

——— Országos Tudományos Diákköri Dolgozat ———

MARSAI ÁDÁM

**Mangán-nikkel ötvözetek
elektrokémiai leválasztása metanolból
és vizsgálatuk**

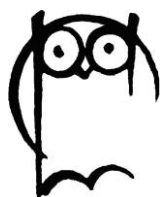
Témavezető: Dr. Neuróhr Katalin, Dr. Péter László

Belső konzulens: Dr. Láng Győző

Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpont

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Komplex Folyadékok Osztály



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ——

— Budapest, 2014. —

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	1
A dolgozatban használt jelölések jegyzéke	2
1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. Az elektrokémiai fémleválasztás termodinamikai háttere	6
2.2. Az elektrokémiai fémleválasztás változtatható paraméterei és szerepük	7
2.3. Az együttleválási típusok és azok osztályozása az ötvözetek összetétele szempontjából	9
2.4. Ciklikus voltammetria	10
2.5. A mangán és a nikkel elektrokémiai leválasztása.....	12
3. Mintaelőállítás, kísérleti módszerek	14
3.1. Az elektrokémiai leválasztáshoz használt cella	14
3.2. Felhasznált vegyszerek	15
3.3. Mintakészítés	15
3.4. Fizikai vizsgálati módszerek.....	16
3.4.1. Energiadisziperzív röntgen analízis (EDX) / Pásztázó elektron- mikroszkóp (SEM).....	16
3.4.2. Röntgendiffrakció (XRD)	17
3.4.3. Mágneses ellenállás	18
4. Eredmények és értékelésük	20
4.1. A mangán, a nikkel és a mangán-nikkel rendszer polarizációs jellegzetességei	20
4.2. Mn-Ni minták	22
4.3. Elemösszetételi eredmények.....	26
4.3.1. Egyenáramú leválasztással készült minták	26
4.3.2. Potenciosztatikus módban leválasztott minták	28
4.4. Röntgendiffrakciós eredmények	30
4.5. Mágneses ellenállás eredmények.....	34
4.6. További tervezett vizsgálatok	35
5. Összefoglalás.....	36
6. Köszönetnyilvánítás	38
7. Felhasznált irodalom	39

Jelölések jegyzéke

Rövidítések, betűszók, indexek

AMR	anizotróp mágneses ellenállás (anisotropic magnetoresistance)
bcc	tércentrált köbös (body-centered cubic)
bct	tércentrált tetragonális (body-centered tetragonal)
CV	ciklikus voltammetria
fcc	lapcentrált köbös (face-centered cubic)
GMR	óriás mágneses ellenállás (giant magnetoresistance)
LMR	longitudinális mágneses ellenállás (longitudal magnetoresistance)
MR	mágneses ellenállás (magnetoresistance)
SCE	telített kalomelelektrod (saturated calomel electrode)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)
TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp (transmission electron microscope)
TMR	transzverzális mágneses ellenállás (transversal magnetoresistance)
XPS	röntgen fotoelektron spektroszkópia (X- ray photoelectron spectroscopy)
XRD	röntgendiffrakció (X-ray diffraction)

Mennyiségek jelölései:

D_i	diffúziós együttható
E	elektrodpotenciál
E°	adott redoxirendszer standard elektrodpotenciálja
F	Faraday-állandó ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H	mágneses tér

I	áramerősség
M	mágnesezettség; moláris tömeg
Q	töltés, felületegységre jutó töltés (felületi töltéssűrűség)
R	egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
R_0	külső tér nélkül mért elektromágneses ellenállás
$R(H)$	külső térben mért elektromágneses ellenállás
$a_{\text{O}}, a_{\text{R}}$	oxidált ill. redukált speciesz aktivitása
a	rácsparaméter
c	koncentráció oldatban (molaritás)
d	vastagság, rétegvastagság
h, k, l	Miller-indexek
j	áramsűrűség
t	idő
z	töltésszám-változás elektrokémiai reakcióban
κ	vezetés
λ	hullámhossz
η	áramkihasználás
ρ	sűrűség
v	polarizációsebesség
Γ	felületi borítottság
θ	beesési szög

1. Bevezetés

A nanotechnológia napjaink tudományos életének egyik meghatározó területe. A mikroszkopikus méretű tartományban lejátszódó fizikai-kémiai folyamatok tanulmányozása során új szemléletmód, és ezzel együtt új távlatok nyíltak meg a tudomány előtt. A nanotechnológia robbanásszerű fejlődése következtében a kezelt felületek és azok tulajdonságai jelentősen megváltoztak.

A nanotechnológia egyik legfontosabb területe a nanoskálájú tartományban történő elektrokémiai fémleválasztás. Az elektrokémiai fémleválasztás kezdete 1805, amikor Luigi Brugnatelli ezüst tárgyra arany bevonatot választott le [1]. A módszer a XIX. század közepére olyan mértékben elterjedt, hogy a cink-, a réz-, az ón-, és a bronzbevonatok készítése ipari méreteket öltött. Ma már elképzelhetetlen az élet a fémleválasztási technika nélkül, ugyanis számos elterjedt eszköz (pl. integrált áramkörök, különféle szaniterek) gyártásához használják ezt az eljárást.

Új anyagok, bevonatok készítése, valamint a már ismert anyagok előállítása és azok ipari megvalósítása a mai világ egyik feladata. A hagyományos eljárások mellett az elektrokémiai fémleválasztás segítségével számos új lehetőség nyílik meg az ötvözási technológiákban.

A nikkel az egyik legfontosabb ipari fém, felhasználása nagyon széles körű, főként ötvözáként használják. Legnépszerűbb ötvözáei az alpakka, a konstantán, a Ni-Fe, Ni-Fe-Cr, a rozsdamentes acél, a Cu-Ni rétegek és a különböző ferromágneses anyagok [2, 3]. Továbbá például pénzérmék készítéséhez, üvegfestéshez és galvánelem készítéshez is felhasználják [4].

A mangán mint fémnek tiszta elemi formában nincs különösebb gyakorlati jelentősége, ugyanakkor ötvözáei nagyon népszerűek és elterjedtek az ipar számára. A legfontosabb ötvözáei a tükörvas, a ferromangán és a manganin [5], elterjedtek a TWIP (Twinning-Induced Plasticity) [6], TRIP (Transformation-induced plasticity) [7, 8] és DP (Dual-Phase) [9] acélok. Előbbi 17-24%, utóbbiak 1,5-2% mangánt tartalmaznak [10, 11]. A mangán ötvözésének egy másik fontos alkalmazása a különböző ferromágneses és antiferromágneses anyagok előállítása. Ide tartozik például számos Heusler ötvözet [12], valamint Cu-Mn, Ag-Mn [13], Mn-Fe [14] rétegek.

A mangán vizes közegből elektrokémiai úton nagyon nehezen választható le, mert standardpotenciálja nagy negatív érték. Azonban a leválasztás feltételei megteremthetők, ha

olyan oldószert használunk (például metanolt), amelynek stabilitási tartománya a víznél szélesebb. Ezért kutatásom során metanolos közegben végeztem kísérleteimet.

Ezen ismeretek birtokában célul tűztem ki mangán és mangán-nikkel metanolból történő elektrokémiai leválasztását, valamint az elkészített minták tanulmányozását. Célom volt a rendszer feltérképezése és ezen ismeretek alapján minták készítése, valamint ezen mintákon végzett mérések eredményeinek értelmezése.

Az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet Komplex Folyadékok Osztályának Elektrolitikus Nanoszerkezetek csoportjához 2013 októberében csatlakoztam, a kutatás anyagi háttérét Péter László K104696 számú OTKA pályázata biztosítja.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Az elektrokémiai fémleválasztás termodinamikai háttere

Az elektrokémiai fémleválasztás heterogén kémiai reakció. A kiindulási és a végtermékek aktivitása között a Nernst-egyenlet teremt kapcsolatot (1), ha a rendszer egyensúlyban van. Egyensúlyi körülmények között azonban nincs elektrokémiai fémleválasztás, ezért a Nernst-egyenletből megismerhető egyensúlyi potenciált csak a leválasztás pozitív határpotenciáljának lehet tekinteni.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (1)$$

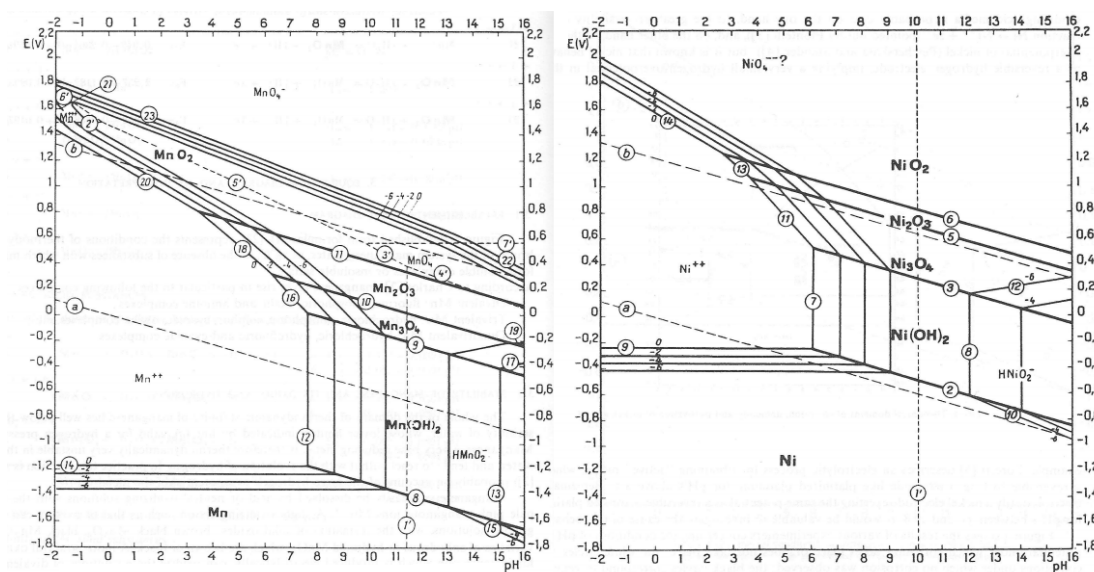
ahol E az elektródreakció potenciálja, E^0 az adott redoxirendszer standardpotenciálja, R az egyetemes gázállandó, T a termodinamikai hőmérséklet, z a töltésszám-változás, F a Faraday-állandó, a_O és a_R pedig a redoxireakcióban részt vevő oxidált, illetve a redukált speciesz aktivitása (amennyiben csak egy redukált és egy oxidált speciesz vesz részt a folyamatban).

Az elektródreakció potenciálja függ a folyamatban részt vevő anyagok aktivitásától, rögzített elektródpotenciál esetében pedig a kialakult egyensúlyi aktivitások függnek a beállított potenciáltól. A redoxirendszerek redukáló-, ill. oxidálóképességét a reakció standardpotenciáljával jellemezhetjük.

A potenciál-pH diagramok [15] nagy segítséget nyújtanak abban, hogy adott körülmények között milyen folyamatok játszódhatnak le. Az adott reakcióban részt vevő komponensek aktivitása és az elektród egyensúlyi potenciálja közti összefüggést ábrázolják, azonban ezen diagramok csak vizes közegben készültek el elméleti számítások alapján.

Azon fém/fémion rendszerek, melyek standardpotenciálja a víz stabilitási tartományába esik (Ag, Pd, Cu), vizes közegből könnyedén leválaszthatók. A fém/fémion rendszerek egy másik csoportjának, melyek standardpotenciálja a víz stabilitási tartományán kívül esik, de gyakorlati szempontból vízből megfelelően leválaszthatók (Sn, Ni, Co, Pb). Ezen fém/fémion rendszerek standardpotenciálja nem negatívabb, mint -0,8 V. Ebben az esetben a leválasztás során hidrogénfejlődés tapasztalható, mely az oldószerbomlás következménye. A -0,8 V-nál negatívabb standardpotenciálú fém/fémion rendszerek (Mn, Al, Mg) nehezen vagy egyáltalán nem választhatók le vízből. Mégis adódik a lehetőség, hogy a kevésbé nemes fémeket is - a jól megszokott vizes oldatok helyett - szerves

oldószerekből, ionos folyadékokból vagy olvadékokból leválaszthatjuk. Ennek oka, hogy a stabilitási tartományuk nagyobb, mint vizes közeg esetén.



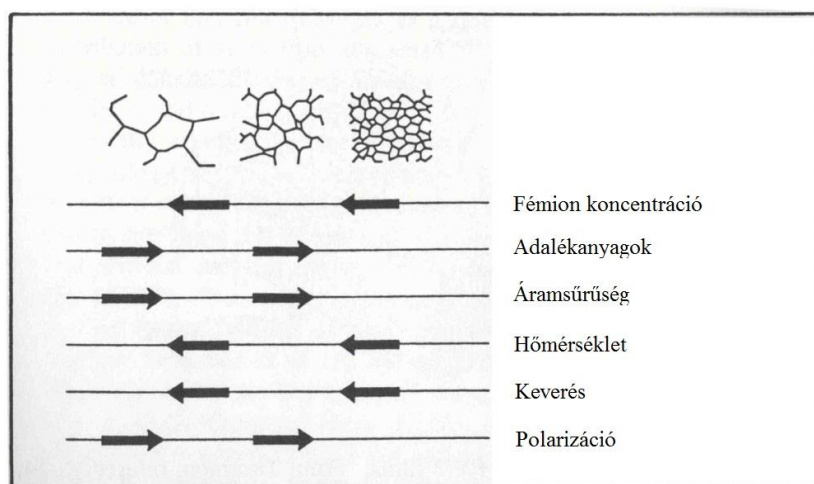
1. ábra: A mangán és a nikel Pourbaix-diagramja (25 °C-on) [15]

Ahhoz, hogy egy reakció végbemehessen, nemcsak a termodinamikai, hanem a kinetikai feltételeknek is teljesülniük kell. Ez a helyzet például a ruténium/ruténium-oxid elektrokémiai leválasztásánál áll elő.

Az előző csoportosítás és a Pourbaix-diagramok alapján a Mn-Ni ötvözet leválasztásánál az elemek leválási potenciálja között nagy, 1,0 V körüli különbség tapasztalható. A víznél nagyobb stabilitású metanol alkalmazásával számítani lehet mangán-nikkel ötvözet képződésére a fémleválasztás során.

2.2. Az elektrokémiai fémleválasztás változtatható paraméterei és szerepük

Az elektrokémiai úton leválasztott bevonatok tulajdonságainak vizsgálata kiemelten fontos kérdés gyakorlati szempontokból. A leválasztott anyagok szerkezete, minősége bizonyos paraméterértékek megváltoztatásával befolyásolható. Dini [16] vizsgálta elsőként a kísérleti körülmények okozta morfológiai változásokat a szemcseméretre fókuszálva. Vizsgálatait a fémkoncentráció, az adalékanyagok, az áramsűrűség, a hőmérséklet, a keverés és a polarizáció hatásaira koncentrálni végezte. Ezen paraméterek közül az áramerősség és a potenciál egymás függvényei, nem számítanak két külön független változónak.



2. ábra: A leválasztás során alkalmazott kísérleti körülmények változásának hatása a leváló fém szemcseméretére [16].

A fémion koncentráció és a hőmérséklet növekedése, valamint a keverés intenzitásának emelése a szemcseméret növekedését eredményezi. Ennek az az oka, hogy ezen folyamatok a leválasztó felület közelében a fémion koncentrációjának növekedését okozzák. Azonban minden olyan hatás a szemcseméret csökkenésének irányába hat, ami a szerkezeti rendeződést gátolja. Ilyen hatás az áramsűrűség változása. Az adalékanyagok szerepe ennél sokkal összetettebb kérdés, ugyanis nem illeszkednek ilyen szabályszerűségbe. Adalékoknak nevezzük azokat az anyagokat, melyek kémiai szerkezete csak kis hasonlóságot mutat a fémionéval valamint egymással, azonban kis koncentrációban is befolyásolni tudják a bevonat tulajdonságait. A leválás mechanizmusára alig, a kinetikára viszont annál több hatásuk van, ugyanis a gócképződést és a gócnövekedést befolyásolják.

Nemcsak a leválasztási paraméterek, hanem az elektrokémiai leválasztás technikai módja is megválasztható. Létezik galvanosztátikus, azaz állandó árammal, potenciosztátikus, azaz állandó feszültséggel és impulzusos módszerrel történő leválasztás.

Galvanosztátikus (egyenáramú) leválasztáskor az időben állandó áram miatt a reagáló fémion koncentrációgradiense állandó a katód körül. Potenciosztátikus (állandó feszültségű) leválasztáskor ez nem így van, ellenben az áram a munkaelektrod körül ebben az esetben is lehet állandó.

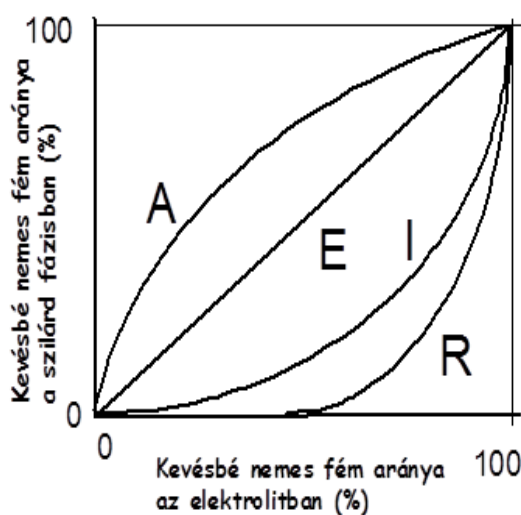
Ezen leválasztások egyik hátránya, hogy a munkaelektrod felületének érdessége hatással van a rajta kialakuló bevonat vastagságára, ugyanis a kiemelkedő területeken a bevonat vastagabb lesz, mint a mélyebben fekvő részeken.

2.3. Az együttleválási típusok és azok osztályozása az ötvözetek összetétele szempontjából

Brenner [17] az 1960-as években az együttleváló fémek egymáshoz viszonyított nemessége alapján rendszerezte a különböző együttleválási típusokat (3. ábra). A fémek nemesség szerinti sorba rendezése az adott fém/fémion rendszer standard hidrogénelektrodhoz viszonyított potenciálja alapján történik. Az ötvözetképződésre való hajlam annál erősebb, minél kisebb az ötvözetalkotó fémek leválási potenciáljának különbsége.

Elektrokémiai leválasztás esetén a következő együttleválási típusokat különböztetjük meg:

- egyensúlyi együttleválás
- reguláris együttleválás
- irreguláris együttleválás
- anomális együttleválás
- indukált együttleválás



3. ábra: Az együttleválás főbb típusai; ahol E: egyensúlyi együttleválás, R: reguláris együttleválás, I: irreguláris együttleválás, A: anomális együttleválás

Egyensúlyi (E) együttleválásról akkor beszélhetünk, ha a fémek oldatbeli ionaránya megegyezik a leváló anyag atomkoncentrációjával. Ez a leválási mód igen ritka, egyes Cu-Bi ötvözeteknél mutatták ki.

Normális, azaz reguláris (R) együttleválás esetén a két fémion semlegesítődésének folyamata egymástól független, és a leváló fém összetétele olyan lesz, ahogyan a leválási

preferencia és az anyagtranszport meghatározza. Nem kell a köztitermékek jellegével és a két fém egymást befolyásoló hatásával foglalkozni. Ilyen módon válnak le pl. a Co-Cu, Co-Pb, Cu-Ni, Ni-Ag és Co-Ag ötvözetek.

Irreguláris (I) együttleválás esetében a kevésbé nemes fém bármilyen kis koncentrációban van jelen az oldatban, mindig együtt válik le a nemesebb fémrel. Tipikus példái a Zn-Cu ötvözetek [18].

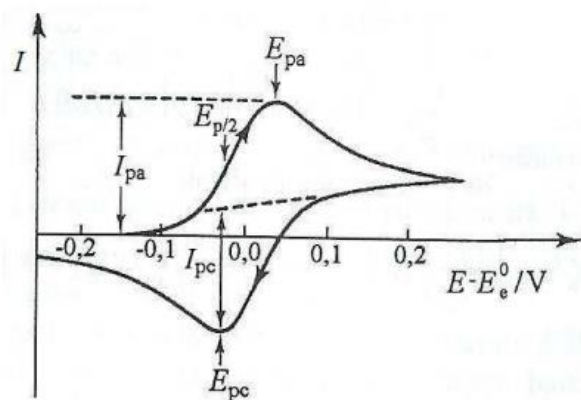
Anomális (A) együttleválás esetében a kevésbé nemes fém feldúsul, ötvözetbeli koncentrációja nagyobb lesz, mint ahogyan az oldat összetétele alapján várható lenne. Ez a leválási mód a Fe, Co, Ni és Zn egymással képzett ötvözeteinél fordul elő [19].

Indukált együttleválás akkor lép fel, ha az egyik fém leválasztása önmagában az adott fürdőből a másik fém távollétében nem lehetséges, kizárólag az ötvöző egyidejű leválasztása során. Indukált együttleválást mutató tipikus fém párok pl. a Fe-Ga [20], (Fe, Co, Ni) – (Mo, W) [21].

2.4. Ciklikus voltammetria (CV)

A ciklikus voltammetria olyan elektrokémiai módszer, amely során a potenciál függvényében az áramjelet mérjük. Az áramjel akkor reprodukálható, ha meghatározott felületű munkaelektrod segítségével történik a leválasztás, vagyis a mért áram helyett célszerű áramsűrűségekre vonatkoztatni a kapott mennyiségeket [22]. A kiindulási- és a végpotenciált, valamint a pásztázási sebességet mi határozzuk meg. A kiindulási potenciál általában a nyugalmi potenciál vagy legalábbis olyan potenciál, ahol kezdetben a Faraday-áram nulla. Kísérleteim során minden esetben a nyugalmi potenciálról kezdtem a ciklikus voltammogram felvételét.

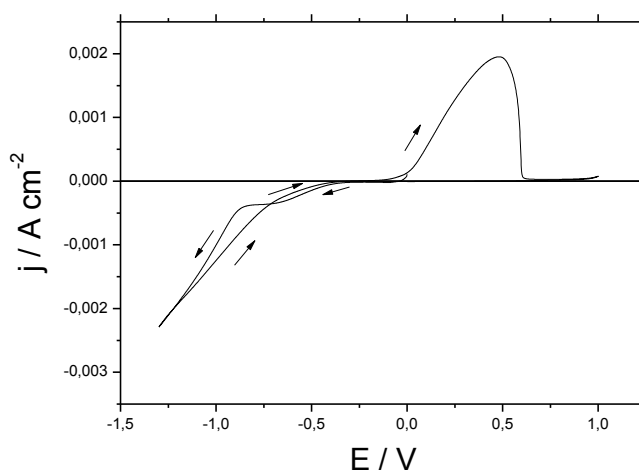
Az elektrolitoldat tartalmazhat kémiai aktív komponenseket, részecskéket. Ez azt jelenti, hogy a rendszerben vannak olyan anyagok, amelyek redukcióra és/vagy oxidációra képesek. Ebben az esetben potenciálváltozás hatására töltésátlépés játszódhat le, amikor áramot mérünk. Az áram-potenciál görbét az 4. ábra szemlélteti (következő oldal), ahol E_{pa} és E_{pc} a katódos és anódos csúcspotenciál értékek, I_{pa} és I_{pc} az előbbi értékekhez tartozó csúcsáramok.



4. ábra: Tipikus ciklikus voltammogram [23]. Az ábrán látható jelölések: I_{pa} és I_{pc} az anódos és a katódos csúcsáram, E_{pa} és E_{pc} a katódos és anódos csúcspotenciál értékek, $E_{p/2}$ pedig a csúcsmagasság feléhez tartozó potenciálérték.

Ciklikus voltammogram felvétele esetén a kiindulási anyag és a végtermék is tippikusan oldott állapotban van jelen. Az oldat kezdetben csak a redukált komponenszt tartalmazza. A pásztázás során egylépéses reakció zajlik le adszorpció és kapcsolt kémiai reakciók nélkül, melyek reverzibilis folyamatok.

Az elektrokémiai fémleválasztási előkísérletek esetében kapott ciklikus voltammogram és az előbb tárgyalt ciklikus voltammogram között különbség van. Előbbinél nem csak a munkaelektrod nagyságát vesszük figyelembe, hanem magának az elektródfelületnek a megváltozását és a felületre leválasztott anyagot is. Egy fémleválasztás előkísérleteként felvett ciklikus voltammogramot az 5. ábra szemléltet.



5. ábra: Elektrokémiai fémleválasztás ciklikus voltammogramja
A leválasztás körülményei: $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiCl}_2$ oldat metanol oldószerben
referencia elektród: SCE, munka- és segédelektrod: Pt

Elektrokémiai fémleválasztásnál az anyagfelhalmozódás miatt az elektród felülete változhat. Azonban meg kell jegyezni, hogy nem minden leválasztás reverzibilis folyamat. Áram hatására kémiai reakció is lejátszódhat az elektród felületén abban az esetben, ha ehhez a feltételek kedvezőbbek, mint a fémleválasztáshoz. Az elektród felületén passzív filmréteg is létrejöhet, ezt az esetet nevezzük passzív állapotnak.

Az 5. ábrán jól láthatóan elkülönülnek a katódos és anódos folyamatok. A pásztázás a nyugalmi potenciálról indult, a folyamat irányát a nyilak jelzik. A pásztázás katódos irányba indul, ezért először az oldószerbomlás, majd a fémleválás következik be. A visszaoldódás anódos folyamat, ami az ábrán oldódási (angol szóval: stripping) csúcsként jelenik meg. A pásztázást anódos irányba folytatva az oldatban jelen lévő anion oxidációja is bekövetkezik.

2.5. A mangán és a nikkell elektrokémiai leválasztása

A nikkell elektrokémiai leválasztása az 1830-as években kezdődött. Eleinte Bird, majd Shore és Bottger is sikeres kísérleteket végzett különböző oldatokból eltérő minőségű felületekre való leválasztás során [24]. Bottger kísérleteinek eredményességét az is tükrözi, hogy technikáját hetven éven keresztül alkalmazták nikkelezési eljárásként. Az 1860-as években és a következő évtizedekben számos, Bottgeréhez hasonló módszert dolgoztak ki a kutatók.

A mangán elektrokémiai tanulmányozása a nikkelhez képest száz évvel később, csak az 1930-as években kezdődött [25, 26]. Az első tanulmány a mangán-nikkell együttleválásáról a 60-as években jelent meg Brenner révén [17], aki ezen a területen még számos cikket publikált. Az első publikációk a fürdők összetételére, kémhatására, hőmérsékletére, áramsűrűsége fókuszáltak [27 - 30]. Gamali és Vorozhko arra törekedett, hogy a Mn/Mn(II) reakció fizikai kémiai hátterét vizsgálja [31, 32]. Ezen kísérletek többnyire vizes közegben és legtöbbször klorid vagy szulfid anion jelenlétében, adalékanyagok hozzáadása mellett vagy azok nélkül történtek.

A Mn-Ni rendszer ideális mágneses vizsgálatokra, mivel a mangán jól definiált mágneses momentummal rendelkezik. Kevés információ áll rendelkezésünkre metallurgiai úton előállított Mn-Ni ötvözetek és elektrokémiai úton leválasztott Mn-Ni bevonatok mágneses tulajdonságait illetően [33 - 38] azonban az utóbbi évtizedben számos érdekes publikáció jelent meg ezen a területen. Ezek elsősorban ezen ötvözetek mágneses tulajdonságaira és leválasztási potenciáljaira vonatkoznak [39 - 47].

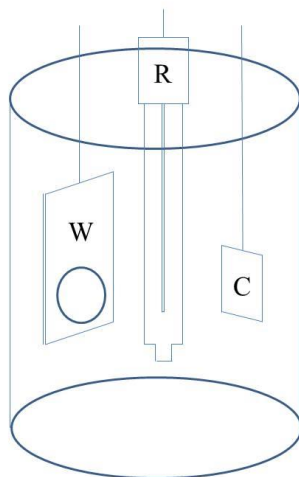
Annak ellenére, hogy a Mn-Ni ötvözetek széles körben használtak, nem sikerült nagy arányban Mn-t mint fémét leválasztani Mn-Ni tartalmú vizes elektrolitoldatból [48]. Az eddigi kutatások nagy Ni tartalmat mutatnak (71-97%), és csak kis Mn tartalmat (2-9%), mivel a Mn a leválasztott bevonatokban nagyrészt oxid formájában van jelen.

Mangán nemvizes közegből történő leválasztása kevésbé tanulmányozott ága az elektrokémiának, a szakirodalomban csupán egy, ezzel a jelenséggel foglalkozó cikket találtam [49]. Ezzel szemben Ni nemvizes közegből történő leválasztásáról sok eredményt publikáltak [50 - 62]. A Mn-Ni rendszer nemvizes közegből történő leválasztásával foglalkozó cikket szintén nem találtam, ezért ennek a rendszernek további vizsgálatára van szükség.

3. Mintaelőállítás, kísérleti módszerek

3.1. Az elektrokémiai leválasztáshoz használt cella

A minták elektrokémiai leválasztása *ELEKTROFLEX* gyártmányú EF453 típusú potenciosztát-galvanosztáttal és IviumStat gyártmányú potenciosztáttal történt, melyek során háromelektrodos cellát használtam, amit a 6. ábra mutat be.



6. ábra: A mintakészítéshez használt cella vázlatos rajza, ahol W (Working electrode) a munkaelektrod, R (Reference electrode) a referencia elektrod, C (Counter electrode) segédelektrod

Referencia elektródként kalomel (SCE–Saturated Calomel Electrode ($\text{Hg(l)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}|\text{KCl(sat)}\text{)}$), valamint Ag/AgCl elektrodokat, segédelektródként platina lemezt használtam. Az előkísérletek során kiderült, hogy Pt segédelektrod nem jó választás Mn-Ni ötvözetek leválasztásához, mivel használata során a mangánt tartalmazó oldatok elszíneződtek, a rózsaszínes folyadék barnásvörössé változott, ami oxidációs folyamat eredménye. A mangánt tartalmazó oldat normál tárolási körülmények között is rövid idő alatt be barnul, de áram hatására tapasztalataim szerint a folyamat még inkább az oxidképződés felé tolódik el. A mangán tartalmú oldatot ezért mindig frissen készítettem el a leválasztás előtt. Ezen okok miatt segédelektrodnak a továbbiakban nikkel lemezt használtam, mely a leválasztások során a saját ionjait tartalmazó oldatba merült. Ezáltal egy oldódó elektródot alkalmaztam, az oldódás mértékét elhanyagolhatónak tekintettem, mert az oldatba jutó Ni^{2+} mennyiség csekély az oldat Ni tartalmához képest. Munkaelektrodként az előkísérletek során platina lemezt használtam, a mintakészítéshez pedig rézfóliát, illetve palládiumozott rézfóliát. Utóbbira azért volt szükség, mert a réz felülete nem biztosított megfelelő tapadást a levált

fémrészecskéknek, azok könnyedén leváltak a hordozóról, míg a palládiumozott rézfólia már kellő tapadást biztosított.

A munkaelektrod a felület reprodukálhatósága miatt két teflon lap közé volt szorítva, az egyik lapon egy 1 cm sugarú kör található, mely a reprodukálható felületet biztosította, ezzel szemben helyezkedett el a segédelektrod (6. ábra). A referencia elektrod közvetlenül a munkaelektrod mellett volt elhelyezve. Erre azért volt szükség, hogy mindig azonos távolságra legyen egymáshoz képest a két elektrod, valamint a referencia elektrod ne akadályozza az áram útját a segédelektrod és a munkaelektrod között. A cella geometriájának szempontjából ugyanis fontos, hogy az ohmos potenciálesés minél kisebb legyen, de a potenciálesés mértéke a közeg fajlagos ellenállásától és az áramerősségtől is függ. A kis ohmos potenciálesés a nemvizes oldatoknál pedig különösen fontos, mivel ezen oldatok fajlagos vezetése majdnem két nagyságrenddel kisebb egy hasonló koncentrációjú vizes oldaténál.

3.2. Felhasznált vegyszerek

A mintáimat elektrokémiai leválasztással olyan elektrolidoldatból készítettem, mely víz helyett metanol (Reanal, min. 99,8%) oldószert tartalmazott. A fürdők $0,1 \text{ mol/dm}^3$ MnBr_2 (Alfa Aesar, anhydrous, 99%) vagy $0,1 \text{ mol/dm}^3$ MnCl_2 (Alfa Aesar, anhydrous, 97%) és $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NiCl_2 (Alfa Aesar, anhydrous, 99%) valamilyen összetételű elegyét tartalmazta mind a ciklikus voltammogrammok felvétele, mind a leválasztások során. Egyes oldatoknál vezetősót is használtam ($0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaCl , Reanal illetve $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KCl , Reanal). A mintakészítésnél azonban már nem alkalmaztam vezetősó adalékot, mert az oldatok vezetését megfelelő mértékűnek találtam. A teljes kation koncentráció ezeknél a fürdőknél minden esetben $0,1 \text{ mol/dm}^3$ volt. Annak érdekében, hogy az anionok minőségi eltérése ne zavarja a rendszert, az oldatok készítéséhez csak klorid sókat használtam.

3.3. Mintakészítés

Az elektrolitoldatok bemérése analitikai pontossággal történt. Az oldatok összetételét, vagyis a mangán/nikkel arányokat úgy határoztam meg, hogy a fémionok arányát tekintve a teljes összetételi tartományt lefedjék. A mintakészítést az egyes elektrolitoldatok ciklikus voltammogramjának felvétele előzte meg (melyet a következő pontban tárgyalok), illetve ezen eredmények függvényében történt a leválasztási paraméterek megválasztása. A

mintakészítés során meghatározott vastagságú bevonatokat szerettem volna készíteni, melyekhez a cellán áthaladó töltés számítását a Faraday-törvénnyel (2) határoztam meg:

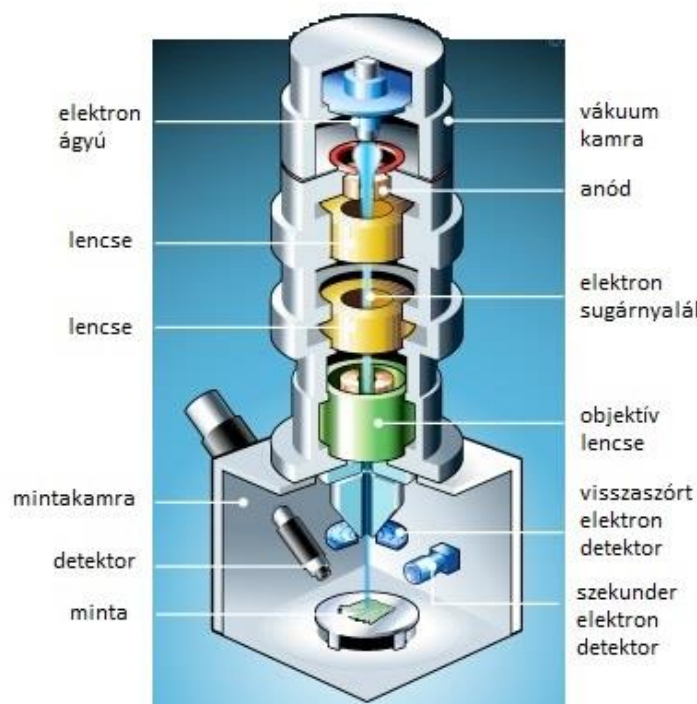
$$Q = I \cdot t = \frac{A \cdot d \cdot F \cdot z \cdot \rho}{M} \quad (2)$$

ahol Q a töltés, I az áramerősség, t az idő, A az elektród felülete, d a leválasztott bevonat vastagsága, z a töltés, F a Faraday-állandó, ρ a sűrűség, M a moláris tömeg.

3.4. Fizikai vizsgálati módszerek

3.4.1. Energiadiszerzív röntgen analízis (EDX) / Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp olyan eszköz, amely a vizsgálandó felületet egy elektronnyalábbal végigpásztázza, majd a kölcsönhatásból származó elektronokat a detektor érzékeli, mely egy nagyfelbontású és nagy mélységélességű képet alkot a felületről. A kiváltott röntgensugárzás spektruma alapján pedig a vizsgált anyag adott pontjának kémiai összetétele is meghatározható [63]. Az elemzésre Röntec típusú EDX készüléket használtam egy JEOL JSM 840 elektronmikroszkópban. A készülék vázlatos rajzát a 7. ábra szemlélteti.



7. ábra: A SEM felépítése [64]

3.4.2. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakciós méréssel a vizsgált kristály jellemző átlagos kristálytani paraméterei meghatározhatók. A mérés lényege, hogy röntgensugárral bombázzuk az atomokat. A sugarak hullámhossza az angströmös mérettartomány nagyságrendjébe esik. A beesési irány és a kristály tengelyei által bezárt szögektől függ, hogy milyen reflexiót kapunk, ezért a vizsgálat során több szögből is történik a besugárzás. A szisztematikus mérések eredményeként kapjuk a teljes atomi szerkezetet, ehhez azonban egykristály mintákat kell alkalmazni – ezt nevezzük egykristály diffrakciónak. Azonban az esetek többségében erre nincs szükség, hiszen a legtöbb anyag szerkezete ma már ismert. Ilyenkor a kiértékelést a diffraktált vonalrendszer segítségével végezzük. Ehhez a vizsgálathoz elég por vagy polikristályos anyagot használni, vagy ezek keverékét – ezt nevezzük pordiffrakciónak.

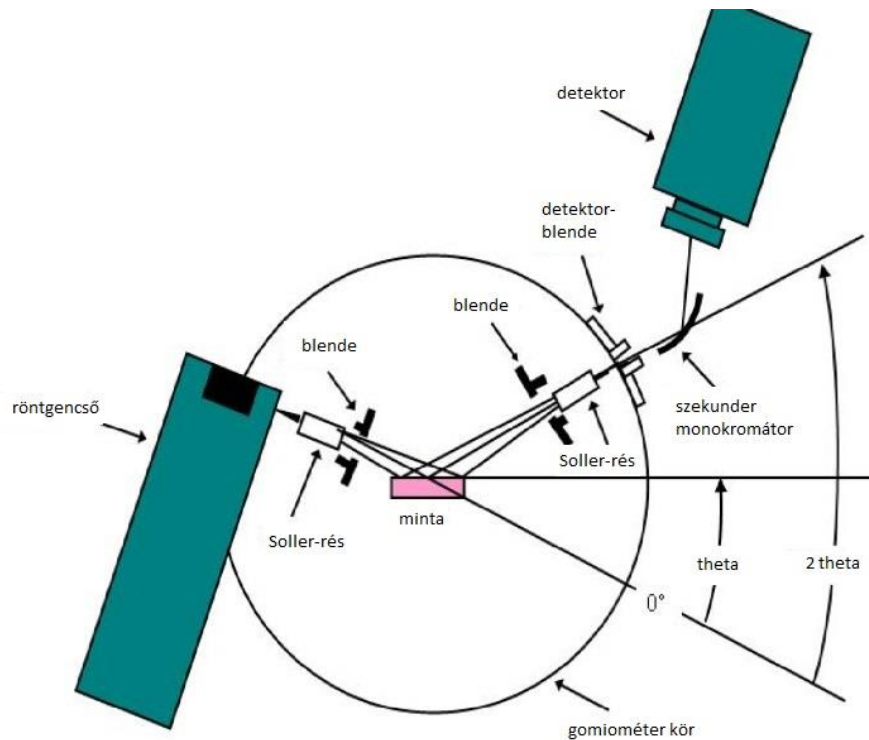
A sugárzások diffrakcióját három elmélettel írhatjuk le: a geometriai, az optikai és a dinamikus elmélettel. Az első elmélet az elhajlási irányokat, a második az elhajlított sugárnyalábok intenzitásait adja meg, a harmadik pedig a többszörös szóródás és abszorpció segítségével különleges diffrakciós jelenségeket ír le a nagyméretű hibátlan kristályrácsokban [65].

Diffrakciós vizsgálatokra több típusú eszközt is kifejlesztettek (Debye-Scherrer, Guinier-kamra, számlálósöves goniométer). A berendezés fő részei a sugárforrás, a goniométer a mintatartóval és a detektor. Elhelyezkedésük a 8. ábrán látható (következő oldal). A mérések során Bruker AXS D8 Discover és Philips X'pert típusú készülékeket használtam.

A XRD spektrum kiértékeléséhez több szempontot vettem figyelembe. A diffrakciós csúcsok 2θ pozíciói, a Miller-indexek (h , k , l), a röntgensugár hullámhossza (λ) és a rácsparaméter (a) között a következő összefüggés áll fenn:

$$\frac{\sin^2 \Theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (3)$$

A röntgendiffraktogrammok mennyiségi elemzéséhez mindegyik jól látható csúcsot Pearson-VII függvénnyel illesztettem és a függvény maximum helyeit fogadtam el a csúcsok helyének, valamint az illesztésből a csúcsok szélességét is megkaptam, egy adatbázis alapján pedig beazonosítottam.



8. ábra: A XRD berendezés felépítése [66]

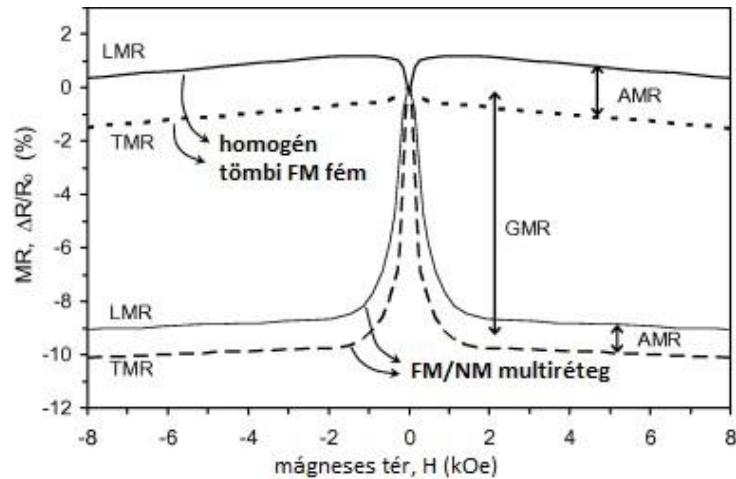
3.4.3. Mágneses ellenállás

A mágneses ellenállás az elektromos ellenállás megváltozásának mértéke külső mágneses tér hatására. A mágneses ellenállás definíciója különböző szakterületeken eltér egymástól, a fémek és fémes nanoszerkezetek kutatásának területén a következő egyenlettel (4) definiálható:

$$MR = \frac{R(H) - R_0}{R_0} \quad (4)$$

ahol a $R(H)$ a H térben mért, R_0 a külső tér nélkül mért elektromos ellenállás [67].

A külső mágneses tér irányától függően megkülönböztetünk longitudinális mágneses ellenállást (LMR – longitudinal magnetoresistance), amikor a mérőárammal párhuzamos külső mágneses térben mérünk, valamint transzverzális (TMR – transversal magnetoresistance) mágneses ellenállást, amikor a mérőáramra merőleges külső mágneses térben végezzük a mérést. Ezek különböző módon alakulhatnak ki (9. ábra) egy tömbi ferromágneses fémbe.



9. ábra: *Mágneses ellenállás függése a külső mágneses tértől tömbi ferromágnes esetén [68]*

A képen jelölt AMR (anizotrop magnetoresistance) anizotróp mágneses ellenállás a longitudinális és a transzverzális ellenállás különbségéből adódik. A GMR (giant magnetoresistance) óriás mágneses ellenállás jelensége az előbbinál bonyolultabb fizikai tartalommal bír. Ebben az esetekben a mágneses tömbi tartományokat nemmágneses tartományok választják el egymástól. Ennek fő követelménye, hogy mindkét tartomány legalább nanoréteg vastagságú legyen. Ez a jelenség multiréteges szerkezeteknél lép fel, ahol a mágnesezettség iránya tartományonként eltérő lehet, akár egymásra merőleges is.

4. Eredmények és értékelésük

Ahhoz, hogy a kísérletek elvégezhetőek-e, szükséges megmérni a vizsgálandó oldatok vezetését, melyhez Consort C860 készüléket használtam. Alacsony értékek esetén az oldat vezetése vezetősó (pl. NaCl) hozzáadásával javítható. A mért adatokat az *1. táblázat* foglalja össze.

$c(\text{MnCl}_2)$ mol/dm^3	$c(\text{NaCl})$ mol/dm^3	κ mS/cm
0,025	0,00	1,39
0,050	0,00	2,40
0,075	0,00	3,27
0,100	0,00	4,10
0,100	0,05	5,80
0,100	0,10	7,62

1. táblázat: Különböző koncentrációjú MnCl_2 oldatok vezetése metanolban

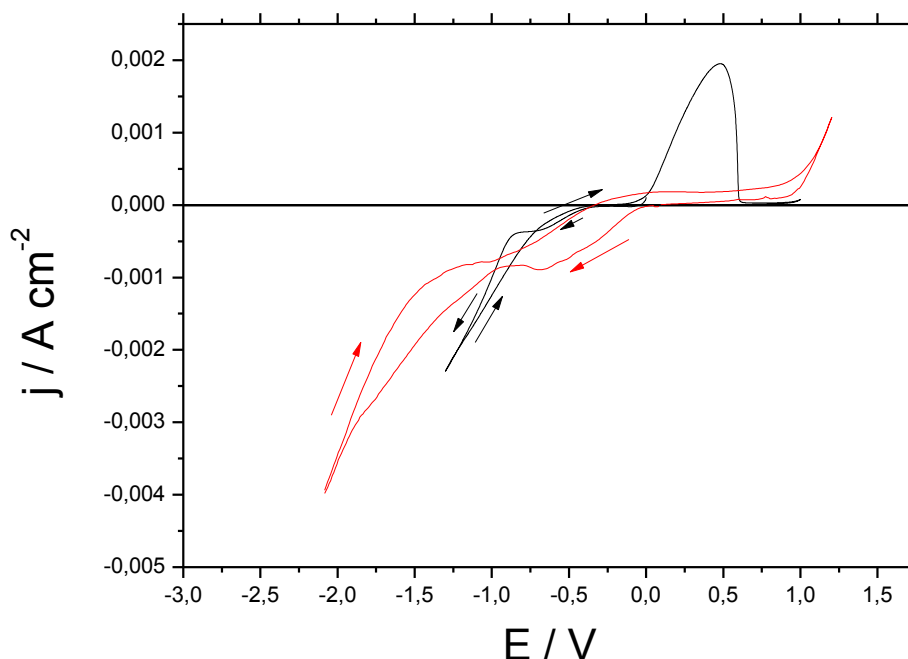
A mért eredmények tükrében úgy határoztam, hogy a leválasztások során vezetősót nem szükséges alkalmaznom az elektrolitoldatokhoz, ugyanis az oldatok vezetésének mértéke megfelelő nagyságú.

4.1. A mangán, a nikkel és a mangán-nikkel rendszer polarizációs jellegzetességei

Fémek nemvizes közegből történő elektrokémiai leválasztása kevésbé tanulmányozott, új ága az elektrokémiának, ezért a mangán-nikkel ötvözetek készítését a rendszer polarizációs jellegzetességeinek vizsgálata előzte meg, melyet ciklikus voltammetriával végeztem. Az előkísérleteknél felvett ciklikus voltammogramok pásztázási sebessége 5 mV/s volt minden esetben. A polarizációs görbék a *10. ábra* szemlélteti (következő oldal).

A nikkel és a mangán ciklikus voltammogramja között két különbséget vettem észre. Az első, hogy a mangánnál hiányzik a visszaoldódási csúcs. Ez azt jelenti, hogy itt a munkaelektrodra leválasztott anyag nem oldódik vissza az oldatba addig, amíg a kloridion bomlása meg nem kezdődik. A másik fontos különbség, hogy a mangán és a nikkel leválási potenciálja a várákosokkal ellentétben alakult. Míg előbbi vizes közegből a Pourbaix-diagram alapján várt -1,4 V (Mn), utóbbi -0,4 V (Ni) körüli potenciálok helyett, -1,1 V (Mn) és -0,9 V (Ni) potenciálokon válnak le metanolban a vakminták eredménye és a felvett

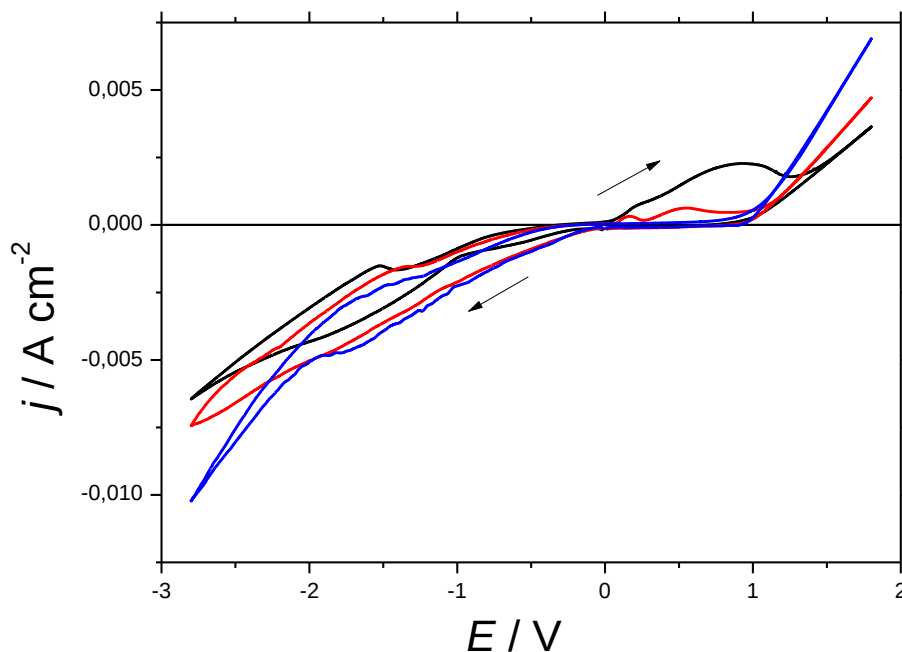
ciklikus voltammetriák szerint. Vakminták a csak MnCl_2 -ot vagy csak NiCl_2 -ot tartalmazó oldatok voltak. A leválasztás a kapott ciklikus voltammogramok eredményei alapján könnyebbnek ígérkezik, mert a ciklikus voltammogram megmutatja, hogy kisebb a különbség a két elem leválási potenciálja között, mint ahogy a vizes közegű standardpotenciálok alapján várnánk.



10. ábra: a $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ MnCl}_2$ és-a $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiCl}_2$ tartalmú fürdőkből metanolban felvett ciklikus voltammogramok, pásztázási sebesség 5 mV/s

A 11. ábrán a 25%, 50% és 75% mangánt tartalmazó fürdőből felvett ciklikus voltammogramok láthatók (következő oldal).

A 25 % mangánt tartalmazó fürdőben felvett ciklikus voltammogramon az figyelhető meg, hogy a leválasztási görbe a mangán leválasztási görbéjére, míg a visszaoldási görbe a nikkal visszaoldási görbéjére hasonlít. A különbség az, hogy a leválási potenciál negatív potenciál irányába eltolódik. Az 50 % mangán tartalmú fürdőből felvett ciklikus voltammogram esetén az előbb említett jelenség mértéke lecsökken, alig látunk visszaoldási csúcsot, a leválasztási görbe pedig pozitív potenciálok irányba tolódik. A 75 % mangántartalmú fürdőből felvett ciklikus voltammogram képén a visszaoldási csúcs nem látszódik, a leválási görbe meredek lefutása pedig egy hosszan elnyúlt oldószerbomlási folyamat után, $-2,0 \text{ V}$ -on jelenik meg.

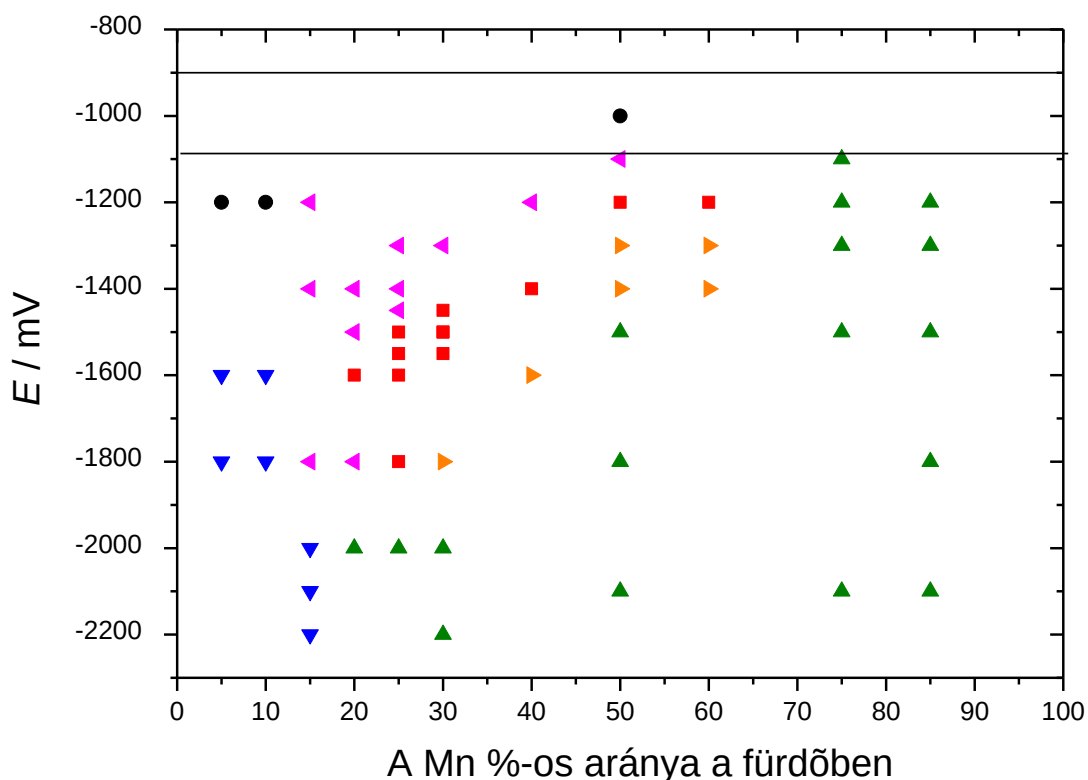


11. ábra: A 25 %, 50 % és 75 % mangán tartalmú fürdőkből felvett ciklikus voltammogrammok, a fürdőben a teljes kation koncentráció $0,1 \text{ mol/dm}^3$ pásztázási sebesség 5 mV/s

4.2. Mn-Ni minták

A szakirodalomban nem ismert mangán-nikkel bevonatok metanolos közegből történő elektrokémiai leválasztása, ezért először különböző potenciálokon különböző összetételű fürdőkből készítettem 200 nm nominális vastagságú mintákat, hogy a leválasztott anyag morfológiáját tanulmányozhassam. Az így kapott eredményeket a 12. ábra foglalja össze (következő oldal).

Az ábrán jól elkülöníthető tartományokat figyelhetünk meg. A $-0,9 \text{ V}$ -nál húzott egyenes vonal a nikkel leválási határát jelöli, ennél pozitívabb potenciálnál semmilyen összetételű oldatból sem válik le fém vagy ötvözet a tapasztalataim és a felvett ciklikus voltammogramok szerint. A $-0,9 \text{ V}$ - $1,1 \text{ V}$ közti terület az a tartomány, ahol csak nikkel válik le a fürdőkből, amit az elemösszetételi analízisek bizonyítanak.

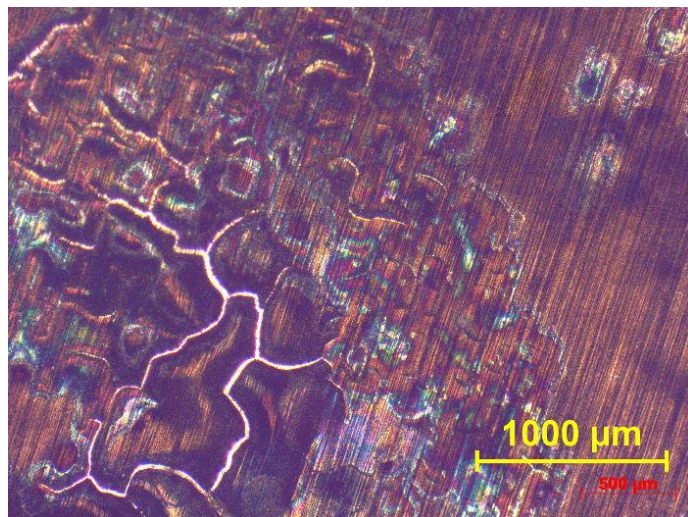


12. ábra: A leválasztással kapott mangán-nikkel bevonatok morfológiai jellegzetességeit összegző diagram a fürdő összetétel és a leválasztási potenciál függvényében:

Az általam elkülönített csoportok: **fémnikkel**, **ötvözet**, MnO_x , NiO_x ,
 átmenet MnO_x és ötvözet között, átmenet ötvözet és nikkel ill NiO_x minták között

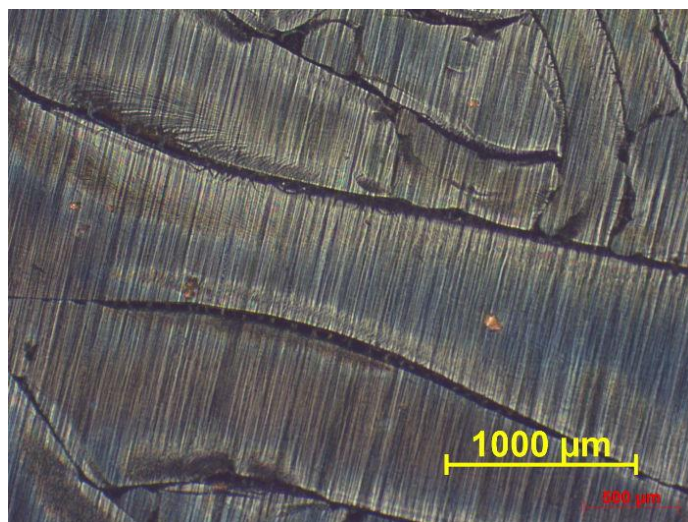
A 12. ábrát megfigyelve nemcsak jól látható elkülönülést, hanem szabályszerűséget is felfedeztem a leválasztott minták morfológiáját tekintve.

Ha az elektrolitoldat kevés mangánt tartalmaz (0-10%) és a leválasztás a mangán leválási határához közel esik, akkor a felületre tiszta nikkel válik le, melyre a felület színéből, fényéből előzetesen következtettem. A minták tulajdonságai a -0,9 V és a -1,1 V közti tartományban is hasonlóak, hasonló jellegű bevonatokat kaptam. A leválasztott anyag optikai mikroszkóppal készített képét a 13. ábra szemlélteti. Az ábrán jól látható a réz hordozó hengerlési iránya és a rá leválasztott anyag. A bevonat szabad szemmel összefüggő, a leválasztott anyag a felületet egyenletesen fedi a mikrorepedéseket leszámítva hézagmentesen.



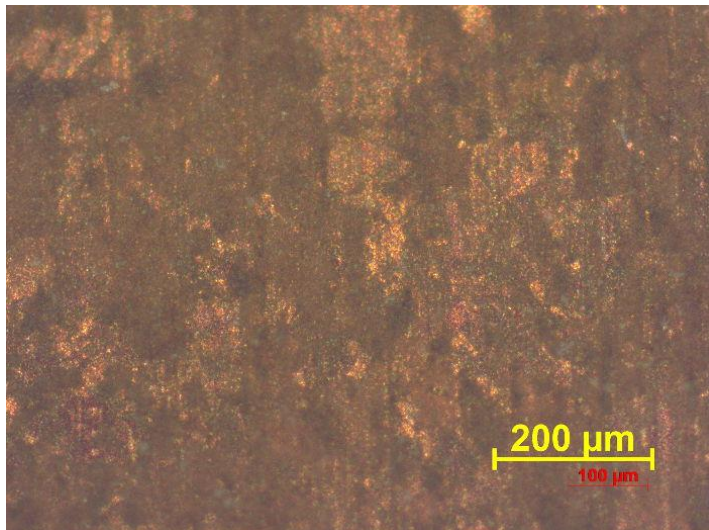
13. ábra: A 10% mangánt tartalmazó metanolos Mn-Ni elektrolitból, -1,2 V-on leválasztott bevonat optikai mikroszkóppal készített képe

Bizonyos esetekben olyan bevonatokat sikerült készítenem, melyeket egyenletes és fémes fény jellemzett. Ezt a csoportot ötvözetként tüntettem fel a 12. ábrán., de ez nem jelenti azt, hogy ezen bevonatok valóban ötvözetek lennének. A 200 nm nominális vastagságú mintákat egyenletes és fényes felület jellemezte. Az röntgendiffrakciós és elemösszetételi analízisekhez készített 2 μm vastagságú minták esetén azonban mind az egyenletesség, mind a fémes fény megváltozott. A 14. ábra szemlélteti egy előzetesen ötvözetnek vélt minta optikai mikroszkóppal készített képét. A réz hengerlési iránya ezen a mintán is jól látható, mikrorepedések szintén találhatók a felületen, azonban szembetűnő a bevonat színének előző ábrától való eltérése.



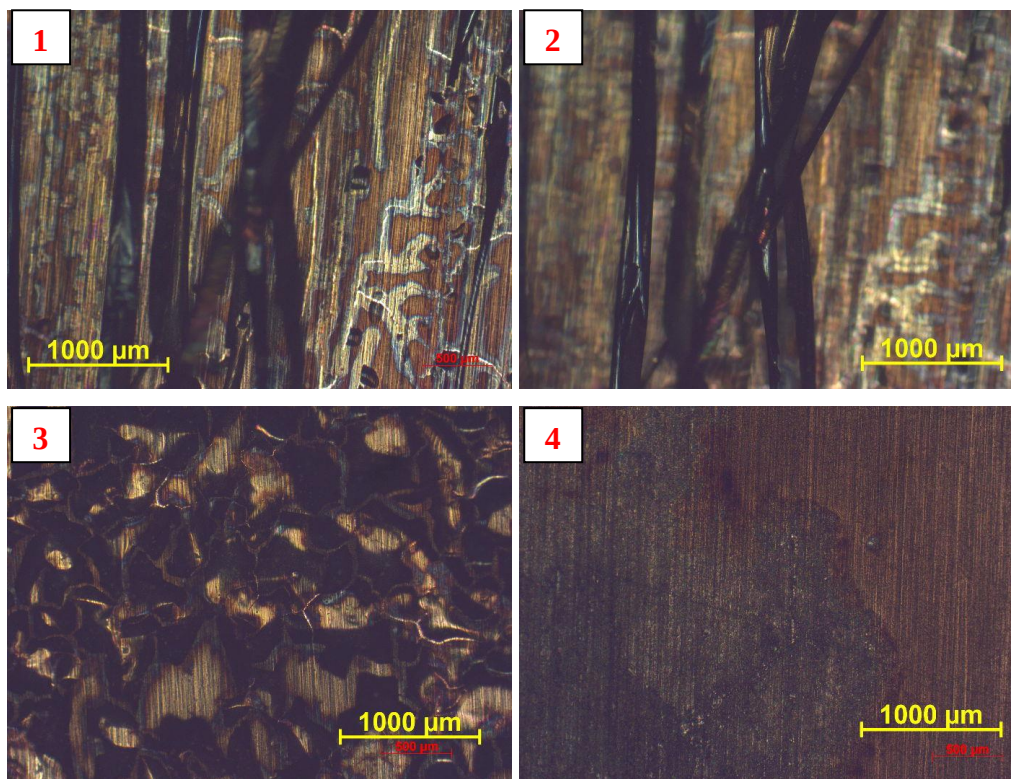
14. ábra: A 20% mangánt tartalmazó metanolos Mn-Ni elektrolitból, -1,6 V-on leválasztott bevonat optikai mikroszkóppal készített képe

Az elektrolitösszetétel függvényében MnO_x bevonatok készíthetők a legnagyobb számban. A legtöbb beállítás azt mutatja, hogy rozsda, azaz valamilyen oxid válik le a hordozóra ezen körülmények között, amit a matt fény, vöröses-barnás szín, erősen egyenetlen felület is bizonyít. A 15. ábra egy ilyen minta képét mutatja.



15. ábra: A 75% mangánt tartalmazó metanolos Mn-Ni elektrolitból, -1,2 V potenciálon leválasztott bevonat optikai mikroszkóppal készített képe

Az átmenetekre jellemző képeket pedig a 16. ábra mutatja be.



16. ábra: Az 1) és 2) 40%, a 3). 35 %, a 4) 25% mangánt tartalmazó Mn-Ni elektrolitból, -1,6 V-on leválasztott bevonat képe

Jól látható, hogy mind szálas, mind pikkelyes bevonatokat tudunk készíteni mangánt és nikkelt egyaránt tartalmazó metanolos fürdőből. Ezek a minták szabad szemmel erősen töredezték és egyáltalán nem összefüggőek. Számos mintán több, egymástól szín vagy morfológia szerint elkülönülő fázist figyeltem meg. Ennek oka elsősorban a hordozó függőleges elhelyezkedéséből adódott.

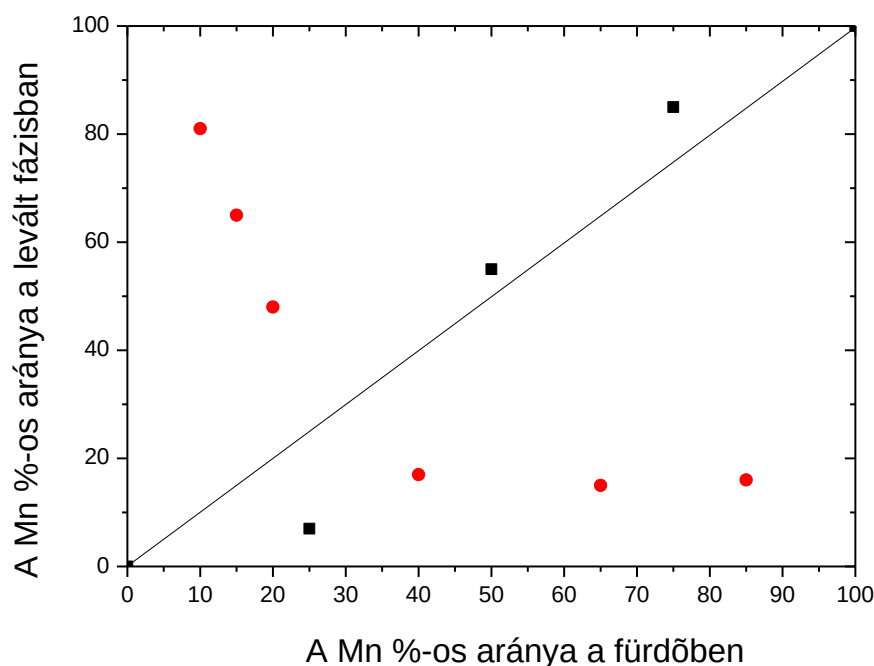
A minták készítésénél meg kell jegyezni, hogy nem használtam szárazboxot, ugyanis a laborban ilyen készülék nem áll rendelkezésre. A minták közvetlenül a leválasztások után, de még az oldószer mintafelületről el nem párolgása előtt egyenletesnek, simának és fémes fényűnek látszódtak, kivéve az oxidszerű bevonatokat. Azonban miután a leválasztás véget ért és a mintát eltávolítottam a metanolos közegből, majd a felületét tiszta oldószerrel való öblítéssel letisztítottam és az oldószer a minta felületéről elpárolgott, a bevonatok előbb említett tulajdonságai megváltoztak. A mangán a levegőben lévő oxigénnel gyorsan reakcióba lép, melynek eredménye az, hogy a minta töredezik. Sőt, a legtöbb esetben akkora feszültség alakul ki ennek hatására, hogy a hordozón a leválasztott anyag nem marad meg, annak felületéről teljesen lepattogzik.

4.3. Elemösszetételi eredmények

Az elemösszetételi vizsgálatokhoz 2 μm nominális vastagságú mintákat készítettem galvanosztatikussal és potenciosztatikussal történő leválasztással a Faraday-törvény (2) alapján.

4.3.1. Egyenáramú leválasztással készült minták

Az egyenáramú leválasztással készült minták elemösszetételi eredményeit az 17. ábra mutatja. A leválasztásokhoz az áthaladó töltés kiszámítását a (5) egyenlet alapján végeztem. A kiszámolt töltéshez a 12. ábra szerint rendeltem áramerősséget ott, ahol már biztosan leválik fém. A leválasztásokhoz alkalmazott töltés $-22,54\text{ C}$ volt és $-3,18$; $-6,36$; $-9,54$; $-12,72\text{ mA/cm}^2$ áramsűrűséggel készítettem mintákat. A legjobb eredmények a $-12,72\text{ mA/cm}^2$ áramsűrűséggel történő leválasztással születtek, ezért a további mintákat ezen paraméterrel készítettem. Számos esetben a munkaelektrodát (Cu és palládiumréteggel bevont Cu) és a segédelektrodát (Pt és Ni) is változtattam, így a 75 % mangántartalmú elektrolitoldatból leválasztott bevonatot hatféleképpen készítettem el.



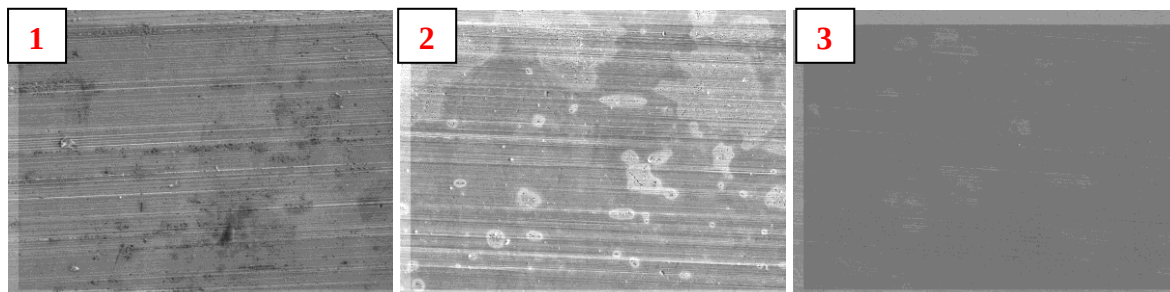
17. ábra: A Mn-Ni együttleválási görbéje egyenáramú leválasztás esetén az elemösszetételi eredmények alapján

A minták két, egymástól független mérési sorozathoz tartoznak, az eredmények nem bizonyultak reprodukálhatónak, holott nem volt érdemi különbség a mintakészítési körülményekben.

A diagramon látható, hogy a mérési pontok elszórtan helyezkednek el, tehát egyik együttleválási típusba sem lehet egyértelműen besorolni a Mn-Ni együttleválást. Minden feltüntetett pont legalább három, azonos paraméterrel készült mérés átlagának eredményét mutatja. Ezen minták között maximálisan 5 % eltérést mutatott az elemanalízis vizsgálat. Ezt a fent leírt kísérleti körülmények sem befolyásolták. Minden mintán legalább 3 ponton mérték meg az összetételt, ezért az analízissel a lokális változások is kimutathatók voltak. Ezen pontok szórása általában kicsi volt, csupán pár százalék, azonban több esetben egy-egy pont értéke kiugróan eltérő volt. Tehát a felületen nem minden esetben volt a leválasztás egyenletes.

Kétféle szabályszerűséget figyeltem meg ezen minták esetében, melyet a 17. ábrán kétféle színnel jelöltem. A feketével jelölt pontok egy érdekes együttleválási folyamatot mutatnak meg, ami két együttleválási típus keveréke; amikor az együttleválás regulárisból anomálisba megy át. Ezen mérések után döntöttem úgy, hogy több összetételt is megvizsgálók annak érdekében, hogy a görbe alakját pontosabban tudjam ábrázolni és megbizonyosodjak az

általam vélt összefüggésről. A kiegészítő mérések eredményeit piros színnel jelöltem, melyek között logikai kapcsolatot nem találtam. A 10%, 40% és 85% mangántartalmú fürdőből, egyenárammal leválasztott minták pásztázó elektronmikroszkóppal készített képét és paramétereit a 18. ábra mutatja be, melyeken jól látható, hogy kevés a leválasztott anyag, illetve foltokban történt a növekedés.



18. ábra: Egyenárammal, 1) 10%, 2) 40% és 3) 85% mangántartalmú fürdőből leválasztott minták pásztázó elektronmikroszkóppal készített képe

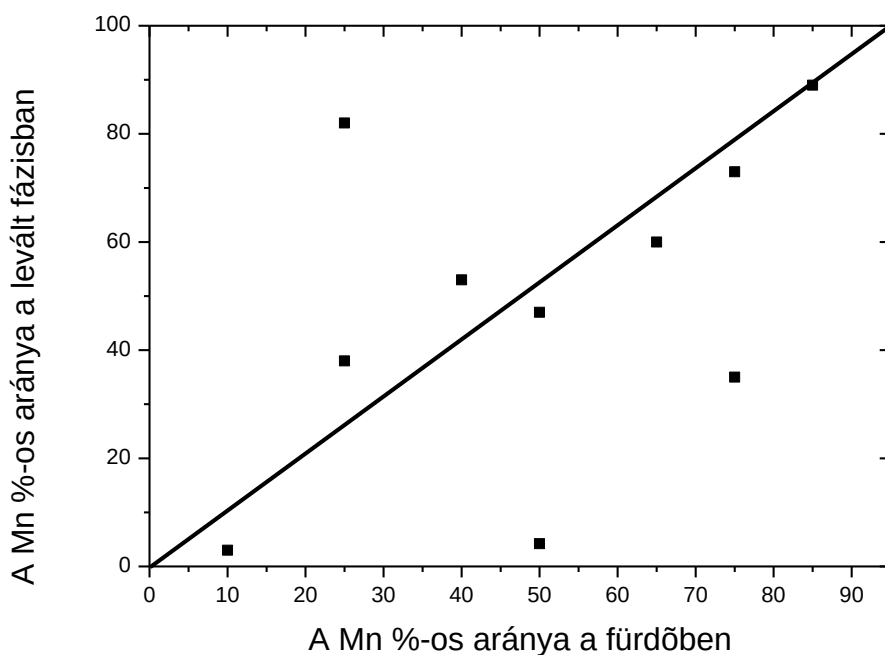
Az elemanalízis során azt tapasztaltam, hogy az egyenárammal leválasztott minták elemzése nem ad megbízható eredményeket. Ezen kísérletek tervezése és véghezvitele során olyan mintákat kaptam, melyeken a leválasztott anyag nem tapad megfelelően a hordozóhoz, ezért elemanalízis vizsgálatok csak nehezen végezhetők rajtuk. Mértém analitikai mérlegen a leválasztott minták tömegét, az eredmények azt mutatják, hogy ezen technikával csupán 1-2 mg anyag választható le a hordozó felületére. További vizsgálatok ezeken a mintákon nem történtek az előbb említett okok miatt.

4.3.2. Potenciosztatikus módban leválasztott minták

Az állandó árammal leválasztott mintákkal ellentétben a potenciosztatikus módban készült bevonatok jól tapadtak a hordozó felületére és a levegő oxigénjével történő reakció után is jól elemezhetőek voltak a minták. Az elemösszetételi mérés eredményét a 19. ábra szemlélteti (következő oldal).

Az egyenáramú mintákkal ellentétben az ezen minták összetételi elemzés eredményeinek nagy része egy egyenesre esik. A referencia vonal menti elhelyezkedések oka az, hogy a leválás közel van az anyagtranszport limitált leváláshoz, és a Ni^{2+} és a Mn^{2+} transzportegyütthatói alig térnek el egymástól. Tehát nem átlépési, hanem transzportkontroll van a rendszerben. Néhány minta eredményének ugyanakkor nagy a szórása annak ellenére, hogy ugyanazzal a paraméterekkel készültek (áthaladó töltés mennyisége és leválasztás

feszültsége), melyek a 19. ábránál vannak feltüntetve. Mintán belül azonban az egyenáramú mintákhoz hasonlóan lokálisan többnyire csak néhány %-os eltérés volt az adott minta elemzett pontjai között, tehát egy megbízható átlagot kaptam a bevonatok összetételét illetően. Néhány esetben azonban ezen mintáknál is volt lokálisan kiugró érték.



19. ábra: A különböző összetételű fürdőkben $-1,8$ V-on leválasztott Mn-Ni minták eredményei. Minden összetételhez a 2) egyenlet alapján számoltam ki a leválasztás során átfolyó töltést, hogy a nominális vastagság azonos legyen minden mintán

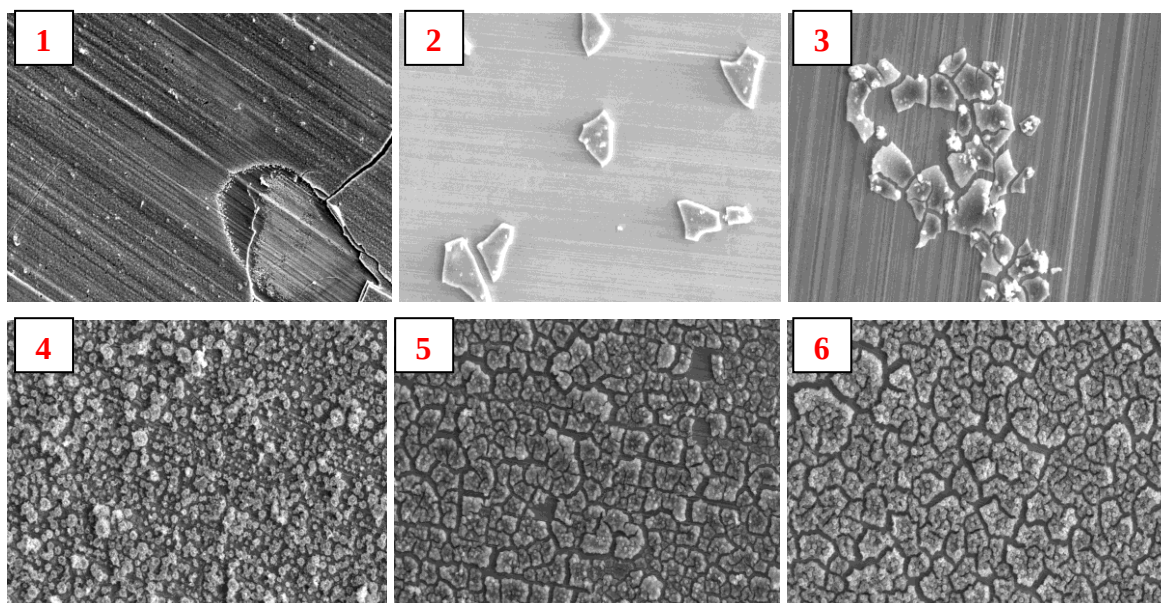
Nemcsak az együtteleválást vizsgáltam, hanem a 25% mangán tartalmú fürdő különböző potenciálokra leválasztott mintáinak elemösszetételét is, melynek eredményeit a 2. táblázat mutatja.

25% mangánt tartalmazó elektrolit	
E / V	mangán tartalma / at%
-1,1	0,78
-1,3	2,01
-1,4	5,65
-1,6	32,07
-1,8	37,82

2. táblázat: A 25 % mangánt tartalmazó fürdőből különböző potenciálokra leválasztott minták mangántartalma a bevonatban

A 25 % mangánt és 75 % nikkelt tartalmazó fürdő ciklikus voltammogramja (12. ábra) is bizonyítja ezen eredmények hitelességét, ha -1,4 V leválasztási potenciálnál negatívabb irányba haladunk, a ciklikus voltammogramon az áram növekszik, melynek -1,5 V-nál van a maximuma. Ezt a „gátat” átlépve a mangán szilárd fázisban lévő tartalma ugrásszerűen megnő. Ezt már nem tapasztaljuk a 75 % mangánt tartalmazó fürdőnél, a mangán szilárd fázisbeli tartalma egy kezdeti érték után egyenletesen nő a katódos potenciál növekedésével.

A leválasztott minták sokszínűségét, eltérő mivoltát a pásztázó elektron mikroszkóp által felvett képek (20. ábra) is megerősítik.



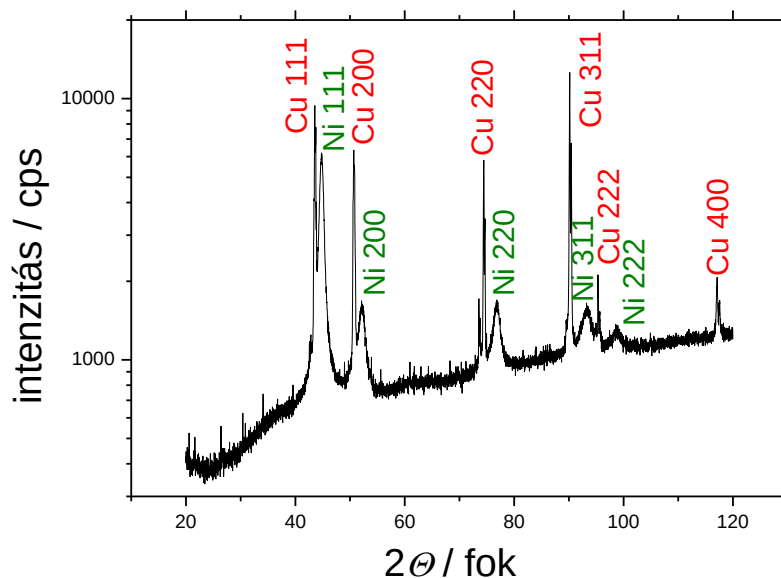
20. ábra: -1,8 V potenciálon **1)** 25%, **2)** 40%, **3)** 50%, **4)** 65%, **5)** 75% és **6)** 85% mangántartalmú oldatokból leválasztott bevonatok pásztázó elektronmikroszkópos képe

Ezzel a technikával 8-10 mg anyagot tudtam leválasztani. A hordozóra leválasztott minta mennyisége és vastagsága lehetővé tette, hogy további vizsgálatokat végezzek rajtuk.

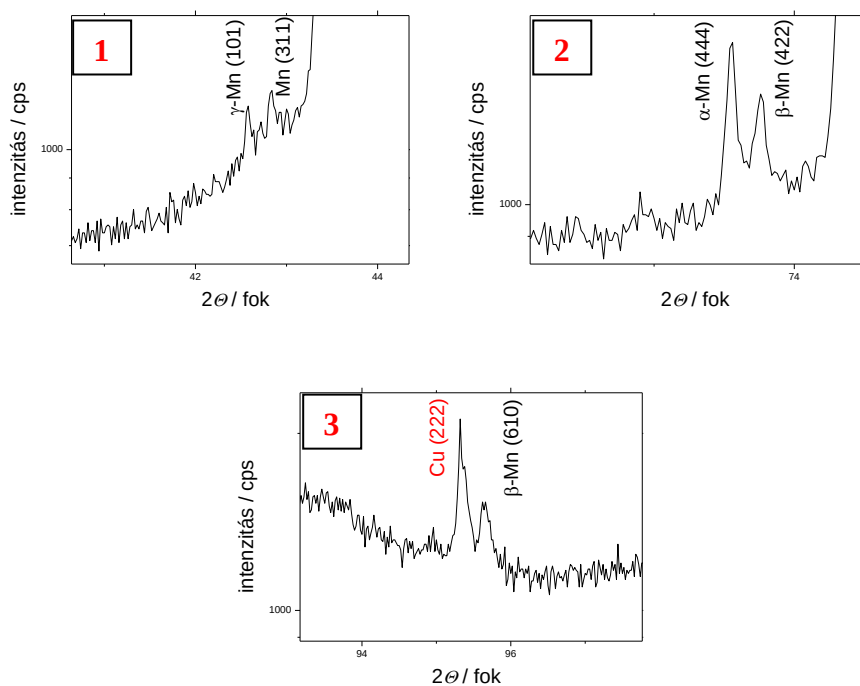
4.4. Röntgendiffrakciós eredmények

Az állandó potenciálon leválasztott mintákon röntgendiffrakciós méréseket is végeztem. Arra voltam elsősorban kíváncsi, hogy hogyan válik le a nikkel mellett a mangán. Ezen mérésre készített mintákat azonos mangán tartalmú fürdőből különböző potenciálokon, valamint különböző mangán tartalmú fürdőkből azonos potenciálon való leválasztással végeztem, jellemzően az 12. ábrán látott eltérő morfológiájú mintákon, melyek nominális

vastagsága 2 μm volt. Egy 25 % mangántartalmú fürdőből -1,3 V potenciálon leválasztott bevonat röntgendiffrakciós elemzését a 21. ábra szemlélteti (következő oldal).



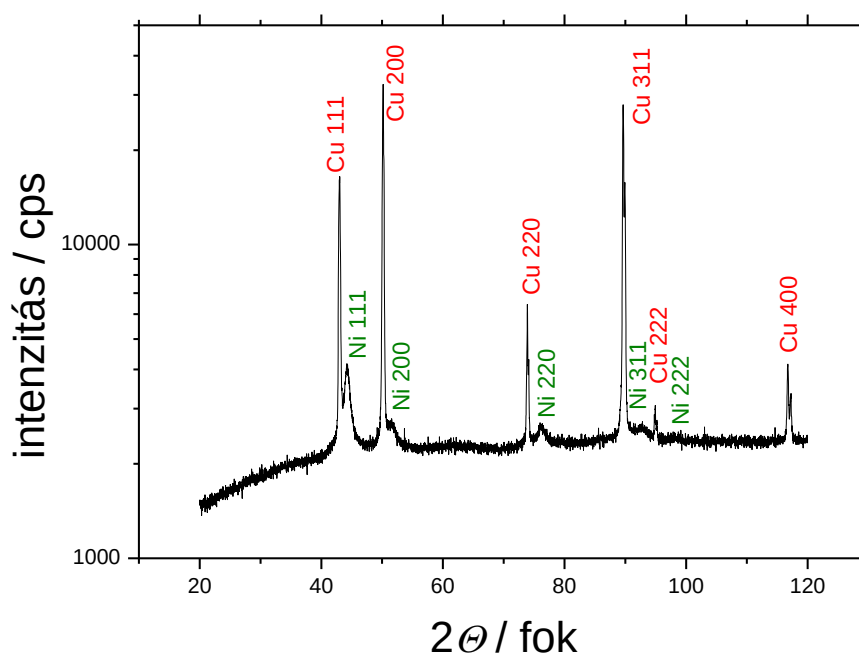
21. ábra: A 25 % mangánt tartalmazó fürdőből -1,3 V-on leválasztott minta teljes röntgendiffraktogramja.



22. ábra: A 25 % mangánt tartalmazó fürdőből -1,3 V-on leválasztott minta röntgendiffraktogramja, 1), 2), 3), a mangánra jellemző csúcsok kinagyítva

A 23. ábrán egy 25 % mangántartalmú fürdőből -1,8 V potenciálon leválasztott minta röntgendiffrakciós eredménye látható.

A minták kiértékelését a 3.4.2. fejezetben leírtak alapján végeztem. A 21., 22. és a 23. ábrán jelentkező csúcsokat a leválasztott anyagok, a mangán és a nikkel, illetve a hordozó réz ASTM kártyái alapján azonosítottam a következőképpen. Minden csúcshoz tartozik egy 2θ érték, amihez pedig az adott minőségű anyagra jellemző Miller-indexek és rácsszerkezet. Ezen paraméterekből meghatározható, hogy adott csúcs melyik elem melyik módosulatához tartozik.



23. ábra: A 25 % mangánt tartalmazó fürdőből -1,8 V-on leválasztott minta röntgendiffraktogramja

A nikkel és a réz is lapcentrált köbös (fcc) rácsszerkezetűek. Mindkét minta esetében a legélesebb csúcsok a réz csúcsok. A réz mellett a nikkelle jellemző összes diffrakciós csúcs is megjelenik, ezek intenzitása azonban jóval kisebb, mint a hordozóból származó réz csúcsok intenzitása. A röntgendiffrakciós mérés mangánt egyértelműen nem mutatott ki, azonban azt sem jelenthetem ki, hogy mangánt egyáltalán nem tartalmaznak ezen minták. Mind a 21. ábrán, mind a 22. ábrán néhány apró mangán csúcsot lehetett azonosítani. Csúcsnak legalább három pont által meghatározott területet tekintettem, amiket az alapvonal magasságánál nagyobb intenzitás jellemzett. Egyértelműen egyik mangán módosulat sem

jelenik meg az ábrákon, hanem több módosulat egy- egy csúcsa. Látható a γ -Mn (101) (bcc), Mn (311) (fcc), α -Mn (444) (bcc), β -Mn (422) (fcc) és β -Mn (610) (fcc) csúcsok.

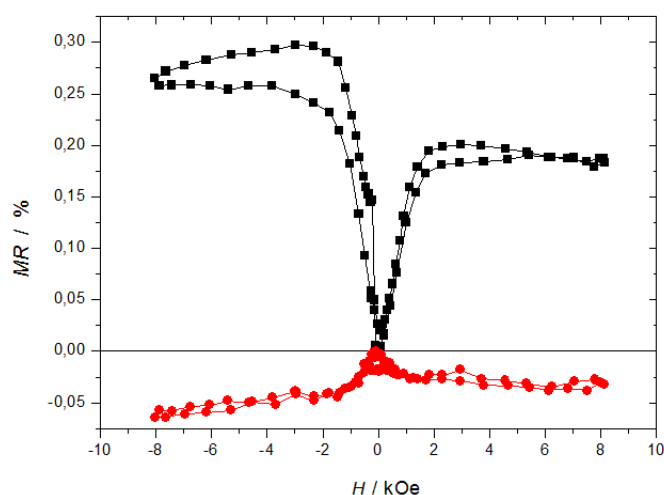
Annak ellenére, hogy a -1,3 V állandó potenciálon történő leválasztás esetén az elemösszetételi analízis alapján (2. táblázat) alig 12 % mangánt tartalmazott a minta, a csúcsok élesebbek, mint a -1,8 V állandó potenciálon leválasztott minta esetén. Az elemösszetételi analízis szerint (2. táblázat) ezen bevonat körülbelül 38% mangánt vagy valamilyen mangán módosulatot tartalmazott, ami a minta felületén szabad szemmel is jól látható volt a tiszta nikkeles mintától való eltérés miatt. Előzetesen változást vártam a két minta eredménye között, még abban az esetben is, ha helyettesítéses ötvözetképződésről is van szó. Ennek oka, hogy az elemek atomi mérete eltérő lehet különböző körülmények között. Ezen eredményre már a 4.2. fejezetben is utaltam. Meg kell jegyeznem, hogy elemi mangán észlelését nem vártam a szabad levegőn történő elváltozások miatt, ugyanis a mangán nem marad intakt, míg eljut a röntgendiffrakciós vizsgálatra.

A 10%, 20%, 25%, 40%, 50% és 75% mangántartalmú fürdőből -1,8 V potenciálon leválasztott minták esetén is a réz diffrakciós csúcsainak volt nagy az intenzitása. Azonban az eddigiekhez hasonlóan a mangán diffrakciós csúcsok egyik esetben sem jelennek meg, a nikkell diffrakciós csúcsok pedig csak néhány további esetben, nagyon kis intenzitással voltak jelen.

Ezen eredményeknek több oka is lehet. Legkézenfekvőbb, hogy a minta nominális vastagsága nem volt elegendő, a bevonat túl vékony volt az elemzésekhez. Ez azonban nem lehetett probléma, hiszen a korábbi méréseknél is hasonlóan jártak el a csoportban, a röntgendiffraktométer pedig jelezte a leválasztott anyagban jelen lévő elemek valamelyik rá jellemző csúcsát. Egy másik hibaforrás lehet, hogy a mangán és nikkell szemcsemérete nagyon kicsi volt a mintákban. Ez azért gond, mert a röntgensugár így nem érzékeli a felületre levált részecskéket és a detektor nem érzékel a mangánra, vagy adott elem anyagi minőségére jellemző csúcsokat. Ez már valószínűbb, ugyanis a legjobban sikerült röntgendiffrakciós mérésnél, ahol a nikkell diffrakciós csúcsai jól látszódnak, annak szemcsemérete számításaim szerint csupán ~10 nm volt. Harmadik lehetőség, hogy a leválasztott mintában nem volt mangán, ami szintén kizárható az elemanalízis összetétel eredményeire hivatkozva.

4.5. Mágneses ellenállás eredmények

A leválasztott mintákat egy állandó mágnessel vizsgáltam, hogy leválik-e mágneses anyag, ugyanis az elemi nikkell ferromágneses, az elemi mangán antiferromágneses tulajdonságokkal rendelkezik. Ezen egyszerű kísérlet kimutatta, hogy a különböző összetételű bevonatok rendelkeznek-e ezen tulajdonsággal, tehát alkalmasak-e mágneses ellenállás mérésre. Ezen kísérlethez 1 μm nominális vastagságú mintákat készítettem. Két mintacsoporton végeztem vizsgálatokat. Azonos összetételű fürdőből különböző potenciálokon, valamint azonos potenciálokon különböző összetételű fürdőkből. A 25 % mangántartalmú fürdőből -1,2 V, -1,6 V és -2,0 V potenciálon készítettem a mágneses ellenállás mérésekhez bevonatokat, -1,6 V potenciálon pedig 10 %, 40 % és 50 % mangántartalmú fürdőből is készítettem mintákat, hogy a 12. ábrán feltüntetett, általam különbözőnek vélt morfológiájú bevonatok mindegyikét tudjam vizsgálni. A 24. ábra a 25 % mangánt tartalmazó fürdőből, -1,6 V-on leválasztott bevonat mágneses ellenállás görbáját szemlélteti.



24. ábra: A 25 % mangánt tartalmazó fürdőből, -1,6 V-on leválasztott bevonat mágneses ellenállás görbéje, ahol **LMR**, **TMR**

A szobahőmérsékleten végzett mérések azt mutatják, az $MR(H)$ görbék anizotrop mágneses ellenállást (AMR) mutatnak ($LMR > 0$, $TMR < 0$) [67, 68] A 25% mangántartalmú fürdőből -1,6 V potenciálon leválasztott minta AMR értéke körülbelül 0,35 % ($AMR = LMR - TMR$). Ez a tömbi fémek mágneses viselkedésének felel meg. A mintát az

ötvözet kategóriába soroltam be (12. ábra), és a 24. ábrán a görbe alakjából látható, hogy ferromágneses tulajdonsággal bír.

A minta AMR értékét összehasonlítva, a nikkel AMR értéke 2,9 %, míg a $\text{Ni}_{81}\text{Cu}_{19}$ ötvözet AMR értéke 1,2 % szobahőmérsékleten [69]. A Mn-Ni bevonatok kisebb mágneses ellenállásának oka lehet a kis szemcseméret és a mangán különböző módosulatai is, természetesen a hordozó vezetésének korrekcióját is figyelembe véve.

A mágneses ellenállás mérésekhez készített minták nagy része nem volt sikeres. A 25 % mangántartalmú fürdőből -1,2 V potenciálon, a 10 %, 40 % és 50 % mangántartalmú fürdőből -1,6 V potenciálon leválasztott minták esetében a bevonat nem volt egyenletes. Ez is hozzájárulhatott ahhoz, hogy a mintán nem találtam olyan szakaszt, ahol a mágneses ellenállás-mérő mérőfejének mind a négy pontja és a bevonat között kontaktus lett volna. A 25 % mangántartalmú fürdőből -2,0 V potenciálon leválasztott minta pedig levált a hordozó felületéről. Ezt a mintát a MnO_x csoportba soroltam (12. ábra). Ezen körülmények között kijelenthető, hogy ezen oxidos minták mágneses ellenállás mérésre nem alkalmasak.

4.6. További tervezett vizsgálatok

A mangán-nikkel ötvözetek szélesebb körű megismerésének céljából a közeljövőben több vizsgálatot szeretnék elvégezni. Az elektrokémiai úton leválasztott bevonatokban mangán vegyértékének állapotát röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) méréssel fogom megállapítani. Ennek célja annak megállapítása, hogy a vizes közegből leválasztott Mn-Ni ötvözetekhez hasonlóan a mangán valamilyen vegyülete szennyezi-e csupán a leváló fémes nikkelt vagy valódi ötvözet keletkezik elemi mangán beépülésével. További mágnesezettség vizsgálatokat és transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) méréseket is tervezek.

Egy másik továbbhaladási irány az oldószercsere lehetősége. A metanolban végzett kísérletek után egyéb oxigén tartalmú, majd nitrogén tartalmú szerves oldószerekben fogom folytatni kísérleteimet.

Ezzel a témával párhuzamosan gallium-nikkel ötvözetek elektrokémiai leválasztását is végzem, azon távolabbi célból, hogy Ni_2MnGa Heusler ötvözetet [12] állítsak elő elektrokémiai leválasztással.

5. Összefoglalás

Fémsók nemvizes közegből történő elektrokémiai leválasztása kevésbé tanulmányozott, új ága az elektrokémiának. Munkám során mangán-nikkel ötvözetek elektrokémiai leválasztásával és vizsgálatával foglalkoztam. A mangán vizes közegből való leválasztása a nagy negatív standardpotenciálja miatt nem lehetséges, azonban adódik a lehetőség, hogy a közeg megváltoztatásával az oldószer stabilitási tartományát növeljük.

Munkám során elsősorban a Mn-Ni fürdők állandó árammal és állandó potenciálon történő leválasztását vizsgáltam, valamint csoportokba osztottam a 200 nm nominális vastagságú, különböző összetételű mangán fürdőkből különböző potenciálokra leválasztott bevonatokat felületi morfológiájuk szerint.

Ciklikus voltammogramok felvétele során megállapítottam a mangán és a nikkel leválási határpotenciálját metanolban, mely -1,1 V, illetve -0,9 V volt, valamint a 25 %, 50 % és 75 % mangán tartalmú fürdők ciklikus voltammogramját is felvettem. Ezen kiindulási adatok alapján kezdtem a bevonatok elektrokémia leválasztását.

Az állandó árammal történő leválasztások megmutatták, hogy ez a leválasztási mód nem megbízható, a leválasztott minták nem tapadnak jól a hordozóhoz, felületük a legtöbb esetben matt és egyenetlen. Azonban az állandó potenciálon történő mérések megbízhatóan sikerültek, az elemösszetételi analízis során kapott eredmények szórása kicsi, ennek ellenére néhány mintában adott fürdőösszetételen eltérő fázisbeli összetételt kaptam. Ezen mérések eredményei megmutatták, hogy a mangán fürdőbeli aránya és a leválasztott bevonat mangán tartalma közel azonos. A 25 % mangán tartalmú fürdőből, különböző potenciálokra leválasztott minták esetén megállapítottam, hogy a -1,6 V potenciálon leválasztott bevonat mangán tartalma ugrásszerűen megnő 5 %-ról 32 %-ra a -1,4 V potenciálon leválasztott bevonat mangántartalmához képest.

Állandó potenciálon leválasztott mintákon röntgendiffrakciós vizsgálatokat is végeztem, hogy megállapítsam az adott anyagok módosulatát és rácsparamétereit az egyes mintákban. A hordozó réz csúcsa minden esetben jól látszódik a röntgendiffrakciós mérések eredményein. A nikkelt is egyértelműen be lehetett azonosítani több minta esetén. A mangán csúcsok egyértelmű azonosítása nem volt lehetséges. Egy-egy, több mangán módosulatra jellemző csúcs jelent meg a diffraktogramon.

A mágneses ellenállás mérésre készített minták anizotrop mágneses ellenállásra (AMR) jellemző görbét adtak. Ezt az értéket a 25 % mangánt tartalmazó fürdőből, -1,6 V-on leválasztott bevonat AMR értéke 0,35 %.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Neuróhr Katalinnak és Dr. Péter Lászlónak, hogy észrevételeikkel, tanácsaikkal, megjegyzéseikkel és a téma kiválasztásával segítették munkámat és az alapvető eljárásokat ismertetésük által elsajátíthattam.

Köszönettel tartozom konzulensemnek, Dr. Láng Győzőnek, hogy munkájával, meglátásaival, értékes hozzászólásaival segítette dolgozatom előrehaladását.

Ezúton szeretném megköszönni Pogány Lajosnak, az MTA Wigner SZFKI SEM-laboratórium tudományos főmunkatársának az összetételi elemzéseket.

Továbbá szeretném megköszönni Révész Ádámnak, az ELTE TTK Anyagfizikai Tanszék docensének és Horváth Zsolt Endre tudományos főmunkatársának (MTA Természettudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet) a röntgendiffrakciós méréseket.

7. Felhasznált irodalom

- [1] L. V. Brugnattelli, *The Philosophical Magazine*, **21** (1805) 187.
- [2] <http://www.nickel-alloys.net/>
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Category:Nickel_alloys
- [4] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Nikkel>
- [5] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Mang%C3%A1n>
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/TWIP_steel
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/TRIP_steel
- [8] O Grässel, L Krüger ,G Frommeyer , L. W Meyer, *International Journal of Plasticity*, **16** (2010) 139
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Dual-phase_steel
- [10] http://automotive.arcelormittal.com/saturnus/sheets/B_EN.pdf
- [11] http://www.sze.hu/~zsoldos/valogatott_fejezetek_az_anyagtudomanybol_MSc_leckek/Korszer%C5%B1_ac%C3%A9lok_lecke.pdf
- [12] T. Graf, C. Feiser, S.S.P. Parkin; *Progress in Solid State Chemistry* **39** (2011) 1
- [13] J. S. Kouvel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **21** (1961) 57
- [14] H. M. Deng, C. Y. Chung, J. H. Zhang, S. C. Chen, *Scripta Materialia*, **44** (2001) 87
- [15] M. Pourbaix: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Cebelcor, Houston, Texas, USA (1974)
- [16] J. W. Dini, *Electrodeposition*, Noyes Publications, New Jersey, USA (1992)
- [17] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys I-II*, Academic Press, New York, USA (1963)
- [18] A. Chitharanjan Hegde, K. Venkatakrishna, N. Eliaz, *Surf. Coating. Tech.*, **205** (2010) 2031.
- [19] M. Mortaga, Abou-Krishna, *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2005) 1035.

- [20] K. Sai Madhukar Reddy, E. C. Estrine, D.-H. Lim, W. H. Smyrl, B. J. H. Stadler, *Electrochem. Comm.*, **18** (2012) 127.
- [21] O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2551.
- [22] Inzelt Gy., *Az elektrokémiai korszerű elmélete és módszerei I.-II. kötet*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, (1999)
- [23] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc. (1976) 244
- [24] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern electroplating*, Fifth edition, John Wiley & Sons Inc. (2010) 79
- [25] H.H. Oaks and W.E. Bradt, *Trans. Electrochem. Soc.*, **69** (1936) 567.
- [26] W.E. Bradt and H.H. Oaks, *Trans. Electrochem. Soc.*, **70** (1937) 279.
- [27] W. E. Bradt and H. H. Oaks, *Trans. Electrochem. Soc.*, **71**, (1937) 279
- [28] W. E. Bradt and L. R. Taylor, *Trans. Electrochem. Soc.*, **73**, (1938) 327
- [29] C. G. Fink and M. Kolodney, *Trans. Electrochem. Soc.*, **71**, (1937) 287
- [30] S. M. Shelton and M. B. Royer, *Trans. Electrochem. Soc.*, **76**, (1939) 447
- [31] I.V. GamaLi and A.V. Vorozhko, *Sov. Electrochem.*, **16** (1980) 1011.
- [32] I.V. Gamah and A.V. Vorozhko, *Sov. Electrochem.*, **16** (1980) 714.
- [33] G. Chandra, T.S. Radhakrishnan, *Phys. Stat. Solidi.*, **45** (1971) 639.
- [34] M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy, *Mater. Sci. Eng.*, **B5** (1990) 451.
- [35] M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy, *Mater. Sci. Eng.*, **B7** (1990) 103
- [36] M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy, *Mater. Sci. Eng.*, **B15** (1992) 6.
- [37] M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy, *Mater. Sci. Eng.*, **B40** (1996) 19.
- [38] M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **15** (1990) 193.
- [39] N.Atanassov, V.Mitreva, *Surf. Coat. Technol.*, **78** (1996) 144
- [40] J.J. Kelly, S.H. Goods, N.Y.C. Yang, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6** (2003) C88

- [41]. S.H. Goods, J.J. Kelly, N.Y.C. Yang, *Microsystem Technol.*, **10** (2004) 498
- [42] N.Y.C. Yang, T.J.Headley, J.J. Kelly, J.M. Hruby, *Scri. Mater.*, **51** (2004) 761
- [43] A.A. Talin, E.A. Marquis, S.H. Goods, J.J. Kelly, M.K. Miller, *Acta Mater.*, **54** (2006) 1935
- [44] A. Stephen, T. Nagarajan, M.V. Ananth, *Mater. Sci. Eng.*, **B55** (1998) 184
- [45] A. Stephen, M.V. Ananth, V. Ravichandran, B.R.V. Narashiman, *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 1313
- [46] R.Fathi, S.Sanjabi, *Cur. Appl. Phys.*, **12** (2012) 89-92
- [47] Z. Zhu, X. Li, D. Zhu, *Mater. Manuf. Proc.*, **28** (2013) 1301
- [48] F.A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, third ed. John Wiley & Sons, New York (1974)
- [49] W. Simka, D. Puszczuk, G. Nawrat, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 5307-5319
- [50] J.D. Lee, H.S. Kim, S.Y. Jeong, K.H. Kim, J.J. Lee, J.E. Kim, *Current Applied Physics* **10** (2010) 249-254.
- [51] T. Takei, *Surface Technology* **8** (1979) 543-552.
- [52] N.K. Shrestha, T. Saji, *Surface and Coatings Technology* **186** (2004) 444-449.
- [53] T. Takei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 249; *ibid.* **47** (1974) 257
- [54] R.S. Sarabi, V.B. Singh, *Met. Finish.* **96** (1998) 26.
- [55] A.E. Saba, E.M. Elsayed, M.M. Moharam, M.M, Rashad, R.M. Abou-Shahba, *J Mater Sci* **46** (2011) 3574.
- [56] S.D. Sartale, C.D. Lokhande, M. Giersig, V. Ganesan, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16** (2004) 773.
- [57] T. Takei, *Electrochimica Acta* **23** (1978) 1325-1327.
- [58] M.Z. An, J.L. Wang, D.Z. Sun, *Journal of Applied Electrochemistry* **31** (2001) 891-896.
- [59] T. Takei, *Electrochimica Acta* **23** (1978) 1321-1324.

- [60] T. Takei, *Electrochimica Acta* **25** (1980) 1235-1237.
- [61] A.A: Sarabi, V.B. Singh, *Mater. Trans. JIM* **30** (1989) 594-600.
- [62] F. Endres, *MRS Bulletin* **38** (2013) 567-571
- [63] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [64] <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>
- [65] Cziráki Á., Gaál R., Gerócs I., Groma I., Mihály Gy., Chinh N., Vörös Gy., *Szilárdtestfizikai mérések*, Budapest, 1994
- [66] http://www.wzr.cc/roentgenbeugungsanalyse_rba.html
- [67] I. Bakonyi, E. Simon, L. Péter: *Mágneses ellenállás ferromágneses fémekben és mágneses nanoszerkezetekben*, Fizikai szemle, 2008/3
- [68] I. Bakonyi, L. Péter, *Progr. Mater. Sci.* **55** (2010) 107.
- [69] E. Tóth-Kádár, L. Péter, T. Becsei, J. Tóth, L. Pogány, T. Tarnóczy, P. Kamasa, I. Bakonyi, G. Láng, Á. Cziráki, W. Schwarzacher, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (2000) 3311