

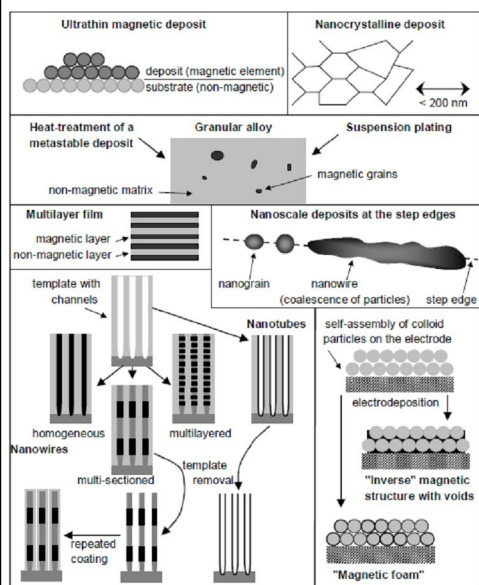
Elektrokémiai fémleválasztás

Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 1
Péter László, MTA SZFKI

Áttekintés



„Aspect ratio”: hosszúság / mélység arány

Az elektrokémiai leválasztás megfelelő technika szélsőséges méretarányokkal rendelkező struktúrák előállítására.

Üregek megtöltése ilyen objektumokkal lényegében kizárólag elektrokémiai úton lehetséges!

A fizikai leválasztási módszerek sokszor egyirányúak (csak leválasztás).
Elektrokémia: oda-vissza, leválasztás és oldódás egyazon rendszerben

Az áttekintés alapja (digitálisan elérhető):
László Péter and Imre Bakonyi, Electrodeposition as a fabrication method of magnetic nanostructures
In: Nanomagnetism and Spintronics,
F. Nasirpour and A. Nogaret (Eds.) World Scientific, 2011.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 2
Péter László, MTA SZFKI

Ultravékony rétegek előállítása: Általános összefoglaló

„Ultravékony”: $d < 2$ nm; a vastagságot a téma művelői leginkább ekvivalens monoréteg egységben adják meg (monolayer, ML)

Az elektrokémiai leválasztás előnye: leválasztás és oldás egyetlen kísérletben, sokszor felhasználható hordozó, számos vastagság elérése egyetlen hordozóval.

Jellegzetes kísérleti körülmények:

Ultratiszta rendszer, egykristály hordozó (rendre nemesfém), kis fémion-koncentráció az elektrolitoldatban ($c = 1 \dots 10$ mM) – a lassú növesztés kulcsfontosságú a vastagság pontos beállításához és az *in situ* mérés lehetőségének megteremtéséhez.

Észlelés *in situ*: STM (bármely fémből létrejövő bevonat); MOKE (magneto-optikai Kerr effektus /mágneses réteg esetén/)

Észlelés *ex situ*: XPS, STM

Általános tapasztalatok:

A bevonatok atomi szinten ritkán egyenletesek (gyakorlatilag soha). A növekedés számos nukleációs gócon indul meg, majd a gócok kisebb-nagyobb felületi borítottság mellett összeérnek. Az atomi egységben mért vastagságnak megvan a maga eloszlása.

Elektrokémiai fémléválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 3
Péter László, MTA SZFKI

Ultravékony rétegek előállítása: Mágneses anyagok

Tapasztalatok mágneses anyagokkal kapcsolatban:

A mágnesezettség különleges módon viselkedik:

Egyrészt, a mágneses jelleg nem észlelhető tetszőlegesen kis bevonat vastagság mellett. Ok: a ferromágneses viselkedés a párosítatlan spinek korrelált beállításának eredménye. Kevés atom esetén nem érvényesül az energetikai nyereség a korreláció kialakulásakor.

Másrészt, kis bevonat vastagság esetén a mágnesezettség rendszerint a felületre merőleges!! (Perpendicular Magnetic Anisotropy, PMA = merőleges mágneses anizotrópia)

Mind a mágnesezettség megjelenése, mind az átmenet a merőleges és réteggel párhuzamos mágnesezettség között a vastagságon túl a környezettől is függ: az atomi kölcsönhatások igen érzékenyek, és a felületi atomok száma itt igen nagy.

Elektrokémiai fémléválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 4
Péter László, MTA SZFKI

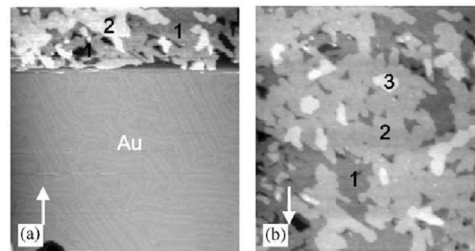
Ultravékony rétegek előállítása: A mágneses fémekre vonatkozó szakirodalom

Substrate	Deposit	t_{ON} (ML)	t^* (ML)
Au (111)	Ni	6	---
	Co	1.6	6.2-7.2 (Cu capped) 1.6 (SO_4^{2-} solution) 4 (SCN^- solution) 20 (solution, pH=8.5)
		---	function of the deposition potential (Cu capped)
		---	> 8 (Au capped)
Fe	1	2 (SO_4^{2-} solution) --- (Cu capped)	
Ag (poly)	Co	< 5.5	< 15
Cu (111)	Co	---	1.5 (SO_4^{2-} solution)
	Fe	1.5	2 (SO_4^{2-} solution)
		2	8 (SO_4^{2-} solution)

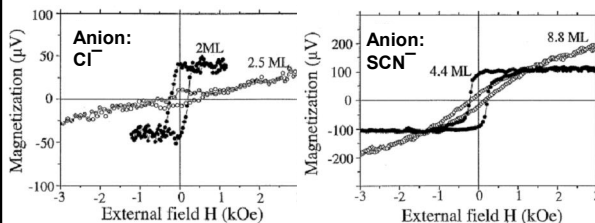
Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 5
Péter László, MTA SZFKI

Ultravékony mágneses rétegek előállítása: Példa

Jobbra: Tipikus STM kép a leválasztás közben *in situ* rögzítve. A nyilak az STM tű haladásának irányát mutatják, a számok pedig a monorétegek számát tüntetik fel az egyes szigetekenél.



Forrás: Gündel et. al.,
Electrodeposition of Fe/Au(111) ultrathin layers with perpendicular magnetic anisotropy;
Physica B: Condensed Matter 354 (2004) 243.



Balra: Co leválasztása Au(111) felületen, tipikus mágnesezési görbék MOKE módszerrel *in situ* felvéve.

Jól látható a vastagságtól és a kémiai környezettől való függés.

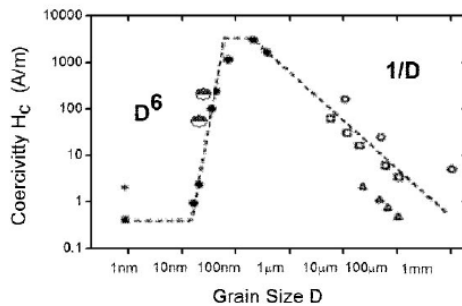
Forrás: L. Cagnon et. al.,
Anion effect in Co/Au(111) electrodeposition: structure and magnetic behavior;
Applied Surface Science 164 (2000) 22.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 6
Péter László, MTA SZFKI

Nanokristályos anyagok leválasztása

Itt csak utalok a korábban tárgyalt ismeretekre a szemcsemérettel és az impulzusos leválasztással kapcsolatban.

(A kristályok tipikus növekedési pontjainak blokkolása megfelelő adszorbensekkel, impulzusok alkalmazása a nagy nukleációsebesség elérésére és a szemcsenövekedés korlátok között tartására.)



Egy példa a mágneses anyagok köréből: a szemcseméretnek kulcsszerepe van a koercitív erő meghatározásában. Két egymással versengő hatás is összefügg a szemcsemérettel: doménfalak rögzítése és kicserélődési kölcsönhatás.

Az ábra számos közleményből vett adatok összegez elektro-kémiai és más módszerekkel előállított mintákra.

Forrás: H. L. Seet et al.,
Development of high permeability nanocrystalline permalloy by electrodeposition;
Journal of Applied Physics 97 (2005) 10N304.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 7
Péter László, MTA SZFKI

Granuláris anyagok leválasztása

Törekvések ötvözet leválasztásakor: A komponensek leválási potenciáljai kerüljenek egymáshoz minél közelebb, ez kedvez az ötvözetképződésnek. Ekkor egyik komponens sem diffúziós határárammal válik le, a felület is rendszerint simább.

Mód: komplexképzők alkalmazása.

Törekvések szegregált anyag leválasztásakor: az egyébként egyensúlyban nem elegyedő fémek elegyedését nagyrészt eleve ki lehet zárni akkor, ha nem gondoskodunk külön a leválási potenciálok közelebb hozásáról.

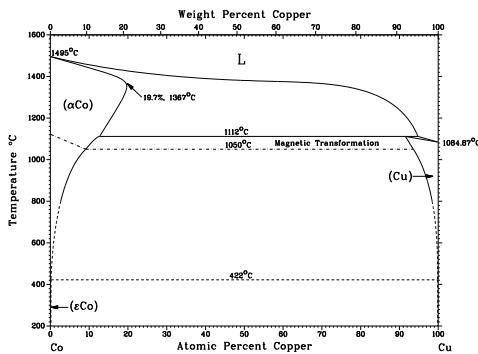
Granuláris anyagok leválasztásakor: mindkét elv működőképes

Multiréteg leválasztásakor: a szegregált leválasztásra vonatkozó elvek a jók.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 8
Péter László, MTA SZFKI

Granuláris anyagok leválasztása, példa: Cu-Co ötvözetek és granuláris elegyek

Co és Cu: nem elegyedő fém pár.



Cu kristályok Co mátrixban:
nincsenek különös tulajdonságok
(összefüggő mágneses rendszer)

Co kristályok Cu mátrixban:
Egymástól elkülönülő és mágneses szempontból (részben legalább) függetlenül viselkedő entitások.
Ha a Co gócek mérete elég kicsi, akkor superparamágneses jelleg kialakulására lehet számítani.

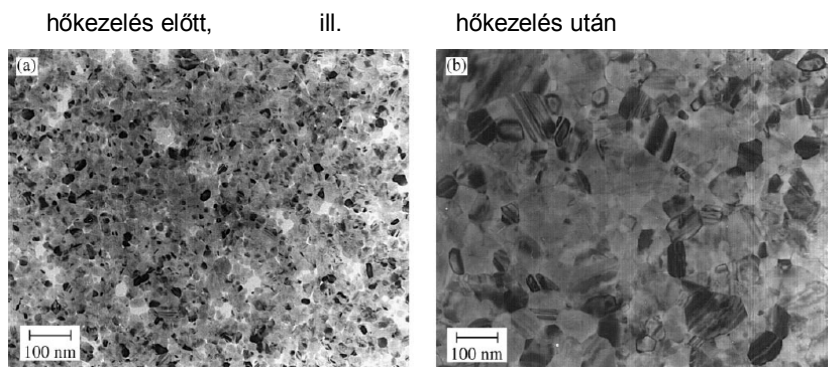
Szuperparamágnesség:
A spinek csatolódása szempontjából ugyan ferromágneses jellegű, de a kis méret miatt rögzített mágnesezési irányt nem mutató egységek.
Mágneses telítés a részecskék méretétől függő, de jellemzően igen nagy mágneses tereknél.
Hőmérsékletfüggés: blokkolási hőmérséklet

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 9
Péter László, MTA SZFKI

Granuláris anyagok leválasztása, példa: Cu-Co ötvözetek és granuláris elegyek

Előállítási módszer: fémleválasztás. Az oldat Co^{2+} és Cu^{2+} ionokat tartalmaz, az utóbbiakat többségben. Egyenáramú leválasztás: az áramsűrűség meghaladja a Cu diffúziós határáram sűrűségét. Impulzusos leválasztás: állandó Cu leválás, időnként impulzusos Co leválást „szuperponálva” a folyamatos Cu leválásra.

Jellegzetes elektronmikroszkópi képek az így előállított minták csiszolatairól:

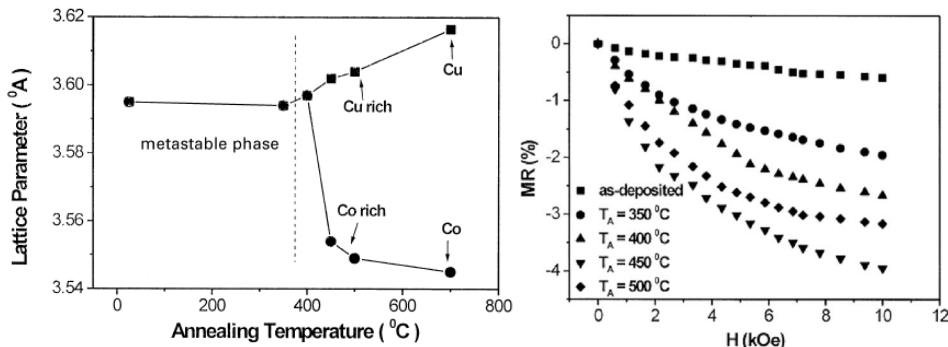


Forrás: G.R. Pattanaik et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 219 (2000) 309.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 10
Péter László, MTA SZFKI

Granuláris anyagok leválasztása, példa: Cu-Co ötvözetek és granuláris elegyek

A hőkezelés eredménye: az egyensúlyban nem elegyedő fémek szegregációja. (Megjegyzés: a szegregáció követésére röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálattal csak korlátozott lehetőségek vannak. Más sajátságok sokszor előbb jelzik az atomi szintű átrendeződéseket.)



Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 11
Péter László, MTA SZFKI

Szuszpendált részecskék együttleválása

Mintakészítési módszer:

Fémleválasztás (az alapfém nem szükségképpen mágneses), ezzel együtt a szuszpendált részecskék beépülése a bevonatba

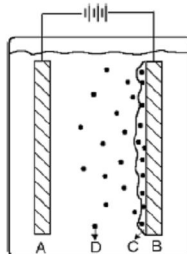
Ezt a módszert elterjedten alkalmazzák kopásálló bevonatok készítésére (pl. Ni alumínium-oxid vagy gyémánt nanorészecskékkel együtt leválasztva). Ugyanakkor mágneses nanostruktúrák létrehozására is alkalmas.

Előny a fizikai leválasztási módszerekkel szemben:

Másképp létre nem hozható anyagtípus

Sematikus áttekintés:

- A: anód
- B: katód
- C: bevonat a beépülő mágneses részecskékkel
- D: az oldatban szuszpendált nanorészecskék



Tipikus beépülési arány:

maximum 20 tömeg%
(perkoláló fém mátrix szükséges!)

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 12
Péter László, MTA SZFKI

Szuszpendált részecskék együttleválása

Azok a paraméterek, amit a bevonatképződést szabályozzák:

Elektródpotenciál / áramsűrűség

Az oldatbeli részecske koncentráció

Felületaktív anyagok jelenléte, ill. ezek koncentrációja; a részecskék felületi töltése

Keverés (hidrodinamikai viszonyok)

Hőmérséklet

Külső mágneses tér

Nehéz alapvető szabályszerűségeket felállítani, minden egyes rendszert külön optimalizálni kell.

Példák:

Ni részecskék Zn bevonatbarn:

Nagy remanencia, ha a leválasztás mágneses térben történik

R. A. Taken et al., Effect of magnetic charging of Ni on electrolytic codeposition of Zn with Ni particles;
Journal of Applied Electrochemistry **26** (1996) 129.

Ferrit részecskék ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) Ni bevonatban:

Mágneses keményedés (megnövelt H_c és M_R)

S Guan et al., Electrochemical Codeposition of Magnetic Particle-Ferromagnetic Matrix Composites for Magnetic MEMS Actuator Applications;
Journal of the Electrochemical Society **151** (2004) C545.

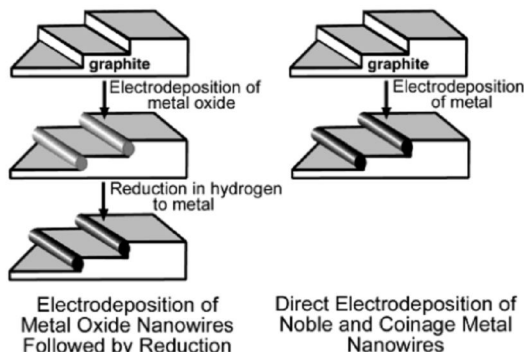
Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 13
Péter László, MTA SZFKI

Nanorészecskék és nanohuzalok előállítása sablonok nélkül

A módszer kulcseleme:

A nukleációs túlfeszültség legyen nagy, és olyan módon kell vezetni a folyamatot, hogy csak a nukleációra nézve legkevésbé gátolt pontokon jöjjenek létre növekedésre alkalmas góccok. Ahol góc képződik, növekedés már csak ott folyhat.

Jellegzetes hordozó: HOPG („highly oriented pyrolytic graphite”)



A módszer elnevezése a szerzők által: „electrochemical step edge decoration”

Jelentőség: sablon nélküli, szabad nanohuzal előállítás

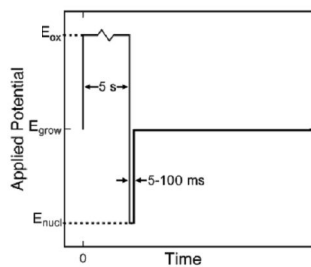
A tárgyalás alapja: E. C. Walter et al., Noble and Coinage Metal Nanowires by Electrochemical Step Edge Decoration;
Journal of Physical Chemistry B **106** (2002) 11408.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 14
Péter László, MTA SZFKI

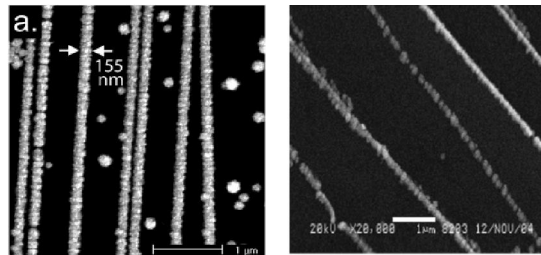
Nanorészecskék és nanohuzalok előállítása sablonok nélkül

A leválasztáskor alkalmazott impulzus-sorrend: 3 impulzus. Nukleáció: nagy katódos túlfeszültség, gócképződés inicializálása. Növekedés: nukleáció nincs, az egyes góckal lassú növekedése zajlik. Oxidáció: valószínűleg a gócképződésre alkalmas pontok reakciókészségének regenerálása miatt szükséges (de mivel ilyen impulzus is van, nem lehet tetszőleges fémet leválasztani, hiszen a levált fém nem oldódhat!).

Tipikus impulzussor:



A pásztázó elektronmikroszkópi képek tanúsága szerint minden esetben „gyöngysor” mintázatú nanohuzalok képződnek (azaz a huzalok az egyes góckok későbbi összenövésével jönnek létre).



Ni

Ni-Pd

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 15
Péter László, MTA SZFKI

Nanohuzalok előállítása összefüggő szilárd sablonok segítségével

Sablon („template”): alapvetően kétfajta: polimer és anódos alumínium-oxid.

Polimer típusú sablonok:

Nehézionokkal való bombázás, ezáltal a kötések roncsolása, majd szelektív maratás a már részben roncsolt kötések mentén. A maratás pórust hoz létre a bombázó ion trajektóriája mentén.

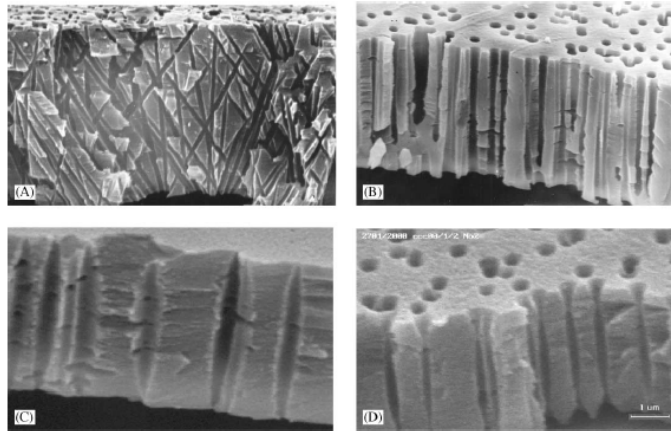
Jellegzetességek:

- A pórusűrűséget a bombázó ionok dózisa határozza meg.
- A pórusátmérő a maratás idejével hangolható.
- A pórusátmérő és a pórusűrűség egymástól független lesz (a porozitás szabadon megválasztató)
- A pórusok egymáshoz viszonyított helyzete rendezetlen lesz.
- A pórusnövekedés iránya a besugárzás irányával szabályozható.

Fémleválasztás: a kapott membrán egyik felét párologtatással be kell vonni egy fémréteggel (jellemzően Au), majd ezt követően lehet fémet leválasztani a másik oldalról nyitott csatornába.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 16
Péter László, MTA SZFKI

Polimer típusú sablonok



Forrás: P. Apel.,
Radiation Measurements
34 (2001) 559–566.

A sablonok alakja változó lehet (pl. függhet a bombázó ionok irányától stb.).
A kitöltési folyamatot nehéz megjósolni nem hengeres típusú pórusok esetére.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 17
Péter László, MTA SZFKI

Anódos alumínium-oxid (AAO) sablonok

AAO típusú sablonok:

Nagy tisztaságú Al fólia elektrokémiai marása savas oldatban.

Marási feszültség: lényegesen túl a vizes elektrokémiai folyamatokban megszokott 1-2 V-os potenciál-tartományon! A folyamat lényege: a meghatározó lépés az Al felületén képződő barrier rétegben zajló ionvándorlási folyamat, amit a nagy elektromos tér határoz meg.

A pórusok a kezdeti oxidációs szakaszt követően rendezettek lesznek (hatszöges szimmetriájú domének).

Sablonkészítés: rendszerint többlépéses eljárás: 1. Pórusrendszer inicializálása; 2. A kezdetben létrejött oxid eltávolítása; 3. Rendezett pórusrendszer létrehozása újbóli elektrokémiai oxidációval (az 1. lépéssel megegyező körülmények között)

A létrejött membrán kezelése: 1. Ha az oxidáció részleges, a megmaradt Al fém / barrier réteg szolgál hordozóként; 2. Teljes oxidációt követően az egyik oldalra fémet kell párologtatni.

A pórusrendszer regularitása: Reprodukálható pórusátmérő és pórustávolság!
Külső eszközzel történő pórus-inicializálás: nagy távolságon rendezett tartományok.

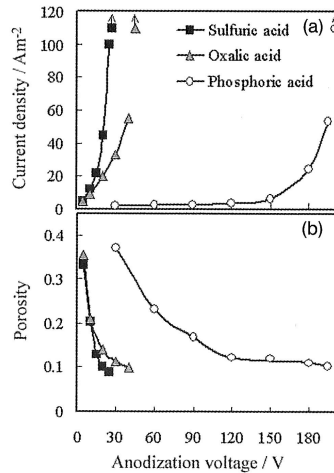
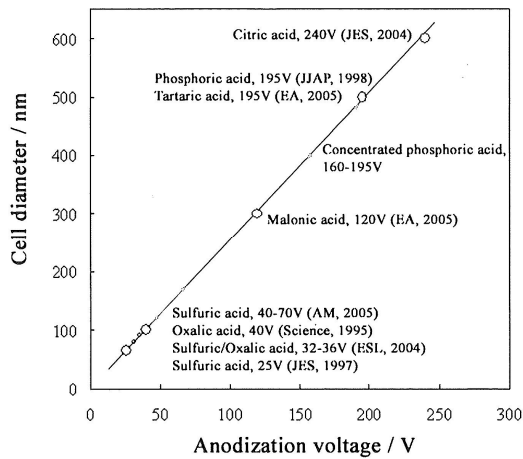
A tárgyalás alapja: H. Asoh, K. Ono, in: *Electrocrystallization in Nanotechnology*, Wiley-VCH, 2007.

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 18
Péter László, MTA SZFKI

Anódos alumínium-oxid (AAO) sablonok

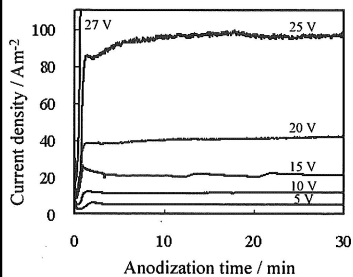
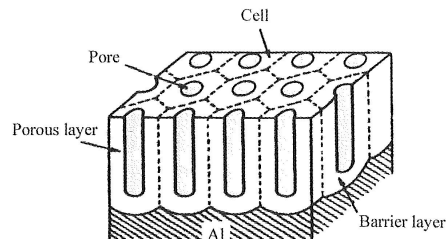
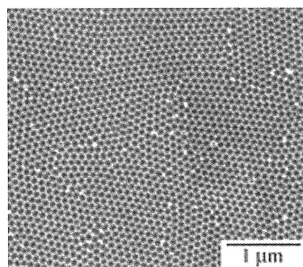
3 jellegzetes marási mód: kénsavas, oxálsavas, foszforsavas

A különféle marási eljárások jellegzetes működési tartományokkal rendelkeznek és eltérő sablonrendszereket hoznak létre.



Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 19
Péter László, MTA SZFKI

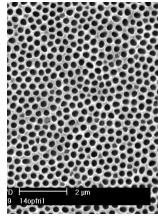
Anódos alumínium-oxid (AAO) sablonok



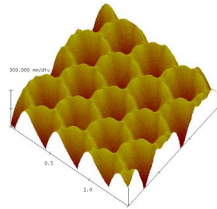
Utólagos lehetőségek a pórusméret változtatására:
a, marás (fal vékonyítás, csőátmérő növelés)
b, szelektív leválasztás a falra (csőátmérő csökkentés)

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 20
Péter László, MTA SZFKI

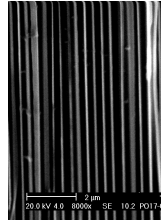
Anódos alumínium-oxid (AAO) sablonok



Pásztázó elektron-
mikroszkópi kép
(felülnézet)



Atomerő
mikroszkópi kép
(felülnézet)

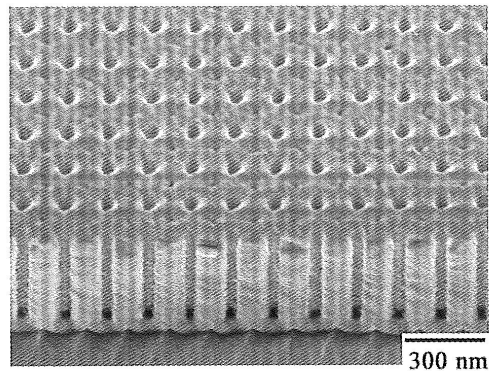
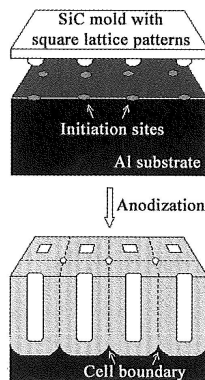


Pásztázó elektron-
mikroszkópi kép
(keresztmetszet, a
csatornák megtöl-
tése után)

Köszönet a képekért a
szerzőknek:
J. Gong és G. Zangari

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 21
Péter László, MTA SZFKI

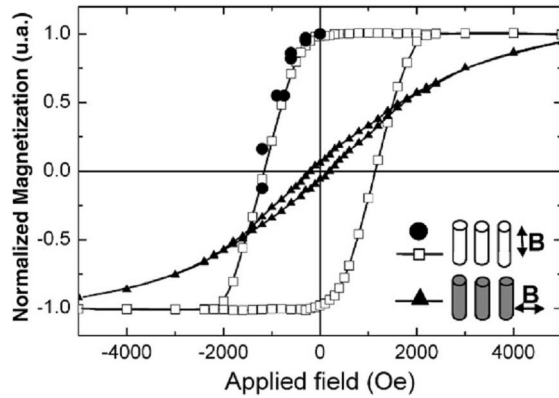
Anódos alumínium-oxid (AAO) sablonok: Négyzetes elrendezésű pórusrendszer



Rendszeresen nem alkalmazott eljárás, inkább érdekesség

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 22
Péter László, MTA SZFKI

Mágneses nanohuzalok AAO sablonban



Ábra forrása: K. Nielsch et al.,
J. Magn. Magn. Mater. **249** (2002) 236.

A mágnesezési folyamatok jellegzetességei:

A különféle irányú anizotrópiák egymással való kölcsönhatása (alak, kristálytani irány, huzalok kölcsönhatása egymással)

In situ hőmérsékletfüggő vizsgálatok nehézségei:
Különféle hőtágulási együtthatók, magnetostrikció

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 23
Péter László, MTA SZFKI

Leválasztás AAO sablonban: Nanohuzal vagy nanocső?

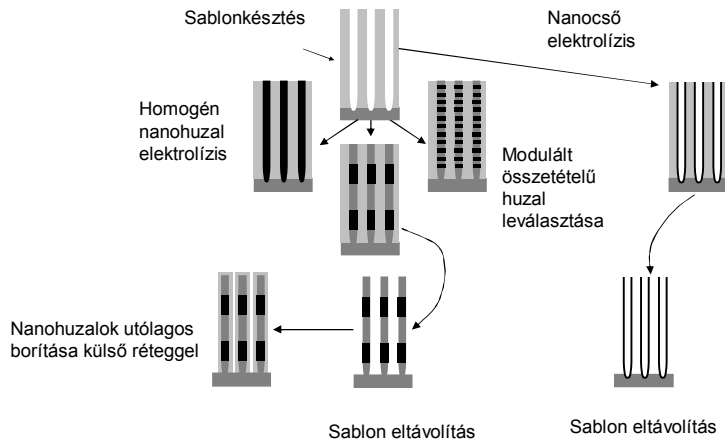
A nanocsatornába történő leválasztási folyamat során olykor nanocső képződik. Magyarázat: esetleges, kevés számú mintára érvényes (általános megalapozottság még hiányzik).

Elgondolás:

Kis áramhatásfok – diffúziókontrollált leválasztás – jobb nukleációs készség a pórusfalán, jó tapadás – gázképződés és eltávozás a csatorna közepén – a friss oldat a növekedni induló cső peremének környékén van – az anyagellátás megszűnése a cső belsejében

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 24
Péter László, MTA SZFKI

Bonyolultabb objektumok AAO sablonban

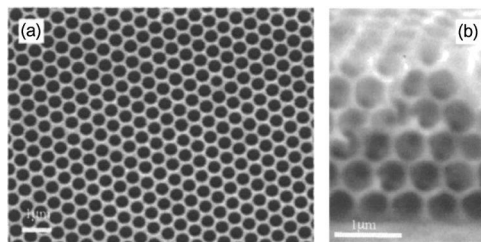


Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 25
Péter László, MTA SZFKI

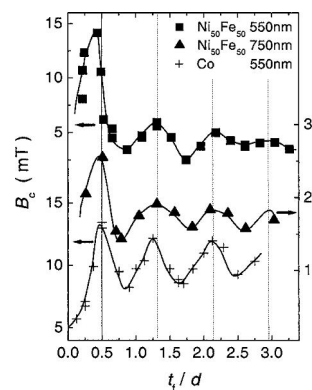
Leválasztás önszerveződéssel létrejövő sablonokban

Szoros illeszkedésű (hexagonális) önszerveződő kolloid részecskékből képződő sablon alkalmazása

Majd ezt követően: a fennmaradó szabad hely kitöltése a leváló fémmel („antidot array”)



Forrás: A. A. Zhukov et al.,
Oscillatory thickness dependence of the coercive field in
magnetic three-dimensional antidot arrays;
Applied Physics Letters **88** (2006) 062511.



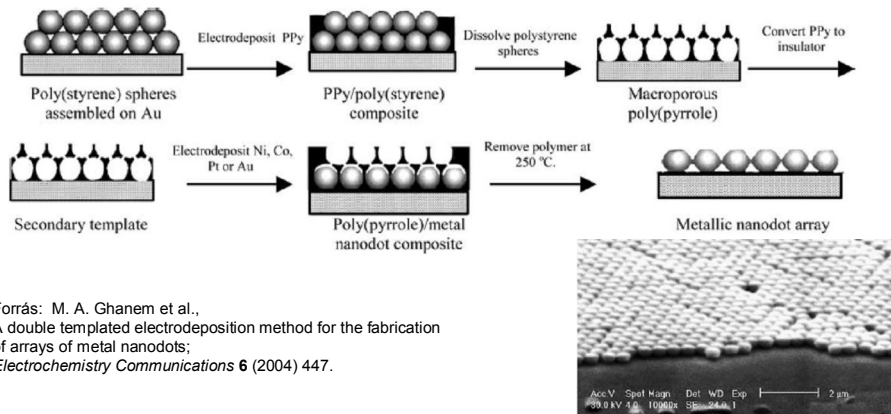
Érdekes módon, számos tulajdonsága a szabályos fémhabsnak a vastagságtól fog függeni (pl. koercitív erő).

Elektrokémiai fémleválasztás – Elektrokémiai leválasztással létrehozott nanostruktúrák - 26
Péter László, MTA SZFKI

Leválasztás önszerveződéssel létrejövő sablonokban – inverz rendszer

Önszervező hexagonális részecskesokaság létrehozása, majd:

A részecskék közötti tér kitöltése összefüggő anyaggal, az eredeti önszerveződő rendszer eltávolítása és a fennmaradó váz konvertálása nemvezető anyaggá. Ezt követi a fémleválasztás.



Forrás: M. A. Ghanem et al.,
A double templated electrodeposition method for the fabrication
of arrays of metal nanodots;
Electrochemistry Communications 6 (2004) 447.