-Cu/Cu multilayers electrodeposited under various deposition conditions
Journal of Nanoscience and Nanotechnology **6** (2006) 2000-2012.

- S11 L. Péter, Z. Rolik, L. F. Kiss, J. Tóth, V. Weihnacht, C. M. Schneider and I. Bakonyi, Temperature dependence of the giant magnetoresistance and magnetic properties in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers: the role of superparamagnetic regions *Physical Review B* **73** (2006) 174410/1-10.
- S12 L. Péter, J. Pádár, E. Tóth-Kádár, Á. Cziráki, P. Sóki, L. Pogány and I. Bakonyi; Electrodeposition of Co-Ni-Cu/Cu multilayers. 1. Composition, structure and magnetotransport properties *Electrochimica Acta* **52** (2007) 3813-3821.
- S13 L. Péter, G. L. Katona, Z. Berényi, K. Vad, G. A. Langer, E. Tóth-Kádár, J. Pádár, L. Pogány and I. Bakonyi; Electrodeposition of Ni-Co-Cu/Cu multilayers. 2. Calculations of the element distribution and experimental depth profile analysis *Electrochimica Acta* **53** (2007) 837-845.
- S14 I. Bakonyi, L. Péter, Z.E. Horváth, J. Pádár, L. Pogány and G. Molnár; Evolution of structure with spacer layer thickness in electrodeposited Co/Cu multilayers *Journal of The Electrochemical Society* **155** (2008) D688-D692.
- S15 G. L. Katona, Z. Berényi, L. Péter, K. Vad; Depth profile analysis of electrodeposited nanoscale multilayers by SNMS *Vacuum* **82** (2008) 270-273.
- S16 D. Rafaja, C. Schimpf, V. Klemm, G. Schreiber, I. Bakonyi and L. Péter; Formation of microstructure defects in electrodeposited Co/Cu multilayers *Acta Materialia* **57** (2009) 3211-3222.
- S17 J. García-Torres, L. Péter, Á. Révész, L. Pogány and I. Bakonyi; Preparation and giant magnetoresistance of electrodeposited Co-Ag/Ag multilayers *Thin Solid Films* **517** (2009) 6081–6090.
- S18 A. Bartók, A. Csik, K. Vad, G. Molnár, E. Tóth-Kádár, L. Péter; Application of Surface Roughness Data for the Evaluation of Depth Profile Measurements of Nanoscale Multilayers *Journal of The Electrochemical Society* **156** (2009) D253-D260.
- S19 A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, L. Péter; Spontaneous near-substrate composition modulation in electrodeposited Fe-Co-Ni alloys *Electrochemistry Communications* **11** (2009) 1289-1291.
- S20 I. Bakonyi and L. Péter; Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): progress and problems *Progress in Materials Science* **55** (2010) 107-245.
- S21 A. Csik, K. Vad, G.A. Langer, G.L. Katona, E. Tóth-Kádár, L. Péter; Analysis of Co/Cu multilayers by SNMS reverse depth profiling *Vacuum* **84** (2010) 141-143.
- S22 L. Péter, A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, Á. Pekker, G. Molnár; On the composition depth profile of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys *Electrochimica Acta* **55** (2010) 4734-4741.

- S23 D. Rafaja, C. Schimpf, T. Schucknecht, V. Klemm, L. Péter, I. Bakonyi; Microstructure formation in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers with GMR effect: influence of current density during the magnetic layer deposition
Acta Materialia **59** (2011) 2992-3001.
- S24 K. Neuróhr, A. Csik, K. Vad, A. Bartók, G. Molnár, L. Péter; Composition depth profile analysis of electrodeposited alloys and metal multilayers: the reverse approach
Journal of Solid-State Electrochemistry **15** (2011) 2523-2544.

X. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ EGYÉB SAJÁT PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

A. Referált folyóirat cikkek idegen nyelven (a megjelenés sorrendjében)

- E1 Á. Cziráki, M. Köteles, L. Péter, Z. Kupay, J. Pádár, L. Pogány, I. Bakonyi, M. Uhlemann, M. Herrich, B. Arnold, J. Thomas, H. D. Bauer, K. Wetzig; Correlation between interface structure and GMR in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers *Thin Solids Films* **433** (2003) 237-242.
- E2 W. R. A. Meuleman, S. Roy, L. Péter, I. Bakonyi; Effect of current and potential waveforms on structure and GMR characteristics of electrodeposited Ni(Cu)/Cu multilayers *Journal of The Electrochemical Society* **151** (2004) C256-C261.
- E3 I. Bakonyi, J. Tóth, L. F. Kiss, E. Tóth-Kádár, L. Péter, A. Dinia, Origin of giant magnetoresistance contributions in electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **269** (2004) 156-167.
- E4 M. Alper, M.C. Baykul, L. Péter, J. Tóth, I. Bakonyi; Preparation and characterisation of electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers *Journal of Applied Electrochemistry* **34** (2004) 841-848.
- E5 I. Bakonyi, L. Péter, Z. Rolik, K. Kis-Szabó, Z. Kupay, J. Tóth, L. F. Kiss, J. Pádár; Decomposition of the magnetoresistance of multilayers into ferromagnetic and superparamagnetic contributions *Physical Review B* **70** (2004) 054427(1-10).
- E6 L. Péter, Z. Kupay, J. Pádár, Á. Cziráki, Zs. Kerner, I. Bakonyi; Electrodeposition of Co Cu Zn/Cu multilayers: Influence of anomalous codeposition on the formation of ternary multilayers *Electrochimica Acta* **49** (2004) 3613-3621.
- E7 I. Bakonyi, L. Péter, V. Weihnacht, J. Tóth, L. F. Kiss, C. M. Schneider; Giant magnetoresistance in electrodeposited multilayer films. The influence of superparamagnetic regions *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials* **7** (2005) 589-598.
- E8 L. Péter, V. Weihnacht, J. Tóth, J. Pádár, L. Pogány, C.M.Schneider, I. Bakonyi; Influence of superparamagnetic regions on the giant magnetoresistance of electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **312** (2007) 258-265.
- E9 I. Bakonyi, E. Simon, L. Péter, B.G. Tóth and L.F. Kiss; Giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers: origin of absence of oscillatory behaviour *Physical Review B* **79** (2009) 174421 (1-13).
- E10 B.G. Tóth, L. Péter, Á. Révész, J. Pádár and I. Bakonyi; Temperature dependence of the electrical resistivity and the anisotropic magnetoresistance (AMR) of electrodeposited Ni Co alloys *European Physical Journal B* **75** (2010) 167-177.

- E11 L. Péter; Comment on "Magnetoresistance of CoNiCu/Cu Multilayers Electrodeposited from Electrolytes with Different Ni ion concentrations" (J. Electrochem. Soc. 157(10) D538-D545 (2010).)
Journal of The Electrochemical Society **158** (2011) S1-S2.
- E12 B.G. Tóth, L. Péter and I. Bakonyi; Magnetoresistance and surface roughness study of the initial growth of electrodeposited Co/Cu multilayers
Journal of The Electrochemical Society **158**(11) (2011) D671-D680
- E13 M. Jafari Fesharaki, L. Péter, T. Schucknecht, D. Rafaja, J. Dégi, L. Pogány, K. Neuróhr, É. Széles, G. Nabiyouni, and I. Bakonyi; Magnetoresistance and Structural Study of Electrodeposited Ni-Cu/Cu Multilayers
Journal of The Electrochemical Society **159**(3) (2012) D162-D171.
- E14 S. Esmaili, M. E. Bahrololoom, L. Péter; Magnetoresistance of electrodeposited NiFeCu alloys
Thin Solid Films **520** (2012) 2190.
- E15 R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, L. F. Kiss, L. Péter, I. Bakonyi; Magnetic multilayers as a way to increase the magnetic field responsiveness of magnetocaloric materials
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, közlésre elfogadva.

B. Könyvfejezetek idegen nyelven

- E16 L. Péter and I. Bakonyi; Electrodeposition and Properties of Nanoscale Magnetic/Non-Magnetic Metallic Multilayer Films
in: Electrocrystallization in Nanotechnology, Chapter 12 (pp.242-260), Ed. Georgi Staikov, Wiley-VCH, 2007. (ISBN 978-3-527-31515-4)
- E17 L. Péter and I. Bakonyi, Electrodeposition as a Fabrication Method of Magnetic Nanostructures
in: Nanomagnetism and Spintronics, Chapter 5 (pp.89-120), Eds. F. Narirpouri and A. Nogaret, World Scientific Publisher, 2010. (ISBN: 978-981-4273-05-3)

C. Előadások nemzetközi konferenciákon (előadóként)

- E18 L. Péter; Additive effects in multilayer electrodeposition
Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Budapest, 2001. május 25.
- E19 L. Péter, V. Weihnacht, J. Tóth, J. Pádár, Zs. Kerner, C. M. Schneider, I. Bakonyi; Giant magnetoresistance in Co-Cu/Cu multilayers prepared by various electrodeposition control modes
2nd International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Budapest, 2002. október 11-12.
- E20 L. Péter, V. Weihnacht, Z. Kupay, Á. Cziráki, J. Pádár, L. Pogány, J. Tóth, I. Bakonyi; Pulse-plating versus d.c. plating: Purposes and ways of optimization
EAST Forum 2003 (Europeaen Academy of Surface Technology szervezet szimpóziuma), Lyngby, Dánia, 2003. április 10-12.

- E21 L. Péter, Relevance of the potentiodynamic method and current transient analysis in parameter selection for multilayer pulse-plating
3rd International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Newcastle, Anglia, 2004. március 25-27.
- E22 L. Péter; Interface formation during electrodeposition of metallic multilayers
Gordon Research Conference on Electrodeposition, New London (NH, USA), 2004. augusztus 8-13.
- E23 L. Péter, J. Pádár, E. Tóth-Kádár, I. Bakonyi, K. Vad, Z. Berényi; Effect of the anomalous codeposition on the composition and depth profile of nanoscale NiCoCu/Cu multilayers
4th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Drezda, Németország, 2006. március 16-18.
- E24 L. Péter, G. L. Katona, Z. Berényi, K. Vad, E. Tóth-Kádár, J. Pádár and I. Bakonyi; Complementary information of the composition analysis and direct depth profile imaging of electrodeposited multilayers
5th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Iasi, Románia, 2007. június 5-7.
- E25 L. Péter, E. Tóth-Kádár, I. Bakonyi, K. Vad, G. L. Katona; Interface stability and composition profile of electrodeposited nanolayers
Fall Meeting of the European Materials Research Society, Symposium D: 9th International Symposium on Electrochemical/Chemical Reactivity of Metastable Materials; Varsó, Lengyelország, 2007. szeptember 17-21.
- E26 L. Péter, I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, J. Pádár, K. Vad, G. L. Katona, Z. Berényi; Depth profile analysis of electrodeposited magnetic multilayers;
INA-User Meeting, Kaiserslautern, Németország, 2007. december 10.
- E27 L. Péter, I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, J. Pádár, K. Vad, G. L. Katona, A. Csík; Depth profile analysis of pulse-plated multilayer films
3rd European Pulse Plating Seminar, Bécs, Ausztria, 2008. március 7.
- E28 L. Péter, E. Tóth-Kádár, J. Pádár, I. Bakonyi, K. Vad, G. L. Katona, A. Csík, A. Bartók; Electrodeposition, composition and depth profile analysis of Co/Cu and Co-Ni/Cu multilayers
59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Sevilla, Spanyolország, 2008. szeptember 8-12.
- E29 L. Péter, A. Csik, K. Vad, A. Bartók, E. Tóth-Kádár, G. Molnár; Reverse depth profile analysis of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys and Co/Cu multilayers
216th Meeting of The Electrochemical Society, Bécs, Ausztria, 2009. október 4-9.
- E30 L. Péter; Application of pulse plating for codeposition of immiscible metals: Deposit properties and trends of the structure formation.
4th European Pulse Plating Seminar, Bécs, Ausztria, 2010. március 5.

- E31 L. Péter, A. Csik, K. Vad, E. Tóth-Kádár, G. Molnár: Composition depth profile of electrodeposited Fe-Co-Ni alloys
2nd Regional Symposium on Electrochemistry – South-East Europe; Belgrád, Szerbia, 2010. június 5-10.

D. Konferencia kiadványokban megjelent munkák

- E32 I. Bakonyi, L. Péter, E. Tóth-Kádár, J. Tóth: Giant magnetoresistance (GMR) in nanoscale metallic multilayers: Achievements and challenges in electrochemistry.
In: Bulletin of the Technical Division on Fine Plating of the Surface Finishing Society of Japan, No. 59, pp. 31-40 (2000) [Invited paper at the 59th Symposium of the Fine Plating Division (Chuo University, Tokyo, 2000)]
- E33 W.R.A. Meuleman, S. Roy, L. Péter: Electrodeposition of Cu/Ni(Cu) multilayers from a citrate electrolyte in a flow cell;
Extended Abstracts of the 200th Electrochemical Society Meeting (San Francisco, Ca., USA, 2001), Abstract #743.
- E34 S.M.S.I. Dulal, E. A. Charles, L. Péter, I. Bakonyi, S. Roy; Giant magnetoresistance of Ni-Co(Cu)/Cu and Cu/Ni-Co multilayers plated from a citrate electrolyte;
Extended Abstracts of the 202nd Electrochemical Society Meeting (Salt Lake City, Utah, USA, 2002), Abstract #518.
- E35 S.M.S.I. Dulal, E. A. Charles, L. Péter, I. Bakonyi, S. Roy; Giant magnetoresistance in electrodeposited Cu/Ni, Cu/Co and Cu/Ni-Co multilayers;
Extended Abstracts of the Conference on Electrochemistry (Preston, U.K., 2002)
- E36 Á. Cziráki, T. Gemming, V. Weihnacht, K. Wetzig, L. Péter, J. Pádár, I. Bakonyi, G. Tichy; Co-deposition, dissolution and replacement process during electrochemical deposition of Co/Cu multilayers.
In: Proc. Microscopy Conference (Dresden, 2003), Eds. T. Gemming, M. Lehmann, H. Lichte and K. Wetzig; *Microscopy and Microanalysis* **9**, Suppl. 3 (2003) 237-242.
- E37 I. Bakonyi, L. Péter: Progress on Electrodeposited Multilayer Films with Giant Magnetoresistance (GMR) Behaviour: 1993-2004. 8th International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices (Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, USA, 2004.),
The Electrochemical Society PV 2004-23, pp. 227-244.
- E38 I. Bakonyi, L. Péter: Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR) behaviour.
In: Proc. Int. Workshop on Nanostructured Materials by Electroplating (Sandanski, Bulgaria, 2006). Eds. D. Stoychev, E. Valova, I. Krastev and N. Atanassov (St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, 2006), pp. 75-80.

E. Ismeretterjesztő írások magyar nyelven

- E39 Bakonyi Imre, Simon Eszter, Péter László: Az óriás mágneses ellenállás felfedezése (1988) – A spintronika nyitánya (A 2007. évi fizikai Nobel-díj és háttere). *Fizikai Szemle* 58. évf. 2. szám (2008.) 41-45.
- E40 Bakonyi Imre, Simon Eszter, Péter László: Mágneses ellenállás ferromágneses fémekben és mágneses nanoszerkezetekben; *Fizikai Szemle* 58. évf. 3. szám (2008.) 93-98.

F. Összefoglaló táblázat a saját publikációkról

	összesen (ezekből a tézisek alapjául szolgáló közleményekre vonatkozó adat, ahol ez releváns)
Idegen nyelvű tudományos közlemény referált folyóiratban	53 (24)
Összesített impakt faktor	123,4 (72,2)
Független hivatkozások száma	510 (337) *
Könyvfejezet idegen nyelven	2
Előadások nemzetközi konferenciákon	21
Posztterek nemzetközi konferenciákon	16
Előadás MTA munkabizottsági üléseken	7 (5)
Ismeretterjesztő írások magyarul	2
Tankönyvek	1

* A hivatkozások száma az összes forrást tartalmazza: a szakönyvek, független doktori munkák és a közkeletű tudományos adatbázisokban nem szereplő folyóirat cikkek hivatkozásait is. Az összesítés dátuma: 2012. 02. 10.

XI. FELHASZNÁLT SZAKIRODALOM

- [1] Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza, *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*. ELTE Eötvös Kiadó, 2009.
- [2] G. Staikov (szerk.), *Electrocrystallization in Nanotechnology*. WILEY-VCH, Weinheim (2007).
- [3] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2010), Chapters 5.6.4. and 8.
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas; *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2472.
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn W; *Phys. Rev. B* **39** (1989) 4828.
- [6] W. Thomson, *Proc. Roy. Soc. London* **8** (1856–1857) 546.
- [7] The discovery of Giant Magnetoresistance. Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2007. The Royal Swedish Academy of Sciences, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/advanced-physicsprize2007.pdf
- [8] A. Fert, *Rev. Mod. Phys.* **80** (2008) 1517.
- [9] H.C. van Elst, *Physica* **25** (1959) 708.
- [10] M. Inagaki, M. Suzuki, Y. Iwama, U. Mizutani, *Jap. J. Appl. Ph.* **25** (1986) 1514.
- [11] T. R. McGuire, W. D. Grobman, D. E. Eastman, *AIP Conf. Proc.* **18**, Pt. 2 (1973) 903.
- [12] A. Barthélémy, A. Fert, R. Morel, L. Steren; *Phys. World* **7** (1994) 34.
- [13] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1297.
- [14] M. Alper, K. Attenborough, R. Hart, S.J. Lane, D.S. Lashmore, C. Younes, W. S. Schwarzacher; *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2144.
- [15] F. Basile, J. Bergner, C. Bombart, P. Nallet, E. Chassaign, G. Lorang, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **8** (1997) 301.
- [16] A. Tokarz, A. Wolkenberg, T. Przeslawski, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C607.
- [17] X. Liu, G. Zangari, L. Shen L, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5410.
- [18] I. Tabakovich, V. Inturi, S. Riemer, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C18.
- [19] X. Liu, G. Zangari, M. Shamsuzzoha, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C159.
- [20] L. Perez, K. Attenborough, J. De Boeck, J. P. Celis, C. Aroca, P. Sánchez, E. López, M. C. Sánchez, *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245** (2002) 163.
- [21] W. D. Doyle, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1441.
- [22] E. Gómez, J. Ramirez, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 71.
- [23] Bartók András, *Kísérletek elektrolitikusan előállított spinszelep rendszer létrehozására*. Diplomamunka, ELTE TTK, Budapest (2008).
- [24] C.A. Ross, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **24** (1994) 159.
- [25] Y. Hayashi, C. G. Lee, B. H. Koo, T. Sato, M. Arita, M. Masuda, *phys. stat. sol. (a)* **201** (2004) 1658.

- [26] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*. Academic Press, New York and London (1963); Part 1, Chapter 5.
- [27] K. Leistner, S. Fahler, H. Schlorb, L. Schultz; *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 916.
- [28] A. Tokarz, P. Wiecezorek, A. K. Lis, J. Morgiel; *J. Microsc.* **237** (2010) 456.
- [29] A. R. Despic, V. D. Jovic, N Tosic; *Surf. Coat. Technol.* **105** (1998) 206.
- [30] P. L. Cavallotti, N. Lecis, H. Fauser, A. Zielonka, J. P. Celis, G. Wouters, J. Machado da Silva, J. M. Brochado Oliveira, M.A. Sá; *Surf. Coat. Technol.* **105** (1998) 232.
- [31] S. Dubois, E. Chassaing, J. L. Duvail, L. Piraux, M. G. Waals; Source: *J. Chim. Phys. PCB* **96** (1999) 1316.
- [32] T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, D. P. Amalnerkar, H. Minoura; *Thin Solid Films* **397** (2001) 83.
- [33] Q. Huang, E. J. Podlaha; *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) C119.
- [34] J.-C. Puipe, F. Leaman (szerk.), *Theory and Practice of Pulse Plating*. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, Florida, USA (1986).
- [35] P.E. Bradley, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **45** (1999) 1077.
- [36] H. Zhang, W. Wang, E. Ma, T. Moffat, In: *Proc. 3rd Int. Symp. on Test and Measurement* (International Academic Publisher, Beijing, China, 1999), p. 1115.
- [37] D. S. Lashmore, S. Z. Hua, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **403** (1996) 161.
- [38] S. K. J. Lenczowski, C. Schönenberger, M. A. M. Gijs, W. J. M. de Jonge, *J. Magn. Magn. Mater.* **148** (1995) 455.
- [39] P. Gupta, D. D. Shivagan, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, S. Chaudhary, *Int. J. Nanosci.* **5** (2006) 505.
- [40] E. J. Podlaha, Y. Li, J. Zhang, Q. Huang, A. Panda, A. Lozano-Morales, D. Davis, Z. Guo, *Electrochemical Deposition of Nanostructured Metals*. In: *Handbook of Nanomaterials*. Y. Gogotski (szerk.), CRC Press, New York (2006).
- [41] D. K. Pandya, P. Gupta, S. C. Kashyap, S. Chaudhary, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 974.
- [42] S. K. Ghosh, A. K. Grover, P. Chowdhury, S. K. Gupta, G. Ravikumar, D. K. Aswal, M. Senthil Kumar, R. O. Dusane, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 132507.
- [43] P. Chowdhury, S. K. Ghosh, A. Dogra, G. K. Dey, Y. G. Gowda, S. K. Gupta, G. Ravikumar, A. K. Grover, A. K. Suri, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 134441.
- [44] A. Dinia, K. Rahmouni, G. Schmerber, H. El Fanity, M. Bouanani, F. Cherkaoui, A. Berrada, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **475** (1997) 611.
- [45] H. El Fanity, K. Rahmouni, M. Bouanani, A. Dinia, G. Schmerber, C. Mény, P. Panissod, Á. Cziráki, F. Cherkaoui, A. Berrada, *Thin Solid Films* **318** (1998) 227.
- [46] D. K. Pandya, P. Gupta, S. C. Kashyap, S. Chaudhary, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **961** (2007) p O12-03.
- [47] Y. Jyoko, S. Kashiwabara, Y. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) L5.

- [48] Zhang, H., Wang, W., Ma, E., Moffat, T.: Microfabricated magnetic field sensor based on electrodeposited giant magnetoresistive (Cu/Co)_x multilayer. In: *Proc. 3rd Int. Symp. on Test and Measurement* (International Academic Publisher, Beijing, China, 1999), p. 1115.
- [49] H. Zhang, W. Wang, *Microsyst. Technol.* **9** (2003) 436.
- [50] P. Nallet, E. Chassaing, M. G. Walls, M. J. Hytch, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 6884.
- [51] P. Nallet, E. Chassaing, *J. Physique IV* **6** (1996) C7/177.
- [52] E. Chassaing, A. Morrone, J. E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1794.
- [53] E. Chassaing, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C690.
- [54] M. Uhlemann, A. Gebert, M. Herrich, A. Krause, A. Cziráki, L. Schultz, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3005.
- [55] M. Shima, L. Salamanca-Riba, T. P. Moffat, R. D. McMichael, L. J. Schwartzendruber, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1504.
- [56] V. I. Nikitenko, V. S. Gornakov, L. M. Dedukh, A. F. Khapikov, T. P. Moffat, A. J. Shapiro, R. D. Shull, M. Shima, L. Salamanca-Riba, *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199** (1999) 477.
- [57] M. Shima, L. Salamanca-Riba, T. P. Moffat and R. D. McMichael, *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199** (1999) 52.
- [58] M. Shima, L. G. Salamanca-Riba, T. P. Moffat, R. D. McMichael, In: *Magnetic Materials, Processes, and Devices V.* (L. T. Romankiw, S. Krongelb, C. H. Ahn szerk.), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, USA (1999), PV 98-20, p. 176.
- [59] M. Shima, L. G. Salamanca-Riba, R. D. McMichael, T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C518.
- [60] M. Shima, L. G. Salamanca-Riba, R. D. McMichael, T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C439.
- [61] I. Kazeminezhad, W. Schwarzacher, *J. Solid State Electrochem.* **8** (2004) 187.
- [62] D. S. Lashmore, Y. Zhang, S. Hua, M. P. Dariel, L. Swartzendruber, L. Salamanca-Riba, In: *Magnetic Materials, Processes, and Devices III.* (L. T. Romankiw, D. A. Herman, Jr. szerk.) The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, USA (1994) PV 94-6, p. 205.
- [63] A. Tokarz, Z. Nitkiewicz, A. Wolkenberg, *Electron Technology – Internet Journal* **35** (2003) 1.
- [64] M. Shima, L. Salamanca-Riba, L. J. Swartzendruber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **451** (1997) 419.
- [65] N. V. Myung, K. Nobe, *Plat. Surf. Fin.* **87** (2000) 125.
- [66] N. V. Myung, M. Schwartz, K. Nobe, In: *Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution.* (M. Matlosz, D. Landolt, R. Aogaki, Y. Sato, J. B. Talbot szerk.), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, USA (2000), PV 99-33, p. 263.

- [67] R. Hart, M. Alper, K. Attenborough, W. Schwarzacher, In: *Magnetic Materials, Processes, and Devices III*. (L. T. Romankiw, D. A. Herman, Jr. szerk.) The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, USA (1994) PV 94-6, p. 215.
- [68] W. Schwarzacher, M. Alper, R. Hart, G. Nabiyouni, I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **451** (1997) 347.
- [69] A. P. O’Keeffe, O. I. Kasyutich, W. Schwarzacher, L. S. de Oliveira, A. A. Pasa, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1002.
- [70] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *phys. stat. sol. (a)* **173** (1999) 73.
- [71] S. M. S. I. Dulal, E. A. Charles, S. Roy, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 2041.
- [72] S. M. S. I. Dulal, E.A. Charles: *Trans. Inst. Met. Fin.* **86** (2008) 260.
- [73] O. I. Kasyutich, W. Schwarzacher, V. M. Fedosyuk, P. A. Laskarzhevskiy, A. I. Masliy, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2964.
- [74] G. Nabiyouni, O. I. Kasyutich, S. Roy, W. Schwarzacher, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C218.
- [75] M. Alper, K. Attenborough, V. Baryshev, R. Hart, D.S. Lashmore, W. Schwarzacher, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 6543.
- [76] S. Z. Hua, D. S. Lashmore, L. Salamanca-Riba, W. Schwarzacher, L. J. Swartzendruber, R. D. McMichael, L. H. Bennett, R. Hart, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 6519.
- [77] S. Z. Hua, L. Salamanca-Riba, L. H. Bennett, L. J. Swartzendruber, R. D. McMichael, D. S. Lashmore, *Scripta Met. Mater.* **33** (1995) 1643.
- [78] M. Alper, W. Schwarzacher, S. J. Lane, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 2346.
- [79] G. Nabiyouni, W. Schwarzacher, *J. Magn. Magn. Mater.* **156** (1996) 355.
- [80] J. Gong, W. H. Butler, G. Zangari, *IEEE Trans. Magn.* **41** (2005) 3634.
- [81] P. Gupta, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, S. Chaudhary, *phys. stat. sol. (a)* **204** (2007) 2453.
- [82] M. Alper, *Lecture Notes in Physics* **593** (2002) 111.
- [83] E. Chassaing, P. Nallet, M. F. Trichet, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) L98.
- [84] M. Safak Hacıismailoglu, M. Alper, H. Kockar, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) D538.
- [85] M. Safak, M. Alper, H. Kockar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 854.
- [86] M. Shima, L. Salamanca-Riba, T. P. Moffat, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 271.
- [87] S. K. Ghosh, S. Singh, S. Basu, *Mat. Chem. Phys.* **120** (2010) 199.
- [88] E. Gómez, A. Llabarta, A. Llorente, E. Vallés, *Surf. Coat. Technol.* **153** (2002) 261.
- [89] A. Gündel, E. Chassaing, J. E. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5257.
- [90] K. Attenborough, J.-P. Celis, *Galvanotechnik* **92** (2001) 488.
- [91] T. El Bahraoui, H. Errahmani, A. Berrada, A. Dinia, G. Schmerber, F. Cherkaoui El Moursli, F. Hajji, H. Lassre, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) e955.
- [92] P. Pascariu, V. Georgescu, *Optoelect. Adv. Mater.* **5** (2011) 836.

- [93] L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 565.
- [94] Losonci Iván, Pető Csaba, Tihanyi Kálmán, *Galvántechnikai zsebkönyv*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1982).
- [95] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, T. Becsei, J. Tóth, T. Tarnóczy, Á. Cziráki, I. Gerőcs, G. Nabiyouni, W. Schwarzacher, *J. Magn. Magn. Mater.* **156** (1996) 347.
- [96] Á. Cziráki, I. Gerőcs, B. Fogarassy, B. Arnold, M. Reibold, K. Wetzig, E. Tóth-Kádár, I. Bakonyi, *Z. Metallkde.* **88** (1997) 781.
- [97] J. Tóth, L.F. Kiss, E. Tóth-Kádár, A. Dinia, V. Pierron-Bohnes, I. Bakonyi, *J. Magn. Magn. Mater.* **198-199** (1999) 243.
- [98] I. Bakonyi, J. Tóth, L. Goualou, T. Becsei, E. Tóth-Kádár, W. Schwarzacher, G. Nabiyouni, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C195.
- [99] E. Gómez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1005.
- [100] T. A. Green, A. E. Russell, S. Roy, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 875.
- [101] J. Zhang, M. Moldovan, D. P. Young, E. J. Podlaha, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C626.
- [102] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*. VCH, Weinheim, Germany (1996).
- [103] J. W. Dini, *Electrodeposition*. Noyes Publications, Park Ridge, NY, USA (1993).
- [104] R. Winand, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1091.
- [105] Á. Cziráki, J.-G. Zheng, A. Michel, Z. Czigány, G. Nabiyouni, W. Schwarzacher, E. Tóth-Kádár, I. Bakonyi, *Z. Metallkde.* **90** (1999) 278.
- [106] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys Rev B* **45** (1992) 9292.
- [107] B.J. Hickey, M.A. Howson, S.O. Musa, N. Wiser, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 667.
- [108] N. Wiser, *J. Magn. Magn. Mater.* **159** (1996) 119.
- [109] N. Wiser, *Philos. Mag. B* **77** (1998) 1263.
- [110] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Magnetic Materials. 2nd Edition*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NY, USA (2009).
- [111] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 3941.
- [112] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M.A. Novak, W. C. Nunes, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 144420.
- [113] J.C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5957.
- [114] D. Barlett, F. Tsui, D. Glick, L. Lauhon, T. Mandrekar, C. Uher, R. Clarke, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 1521.
- [115] J. L. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowsk, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 3609.
- [116] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2272.
- [117] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2886.
- [118] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2892.

- [119] K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 981.
- [120] K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 189.
- [121] K. Vad, A. Csik, G. Langer, *Spectroscopy Europe* **21** (2009) 13.
- [122] L. Wang, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, M. Troyon, P. Bonhomme, J. Douglade, A. Metrot, *Thin Solid Films* **261** (1995) 160.
- [123] C. Bonhôte, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 2407.
- [124] S. Kainuma, S. Ishikura, K. Hisatake, T. Watanabe, N. Fukumuro, *J. Magn. Soc. Jap.* **22** (1998) 224.
- [125] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, p.204, Springer-Verlag: Berlin – Heidelberg (1999).
- [126] T. B. Massalski (szerk.) *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition Plus Updates on CD-ROM, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1996.
- [127] U. S. Mohanty, B. C. Tripathy, P. Singh, S. C. Das, *J. Electroanal. Chem.* **566** (2004) 47.
- [128] M. M. Ahadian, A. Irajizad, E. Nouri, M. Ranjbar, A. Dolati, *J. Alloy Comp.* **443** (2007) 81.
- [129] M. Ranjbar, M. M. Ahadian, A. Irajizad, A. Dolati, *Mat. Sci. Eng. B* **127** (2006) 17.
- [130] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, S. W. Chen, Y. A. Chang, in: *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys* (szerk. P. Nash), ASM International, Materials Park, OH, USA (1991).
- [131] C. P. Wang, X. J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *J. Phys. Chem. Sol.* **66** (2005) 256.
- [132] T. J. Hicks, B. Rainford, J. S. Kouvel, *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 531.
- [133] J. S. Kouvel, J. B. Comly, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970) 598.
- [134] A. Amamou, F. Gautier, B. Loegel, *J. Phys. F* **5** (1975) 1342.
- [135] T. Tsakalakos, *Scripta Metallurg.* **15** (1981) 255.
- [136] I. Kazeminezhad, W. Schwarzacher, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 1650.
- [137] S. K. Ghosh, A. K. Grover, G. K. Dey, U. D. Kulkarni, R. O. Dusane, A. K. Suri, S. Banerjee, *J. Mater. Res.* **21** (2006) 45.
- [138] Zhu Liu, Lian Guo, Chia-Ling Chien, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) D569.
- [139] E. V. Khomenko, E. E. Shalyguina, N. G. Chechenin, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007) 451.
- [140] X. Liu, G. Zangari, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5247.
- [141] E. H. du Marchie van Voorthuysen, F. T. ten Broek, N. G. Chechenin, D. O. Boerma, *J. Magn. Magn. Mater.* **266** (2003) 251.
- [142] N. G. Chechenin, E. H. du Marchie van Voorthuysen, J. T. M. De Hosson, D. O. Boerma, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** (2005) 1539.
- [143] G. Sharma, M. V. Pishko, C. A. Grimes, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 4738.
- [144] V. Zhuang, E. J. Podlaha, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C219.

- [145] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada, *Nature* **392** (1998) 796.
- [146] M. Saito, N. Ishiwata, K. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C642.
- [147] F. M. F. Rhen, S. Roy, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 103901/1-4.
- [148] F. M. F. Rhen, P. McCloskey, T. O'Donnell, S. Roy, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) e819.
- [149] T. Nakanishi, M. Ozaki, H. S. Nam, T. Yokoshima, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C627.
- [150] O. Azzaroni, P. L. Schilardi, R. C. Salvarezza, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1061.
- [151] Y. Sverdlov, Y. Rosenberg, Y. I. Rosenberg, R. Zmood, R. Erlich, S. Natan, Y. Shacham-Diamand, *Microelectron. Eng.* **76** (2004) 258.
- [152] T. Osaka, T. Sawaguchi, F. Mizutani, T. Yokoshima, M. Takai, Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3295.
- [153] Y. Zhang, D. G. Ivey, *Mat. Sci. Eng. B* **140** (2007) 15.
- [154] Y. Zhang, D. G. Ivey, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1189.
- [154] R.M. Bozort, *Ferromagnetism*. D. van Nostrand Company Inc., Princeton, NY, USA (1951).
- [155] S. Hessami, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 3611.
- [156] C. Larson, J. R. Smith, *Trans. Inst. Met. Finish.* **89** (2011) 333.
- [157] J. Vaes, J. Fransaer, J.-P. Celis, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) C567.