

Mágneses nanostruktúrák az elektrokémikus szemével

– áttekintés a mintakészítés szempontjai alapján –

Péter László



MTA WIGNER FIZIKAI KUTATÓKÖZPONT

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet, Fémkutatási Osztály

Elektrolitikus Nanoszerkezetek csoport

E-mail: peter.laszlo@wigner.mta.hu , URL: www.szfki.hu

Nanoszerkezetek: Divat, kiváltság – meg a tényleges szükségletek...

A nanoszerkezetek létrehozása igen régi törekvés a fizikában és az anyagtudományban. Az utóbbi évtizedekben a „nanoszerekezet” olyan hívó szóvá és hivatkozási alappá vált, ami sokat segíthet a nem kimagasló értékű adatok és eredmények publikálásában is.

E tekintetben a „nano”-t akár divattrendnek is vélhetjük: azok is követik, akik nem is értik pontosan, miért kell és miért jó... Akik meg komolyan foglalkoznak vele, kiváltságos kutatóknak látszhatnak.

Ugyanakkor valós tény, hogy a nanoszerkezetek sokszor kimagasló mechanikai, mágneses, korróziós, kopási, kémiai katalitikus sajátságokkal vagy megnövelt stabilitással rendelkeznek, illetve ezen tulajdonságok némelyikének más módon jelenleg el nem érhető kombinációjával.

Az igazi tudományos hozzáállás igényli mind az anyagi tulajdonságok, mind az előállítási technológiai háttér ismeretét.

A jelen előadás a mágneses nanoszerkezetek elektrokémiai fémleválasztás útján történő előállítási módszereit öleli fel.

Mit is jelent az, hogy elektrokémia?

Az elektrokémia olyan kémiai folyamatokkal foglalkozik, amelyekben töltésátlépés történik a reakciópartnerek között.

Ha a töltésátlépés különféle fázisok között megy végbe, akkor heterogén elektrokémiai folyamatról beszélünk.

Ha az elektrokémiai folyamat révén valamilyen új fázis képződik és halmozódik fel egy felületen, akkor elektrokémiai leválasztás történik.

Az elektrokémia fogalomrendszerének néhány kulcseleme:

Elektrokémiai cella, elektród, elektródpotenciál, áramsűrűség, csereáram

Az elektrokémiai reakció függése az elektródpotenciáltól, polarizációs görbe

A töltésátlépést kísérő transzportfolyamatok

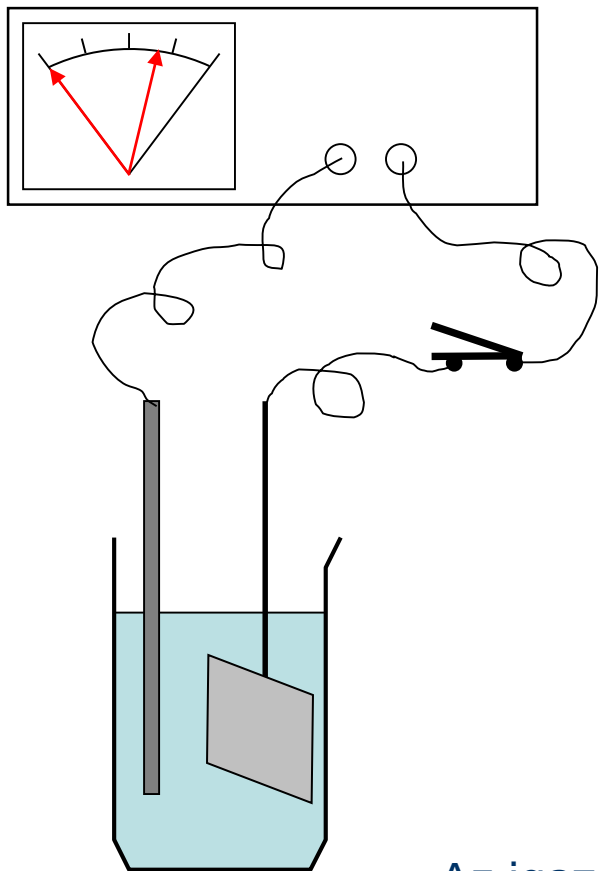
Párhuzamos elektrokémiai reakciók, parciális polarizációs görbék

... stb.

Rendre legalább 1 féléves kurzus anyagát teszik ki csupán az alapok maguk...

Miért foglalkozzunk elektrokémiával, avagy az anyagtudomány dilemmái

Elektrokémiai fémleválasztás,
nulladik közelítés:

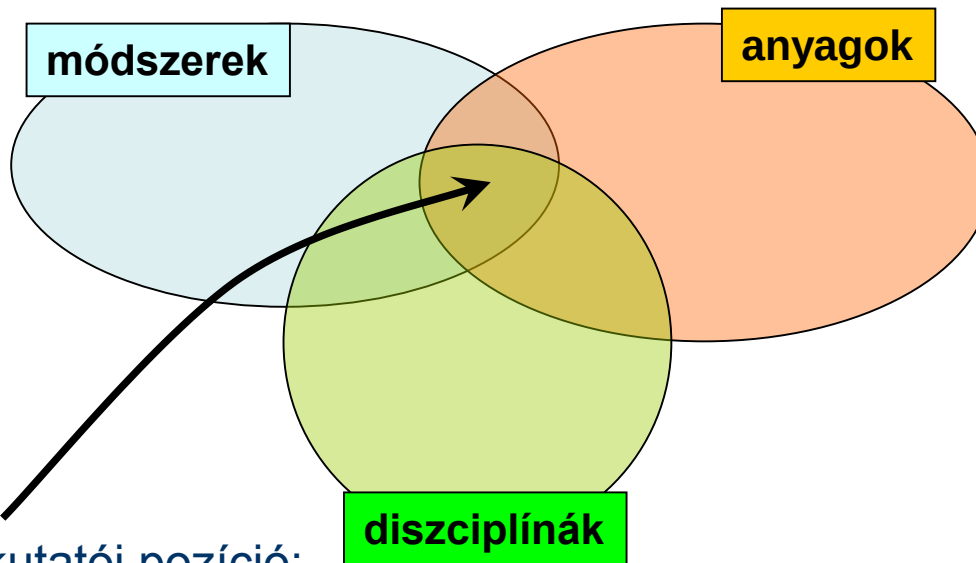


látszólagos
egyszerűség



összetett részproblémák
hosszú tudománytörténeti előzmény
széleskörű tapasztalati háttér

Anyagtudomány, szokatlan szemszögből



Az igazán jó kutatói pozíció:
ahol minden megfelelő súllyal jelen van!

Az elektrokémiai fémleválasztással kapcsolatos kutatásaink

Mi a szerepe az elektrokémiai fémleválasztásokkal kapcsolatos kutatásoknak egy szilárdtestfizikával foglalkozó kutatóhelyen?

Határterület: A megvalósítani kívánt rendszerek olyan összetételű vagy olyan módon létrehozott anyagokat igényelnek, amiket elektrokémiai leválasztással lehet vagy célszerű kialakítani.

Az anyagi sajátság iránti igényt a fizikus adja, az anyagi rendszer konkrét meghatározását sokszor szintén. A szintézishez viszont kémiai módszer kell.

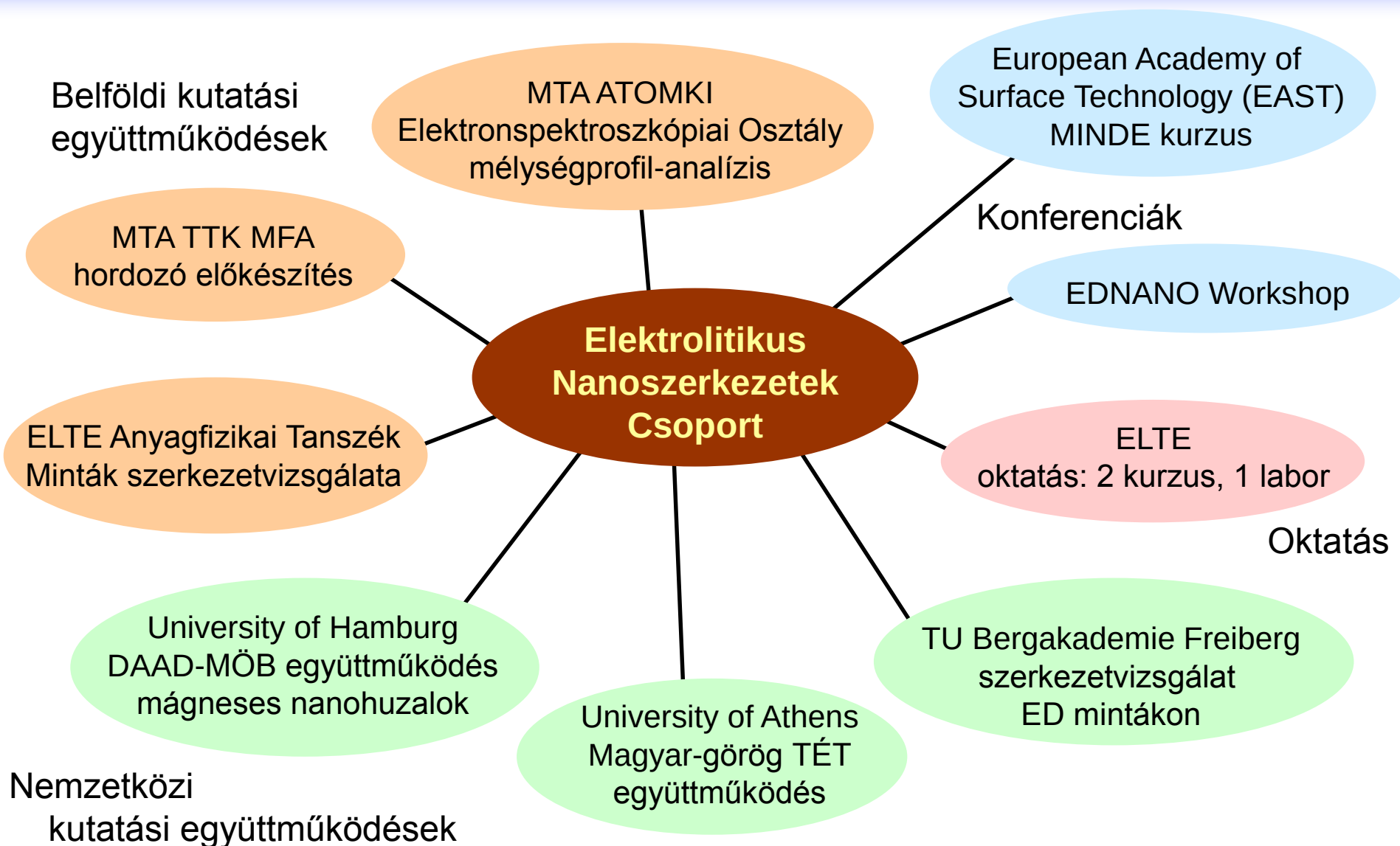
Fizikai kémia: a fizikusnak túl sok és túl bonyolult anyagi rendszerek, a vegyésznek túl sok kvantitatív összefüggés. Az ún. anyagtudomány szintén nem ezzel foglalkozik.

A mi kutatóhelyünk előnye:

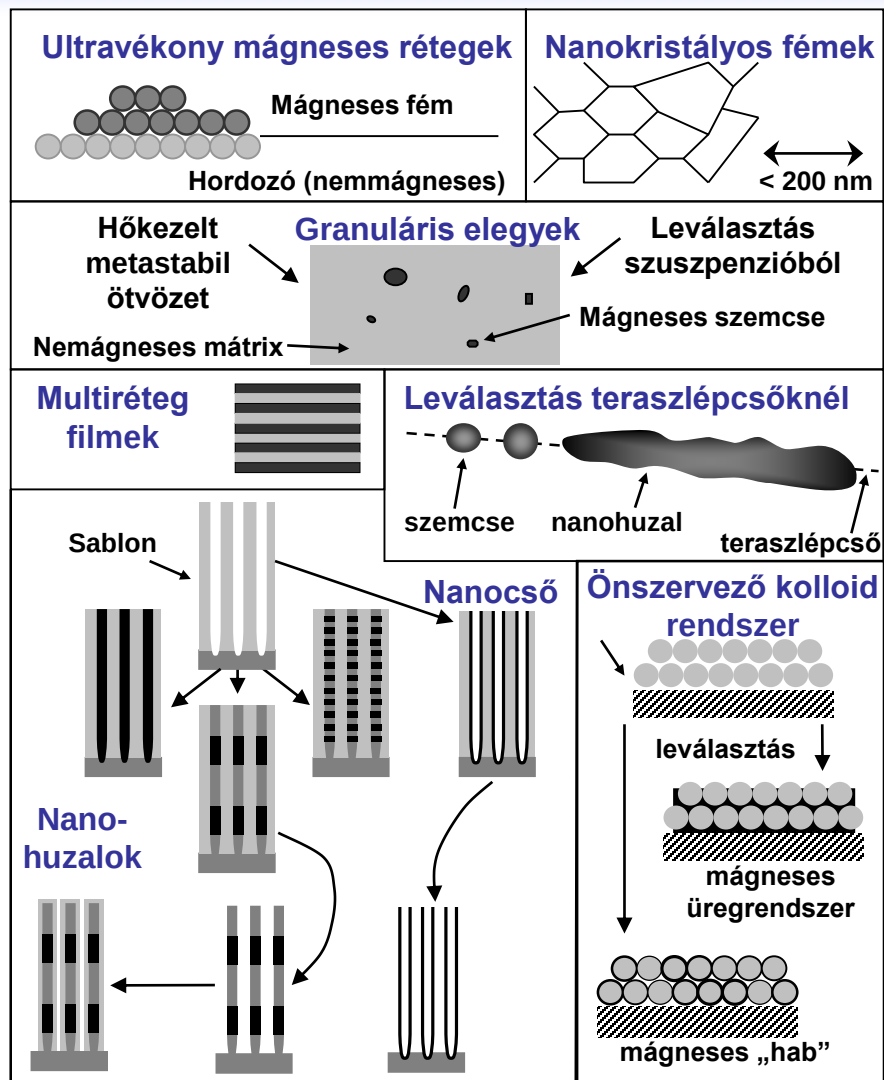
Igen szoros és jó együttműködés a szilárdtestfizikus és az elektrokémikus között.

Más kutatóhelyeken ez rendre hiányzik.

Az Elektrolitikus Nanoszerkezetek csoport kapcsolati hálója



Elektrolitikus mágneses nanostruktúrák áttekintése



Az elektrokémiai fémleválasztás előnyei:

a, Leválasztás **ÉS** oldás egyazon rendszerben, több egymást követő független kísérlet, hordozó sokszori felhasználása

b, Nagy mélység/átmérő aránnyal rendelkező hordozók kitöltése:

EGYEDÜLLŐ TECHNIKA

Az összefoglaló alapja:

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.

Ultravékony rétegek elektrokémiai leválasztással

“Ultravékony”: $d < 2$ nm; vastagság mérése rendszerint ekvivalens monorétegben (ML).

Az elektrokémiai leválasztás előnye: A potenciállal való pozitív és negatív irányú pásztázással változatos rétegvastagságok valósíthatók meg egyetlen kísérleten belül, és a hordozó is regenerálható.

Tipikus kísérleti feltételek:

Ultratiszta rendszer, egykristály hordozó (pl. Au (111)), kis fémion-koncentráció ($c = 1 \dots 10$ mM), a mágnesezettség *in situ* észlelése (pl. MOKE) gyakran a felületi morfológia szimultán vizsgálatával (STM)

Az általános tapasztalat:

A mágnesezettség megjelenése véges (értsd: nem tetszőlegesen kicsi) felületi borítottságnál történik meg;

Merőleges mágneses anizotrópia (PMA) igen kis rétegvastagságoknál;

Az átmenetekhez tartozó vastagságok minden körülménytől erősen függenek (oldat, fedőréteg, hordozó stb.).

Ultravékony elektrolitikus rétegek: Eddigi mágneses tanulmányok

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)

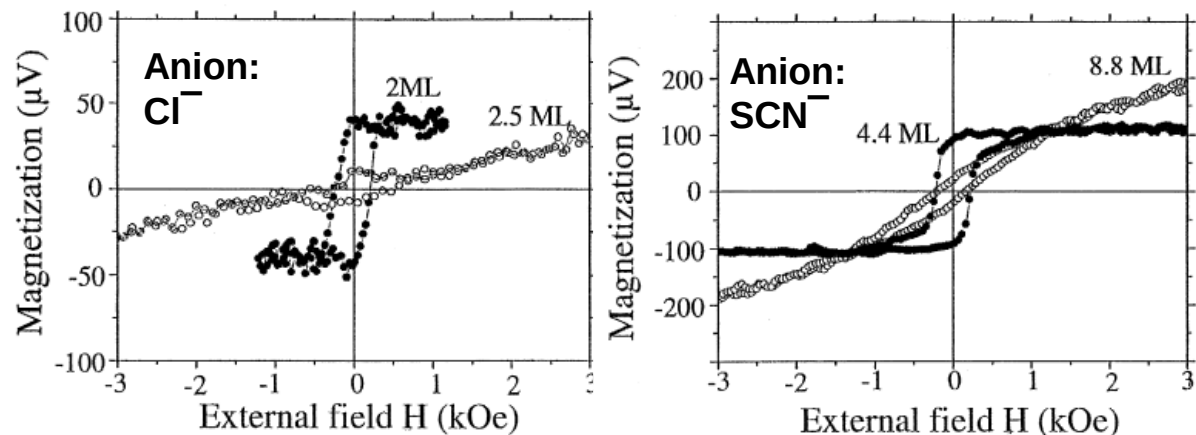
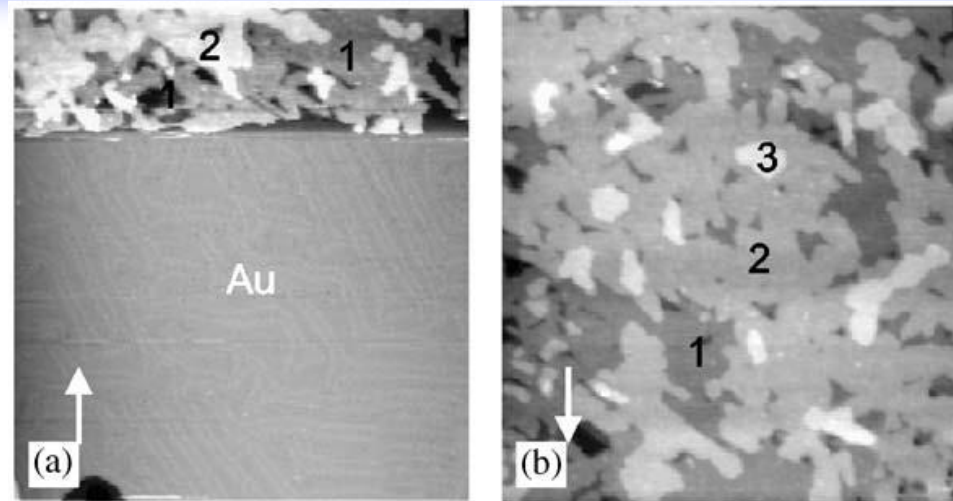
Ultravékony rétegek elektrokémiai leválasztással

Tipikus *in situ* STM felvételek a lassan növekvő fémbevonatról.

Nyilak: STM tű pásztázási iránya.

Számok: monorétegek száma

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

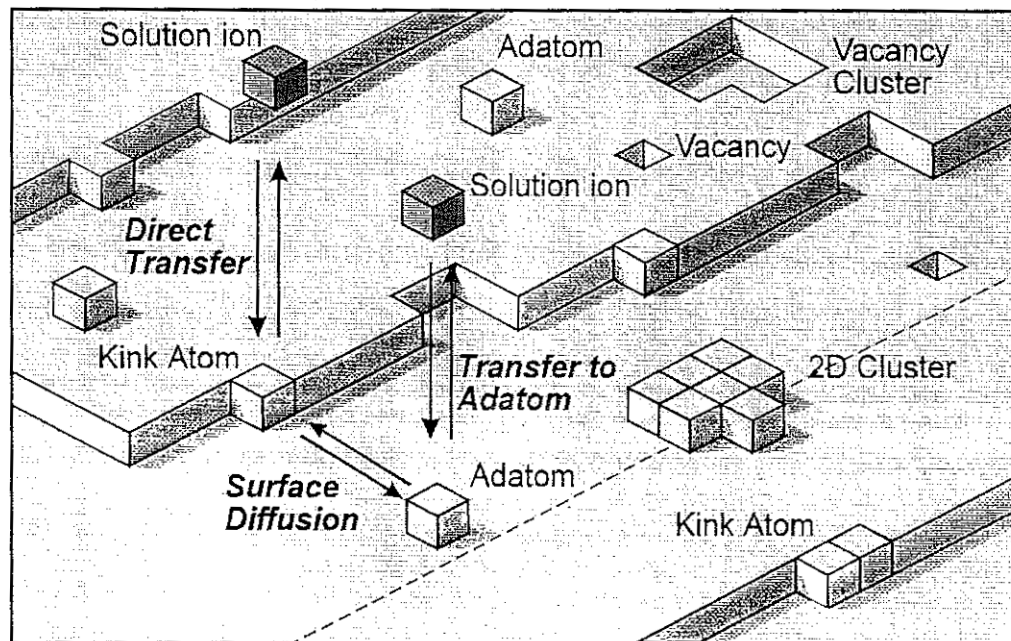


Forrás: L. Cagnon et. al.,
Anion effect in Co/Au(111) electrodeposition: structure and magnetic behavior;
Applied Surface Science **164** (2000) 22.

Leválasztás: Co / Au(111)

In situ mágnesezési görbék
különböző anionok jelenlé-
tében és más-más ekvivalens
vastagságoknál.

Nukleáció és kristálynövekedés: a képződő krisztallitok mérete



Közel egyensúlyi körülmények közötti leválasztás:

A domináns folyamat a már létrejött kristálygócok növekedése a jellegzetes növekedési pontok mentén (kristálylépcsők, sarokpontok, csavardiszlokációk).

Nagy sebességű leválasztás az egyensúlytól távoli körülmények között:

A nukleáció sebessége megnő, a keletkező kristályok mérete csökken.

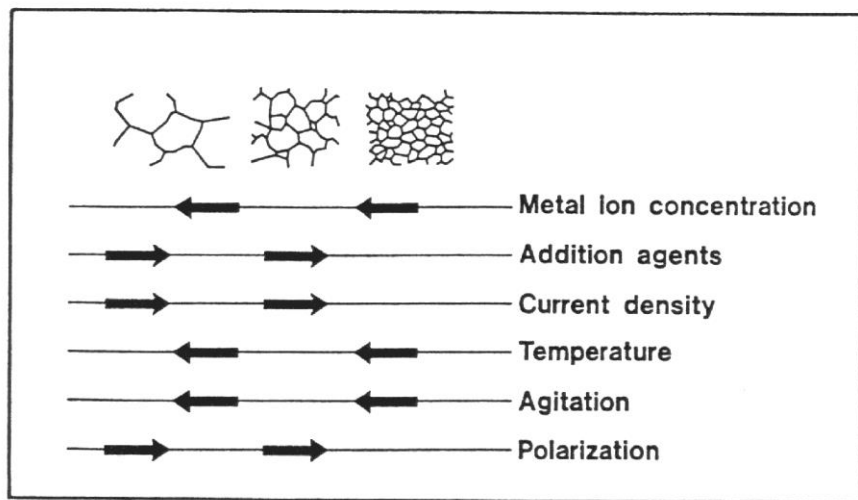
Forrás: E. Budevski, G. Saikov, W. J. Lorenz
Electrochemical Phase Formation and Growth; VCH Weinheim, 1996.

Nanokristályos mágneses fémek elektrokémiai fémleválasztással

A szemcseméret mint a leválasztási körülmények függvénye:

A szemcsenövekedés és a nukleáció sebességének viszonya

Fő tényezők a szemcseméret alakításában: A kristályok tipikus növekedési pontjainak blokkolása és a felületi adatom koncentráció szabályozása



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

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

		J / C_{MeZ+}					
		Very low	Low	Medium	High	Very high	
Inhibition intensity	Very low	No deposit or FI or screw dislocation No nucleation	increasing N c, 2	increasing N c, 2	FI dendrites	FI powder	
	Low	BR increasing N c, 2	BR increasing N c, 2	BR increasing N c, 2	FI or UD if bad crystallization	FI powder or UD if bad crystallization	hydrogen evolution or
	Medium	BR	BR	Z or FT	FT	UD	discharge of another ion
	High	Z	FT increasing N c, 3	FT increasing N c, 3	UD	UD in powder	
	Very high	FT	UD increasing N c, 3	UD increasing N c, 3	hydrogen evolution or discharge of another ion	hydrogen evolution or discharge of another ion	

Nanokristályos mágneses fémek elektrokémiai fémleválasztással

Eddig tanulmányozott nanokristályos mágneses fémek:

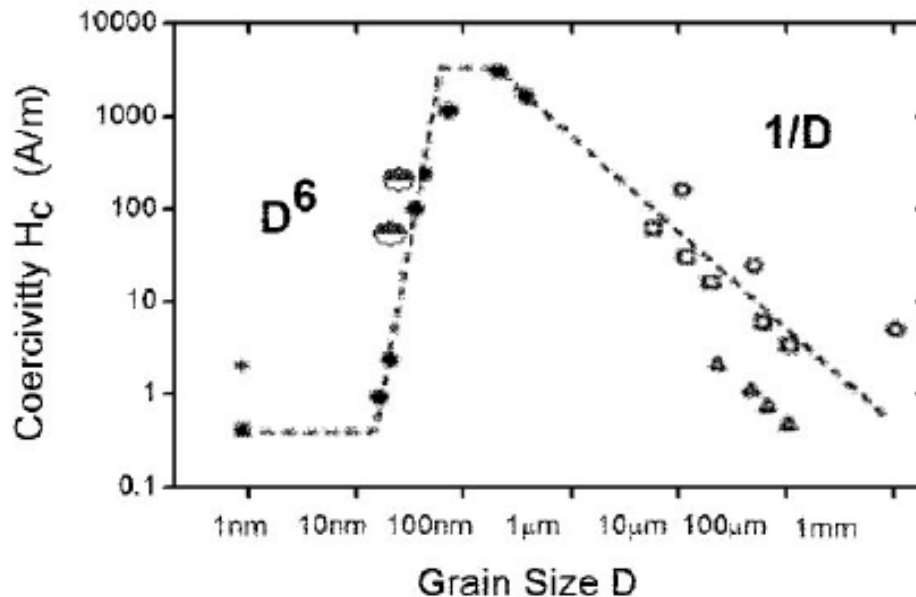
Fe, Ni, Co

Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Co, Co-Fe, Co-Pd, Co-Pt

Fe-Co-Ni, Fe-Co-P, Fe-Ni-P

A mágneses viselkedés kapcsolata a szemcsemérettel: koercitív tér

Versengő hatások: kicserélődési kölcsönhatás és anizotrópia.



Az ábra számos különböző közlemény adatait összegzi (részben elektrokémiai úton leválasztott anyagokra vonatkozóan): Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Si és Fe-Cu-Nb-Si-B ötvözetek

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

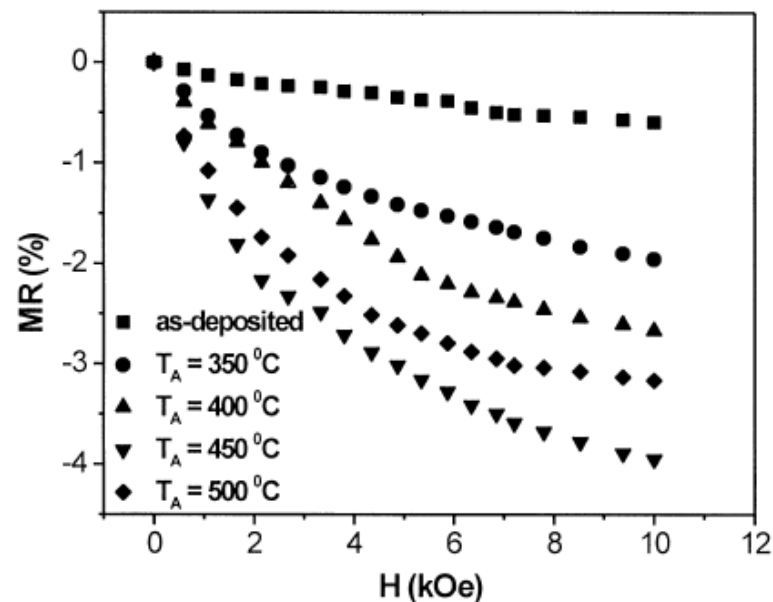
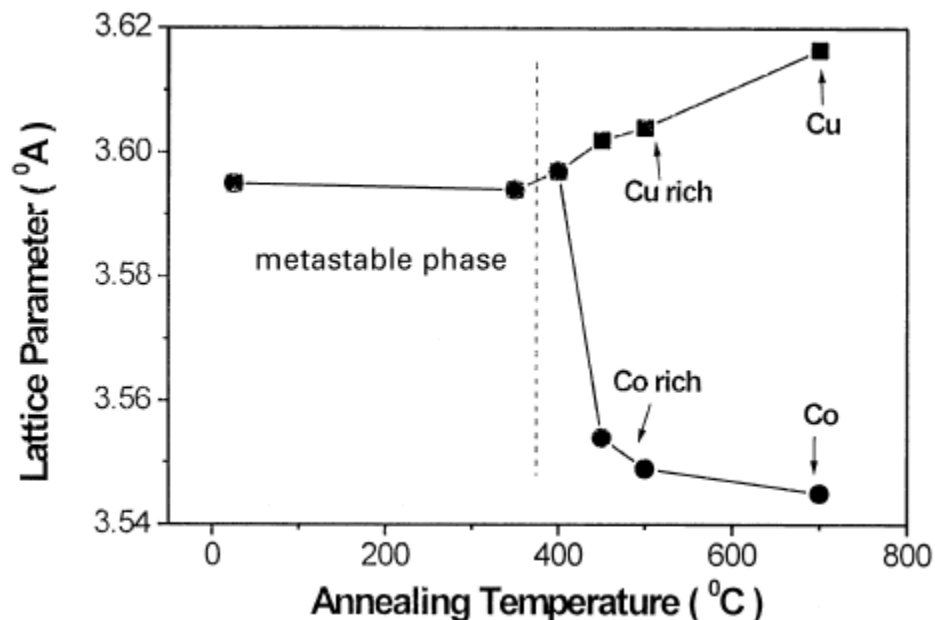
Nanogranuláris fémek elektrokémiai fémleválasztással

Mintakészítési módszer:

Metastabil ötvözet leválasztása egyensúlyban nem elegyedő fémekből. Fő komponens: nemmágneses fém; kis koncentrációjú ötvöző: mágneses fém. Ezt követően: hőkezelés.

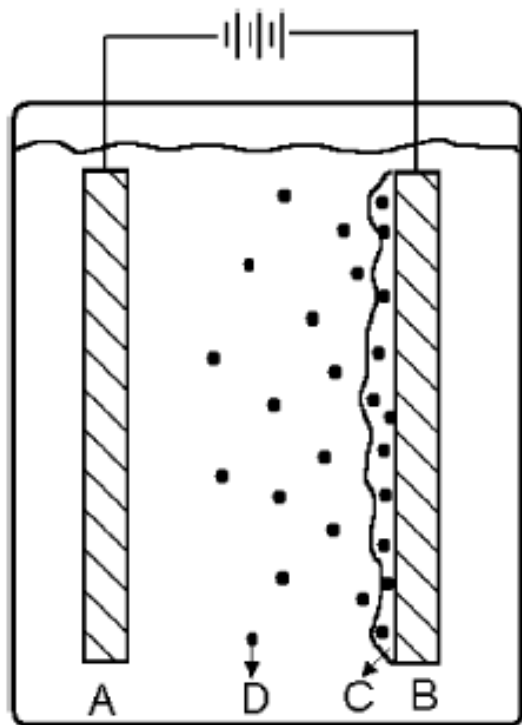
Előny a fizikai módszerekkel szemben: leválasztási sebesség

Tipikus rendszer: Co-Cu



Forrás: G.R. Pattanaik et al.,
Structure and giant magnetoresistance in electrodeposited granular Cu-Co films;
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **219** (2000) 309.

Granuláris rendszerek közvetlen elektrokémiai leválasztással



- A: anód
B: katód
C: bevonat
D: szuszpendált mágneses részecskék

Mintakészítési módszer:

Fémleválasztás olyan oldatból, ami szuszpendált részecskéket is tartalmaz.

A módszer alkalmas olyan anyagok beépítésére is, ami elektrokémiai módszerrel közvetlenül nem választható le, például: ferritek.

A módszert eredetileg a szilárdság vagy kopásállóság növelését szolgáló adalék bevitelére találták ki, pl. korund vagy gyémánt szemcsék jellemzően Ni vagy Ni-Cr bevonatban.

Általános szempont: A bevonat fémes mátrixának folytonosnak (perkolálónak) kell lennie. Ilyen körülmények között az elérhető maximális részarány a szemcsés anyag együttes leválasztásakor: kb. 20 %.

Fémek és mágneses részecskék együttes leválasztása

A bevonat képződését és tulajdonságait meghatározó mintakészítési körülmények:

Elektródpotenciál / áramsűrűség

A szuszpendált részecskék koncentrációja az oldatban

Felületaktív anyagok koncentrációja / a részecskék felületi töltése

Hidrodinamikai körülmények

Hőmérséklet

Mágneses részecskék esetén: külső mágneses tér!

Kevés általános szabály – az egyes rendszereket egyenként kell optimalizálni.

Példák:

Ni részecskék Zn bevonatban:

Külső mágneses tér alkalmazásával megnövelt koercitív erő

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.

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

Mágneses keményedés a mátrixra vonatkozóan (nagyobb 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.

Nanostruktúrák leválasztása nukleációs preferencia kihasználásával

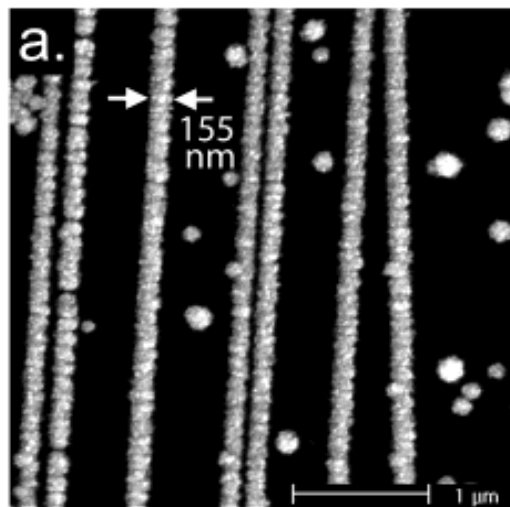
Alapelv:

Használjuk ki a nukleációsebességben mutatkozó különbségeket olyan felületen ahol ...

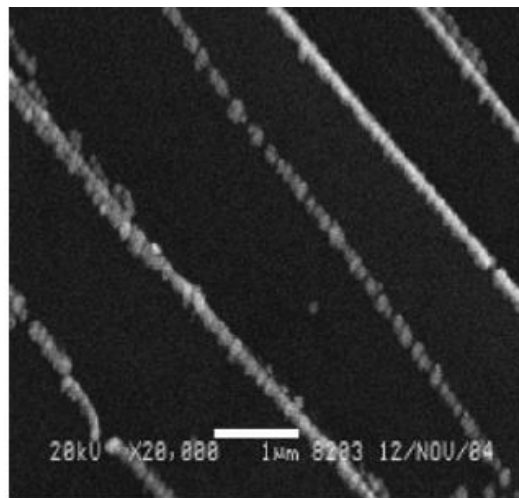
- a kristálylapok nagyok és erőteljesen orientáltak,
- a kristály felülete inkompatibilis a leválasztandó fém rácsával,
- a teraszlépcsők mentén a leváló anyag nukleációja kedvezményezett.

Tipikus rendszer: HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)

Leválasztható fémek: Au, Pt, Pd, Ni, Ni-Pd (viszonylag nemes fémek és ötvözetek)



Ni



Ni-Pd

„Gyöngysor-mintázat”:
a huzal mindig nanorészecskék
egybeolvadásával alakul ki.

Sablonok nanohuzalokhoz:

Anódos alumínium-oxid (AAO) membránok

Rendezett porózus membránok különféle pórusátmérőkkel
(d : 30-500 nm; bizonyos mértékig hangolható)

A pórustávolság / pórusátmérő arány csak kicsiny tartományban változik

A rendezettség csak többlépéses eljárással érhető el.

Polimer alapú membránok nehézion-bombázást követő kémiai marással

Rendezetlen porózus membránok, amelyeknél a pórusátmérő a kémiai marás körülményeivel szabályozható

Az átlagos pórustávolságot az iondózis határozza meg, ezért a pórusátmérő függetlenül változtatható az átlagos pórustávolságtól

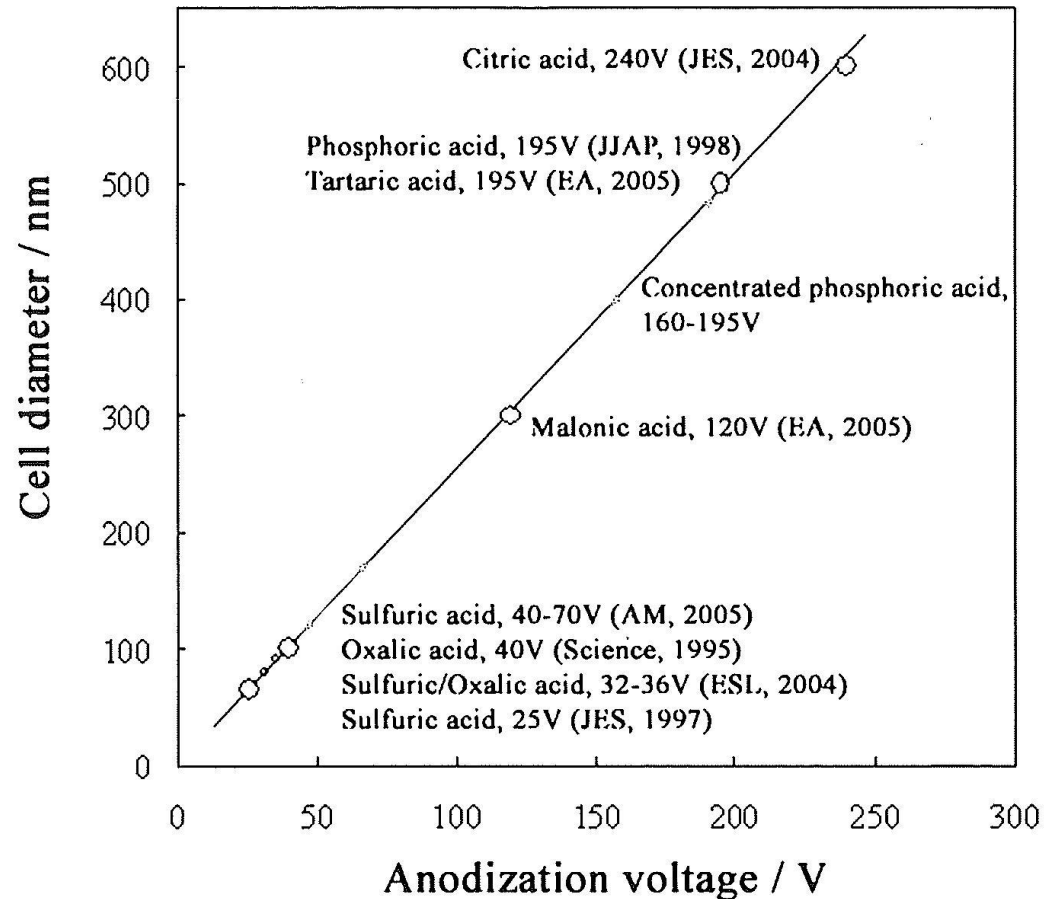
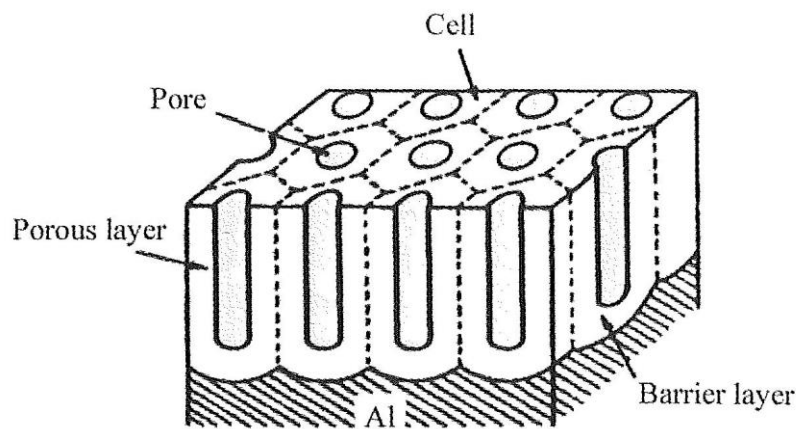
A sablonok csatornáit fémmel kitölteni egyedül elektrokémiai leválasztással lehet!

Porózus alumínium-oxid sablonok készítése

Munkatartomány:

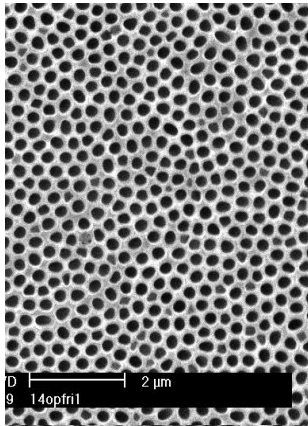
Néhányszor tíz vagy száz Volt: lényegesen túl az elektrokémia hagyományos feszültségtartományán!

A porózus réteg kialakulásáért felelős hatás: az ionok elektromos tér által vezérelt mozgása (migrációja) az oxidrétegben

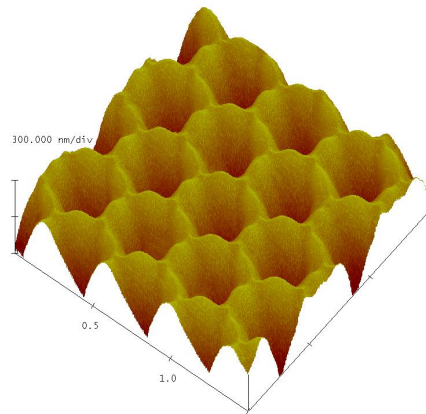


Fémleválasztás szilárd sablonban – AAO membránok

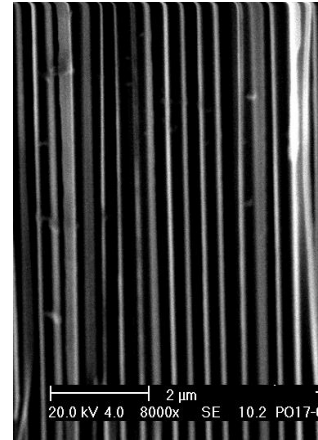
Anódos alumínium-oxid (AAO) membránok



Felülnézeti SEM kép



AFM kép



Keresztmetszeti SEM kép

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

Mágneses nanohuzalok lehetséges fajtái:

Homogén

Többszegmensű ($d_{\text{LAYER}} > d_{\text{WIRE}}$)

Multiréteges ($d_{\text{LAYER}} < d_{\text{WIRE}}$)

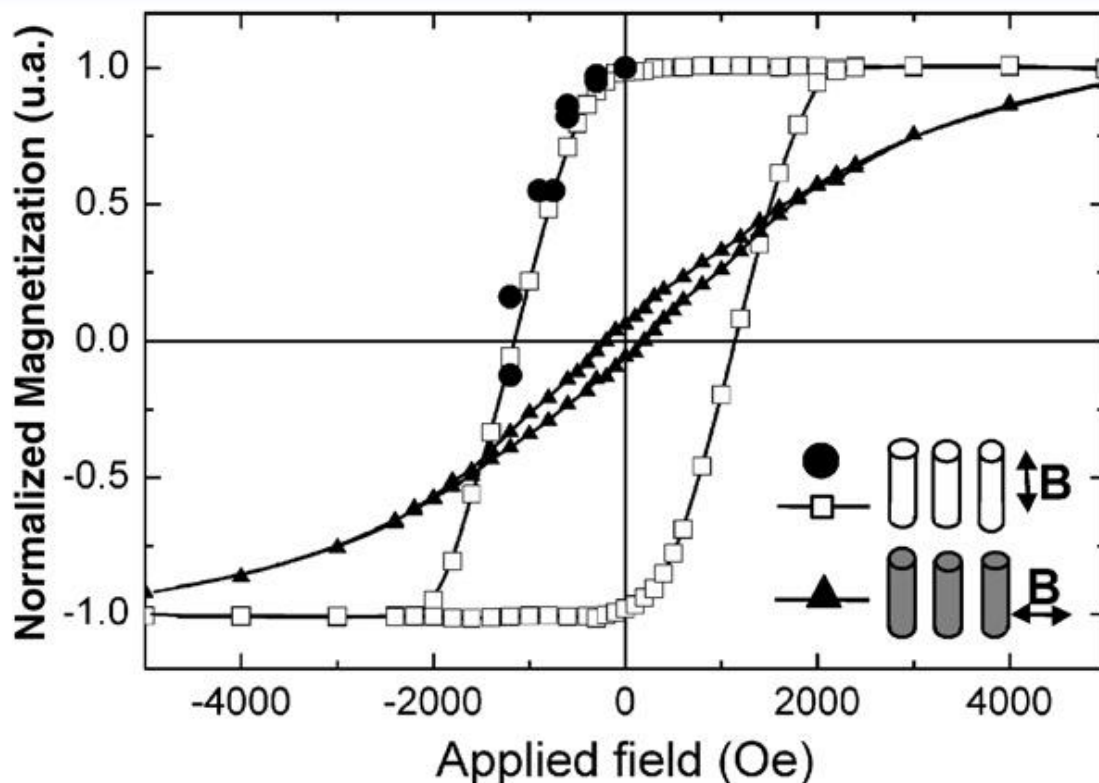
A mágneses tulajdonságok kialakításában szerepet játszó tényezők:

Alakanizotrópia

Nanohuzalok kölcsönhatása

A mágneses szegmens alak- és
kristályanizotrópiája

Fémleválasztás: példa mágneses nanohuzalok tulajdonságaira



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

A kép multiréteges nanohuzaloknál korántsem ilyen egyszerű: egymással versengő kölcsönhatások lépnek fel.

- az egyes mágneses rétegek alakanizotrópiája;

- dipól-dipól kölcsönhatás egyrészt a szomszédos rétegek között azonos huzalon belül, másrészt a szomszédos huzalok rétegeivel

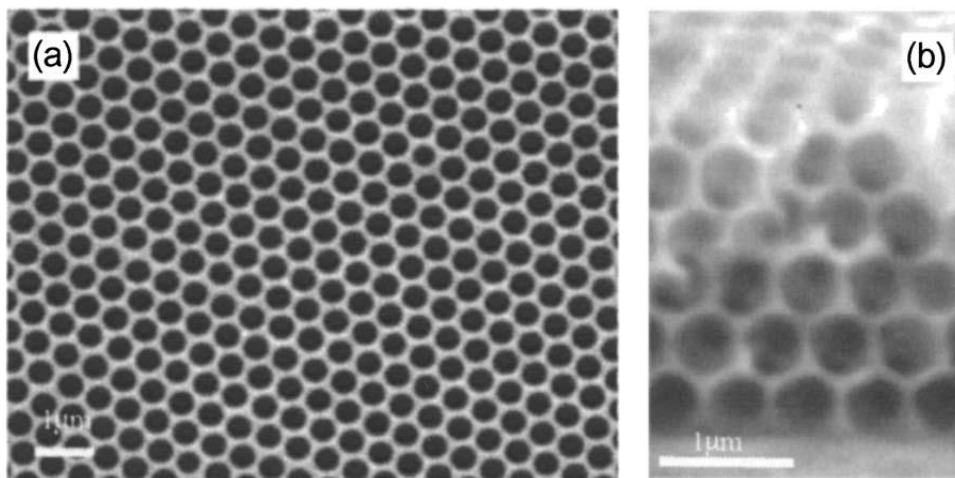
A hőmérséklet-függés vizsgálatának problémája:

Különböző hőtágulási együtthatójú anyagok integrált rendszerben

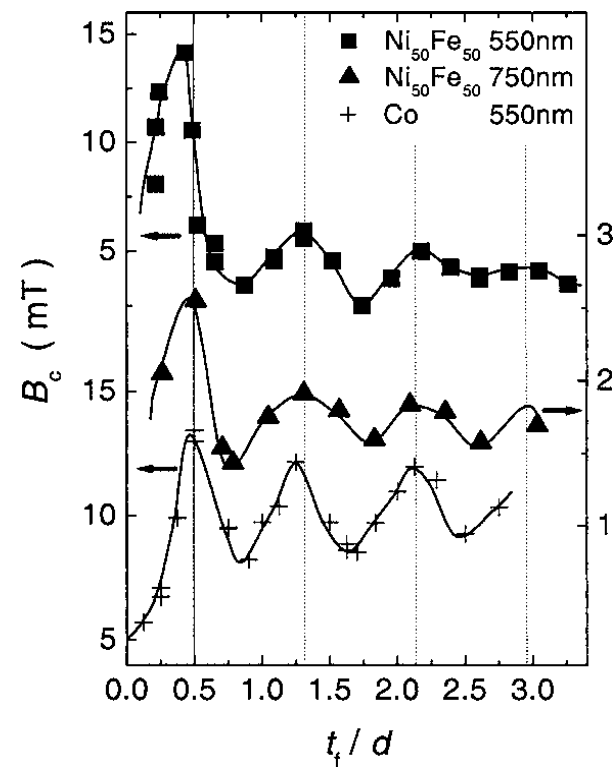
Erős magnetostrikciós hatások!

Fémleválasztás önszerveződő sablonokban: mágneses antidot rendszer

Önszerveződő hatszöges struktúra képzése monodiszperz gömb alakú részecskékből (SiO_2 , polimer) az elektród felületén. Majd: a nanorészecskék közötti hely feltöltése mágneses fémmel elektrolízis útján. Ami létrejön: Mágneses fémhab. A sablon később ebből kioldható.



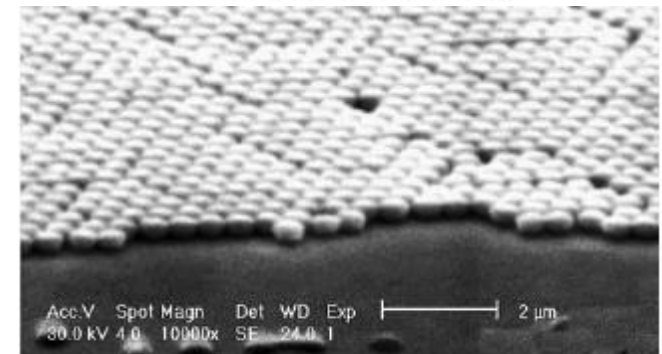
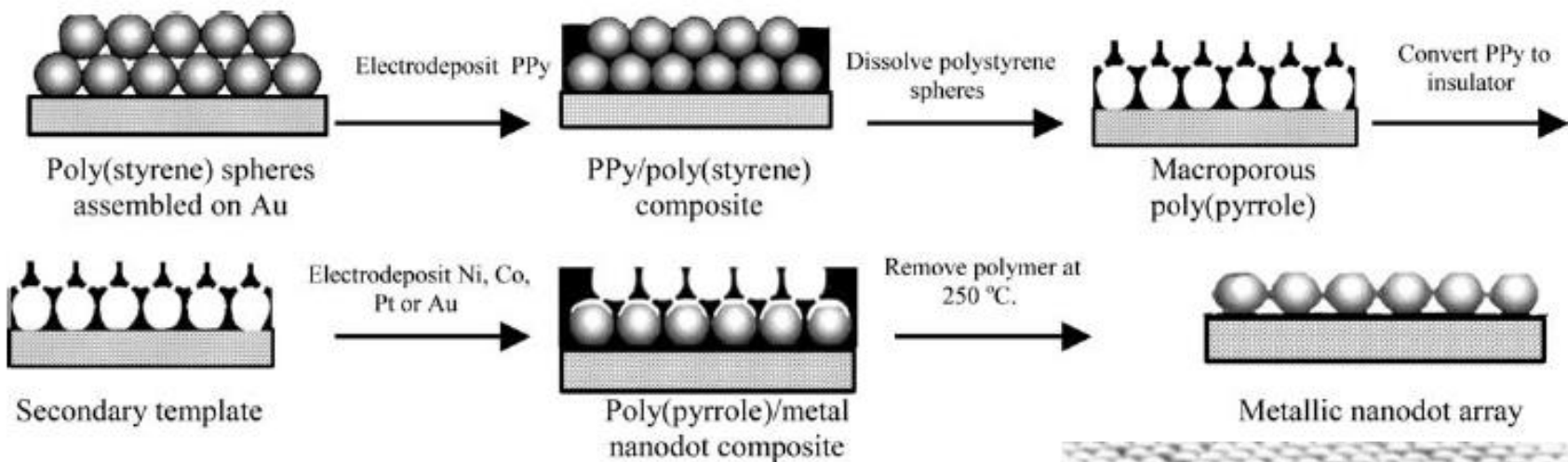
Forrás: A. A. Zhukov et al.,
Oscillatory thickness dependence of the coercive field in
magnetic three-dimensional antidot arrays;
Applied Physics Letters **88** (2006) 062511.



Érdekes mágneses sajátságok: pl. a koercitív erő a térkitöltés oszcilláló függvénye

Fémleválasztás inverz sablonokban: mágneses nanogömbök

Az eljárás hasonlóan kezdődik, mint az antidot struktúránál, csak itt az elsődleges sablonnal létrehozott szerkezetet egyszer „invertálni” kell. Utána jöhet a fémmel való kitöltés és a másodlagos sablon feloldása.



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

Saját munkáink: Mágneses/nemmágneses multirétegek és a GMR

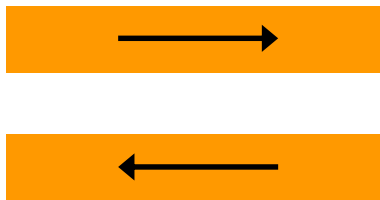
A számunkra fontos rétegvastagság-tartomány: $d < 10$ nm

Az óriás mágneses ellenállás jelensége (Giant Magnetoresistance, GMR)

A mágneses ellenállás:
$$MR = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)}$$

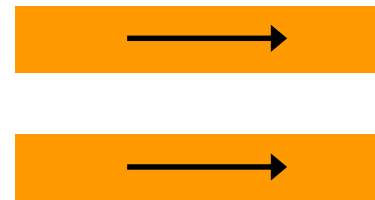
A szomszédos mágneses rétegek mágnesezettségének iránya...

ANTIPARALLEL
vagy VÉLETLEN
($H = 0$)



Nagy ellenállású állapot

PARALLEL
($H > H_S$)



Kis ellenállású állapot

A kulcsjelenség: az elektronok spinfüggű szórása

A 2007-es fizikai Nobel-díjat Albert Fert és Peter Grünberg az óriás mágneses ellenállás felfedezéséért kapta meg.

Multirétegek elektrokémiai leválasztása: az alapok

Az elektrolitoldat (kiindulási anyagok):

- A kevésbé nemes fém (Fe, Ni, Co) sója nagy koncentrációban alkalmazva:
 $0.2 \text{ mol dm}^{-3} < c_1 < 2.3 \text{ mol dm}^{-3}$
- A nemesebb fém (Cu, Ag, Pt) sójának koncentrációja (c_2) 1-2 nagyságrenddel kisebb; tipikus koncentráció-arány: $7 < c_1/c_2 < 200$
- A nemesebb fém mindig leválik a kevésbé nemes fémmel együtt, noha jellemzően ez alig befolyásolja a mágneses fém sajátságait.
A mágneses anyag összetételét a leválasztás minden paramétere együttesen határozza meg.

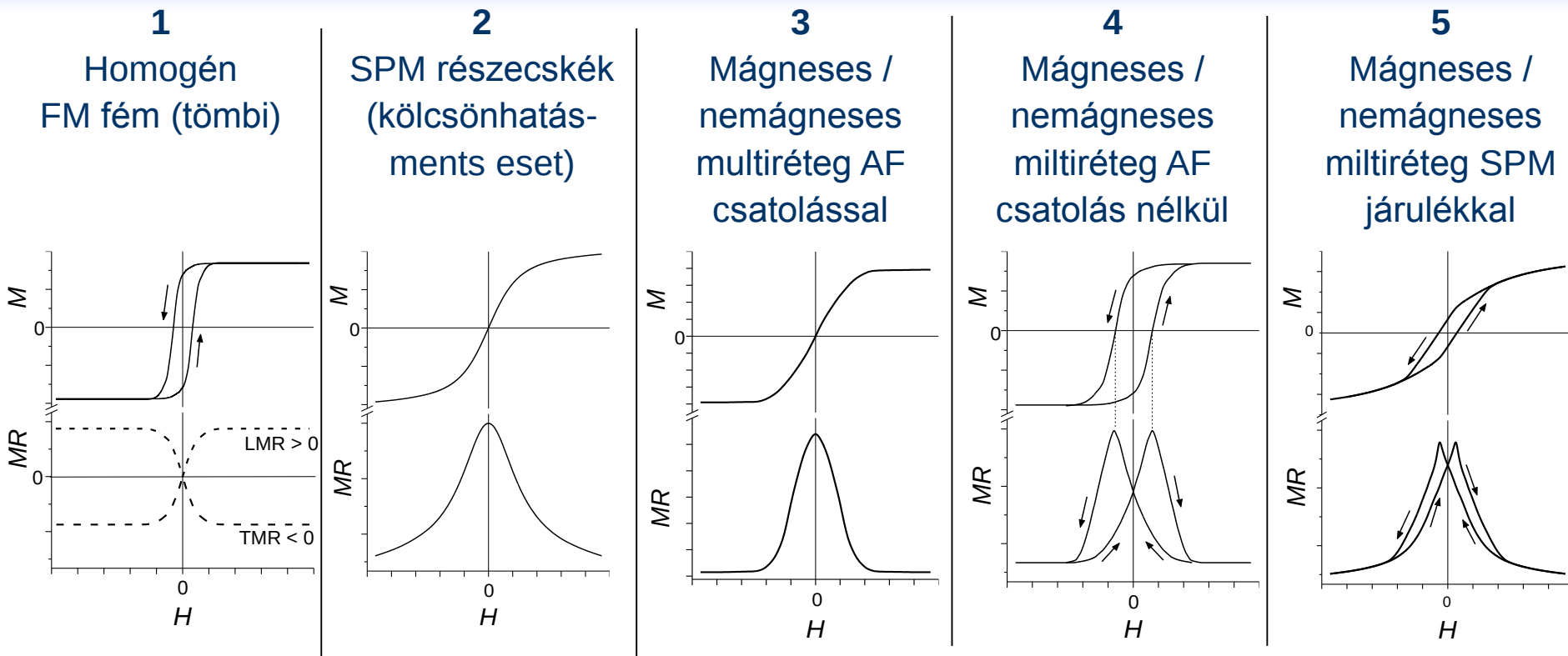
Az elektrokémiai leválasztás:

- impulzusos leválasztás

A szabályozott paraméter:

- áramsűrűség (galvanosztatikus mód: a folyamat sebességét szabályozzuk)
- elektródpotenciál (potenciosztatikus mód: a folyamat hajtóerejét szabályozzuk)

Különféle anyagok és nanostruktúrák mágneses ellenállása



Hogyan befolyásolják az előállítási körülmények a minták magnetotranszport sajátságait?

Forrás: L. Péter and I. Bakonyi,
Electrodeposition and Properties of Nanoscale Magnetic/Non-Magnetic Metallic Multilayer Films,
in: Electrocristallization in Nanotechnology, Chapter 12 (pp.242-260), Ed. Georgi Staikov, Wiley-VCH, 2007

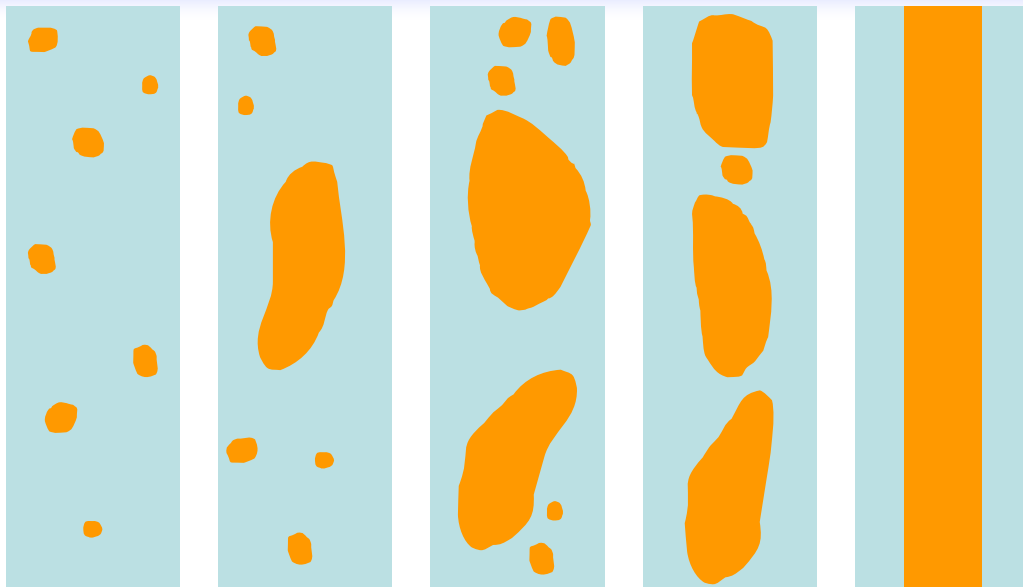
Gondolatkísérlet: A granuláris anyagoktól a multirétegekig

L :
Langevin-függvény

$$1/\tanh(\mu H/kT) - 1/(\mu H/kT)$$

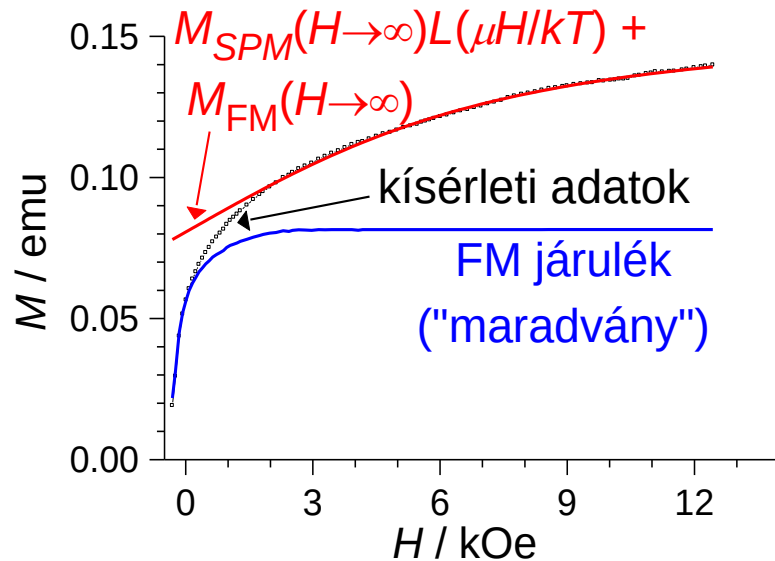
Gittleman et al.,
Phys. Rev. B
5 (1972) 3609.

Wiser,
J. Magn. Magn. Mater.
159 (1996) 119.



	SPM	SPM _{FM}	SPM _{FM}	SPM _{FM}	FM
L^2	+	+	+	---	---
L	---	+	+	+	---
MR_{FM}	---	---	+	+	+
	granuláris anyagok		?	multirétegek	

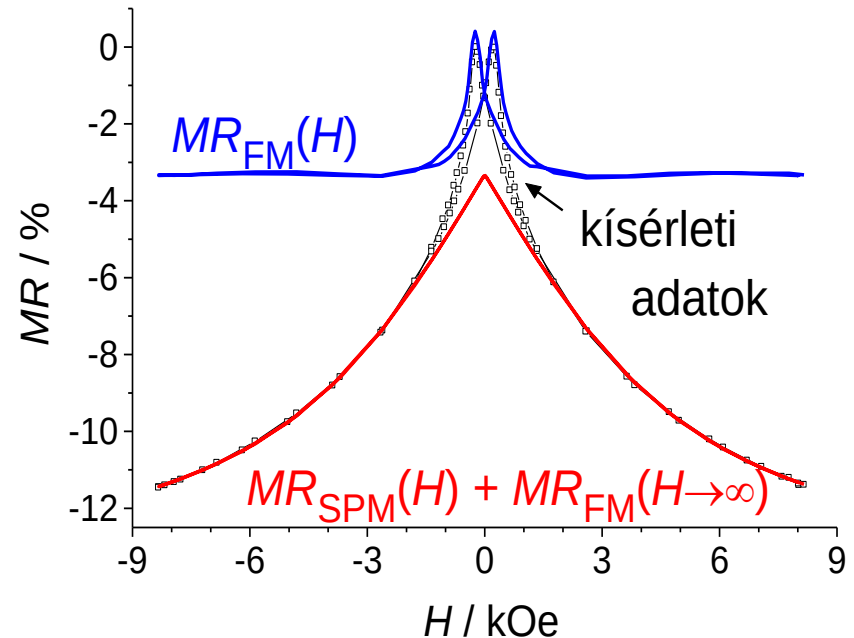
A szuperparamágnesség kvantitatív kezelése



Mágnesszettség:

additív mennyiség

A dekomponálásból az FM-SPM térfogati arány számolható.



Mágneses ellenállás:

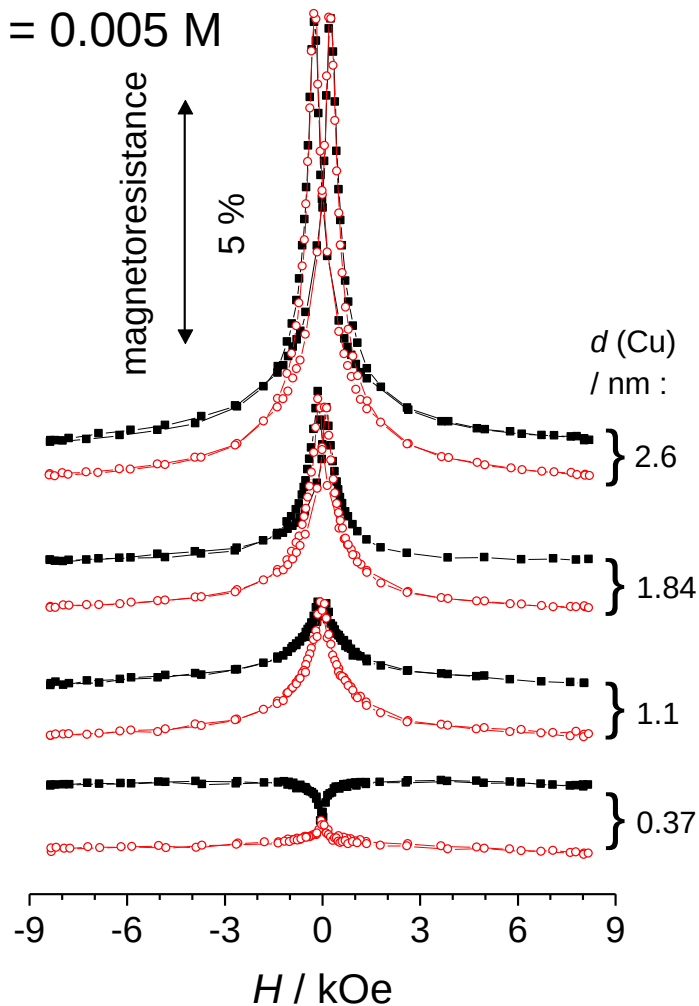
NEM additív mennyiség

Az FM-SPM MR hányad számos geometriai paramétertől és az anyageloszlástól is függ.

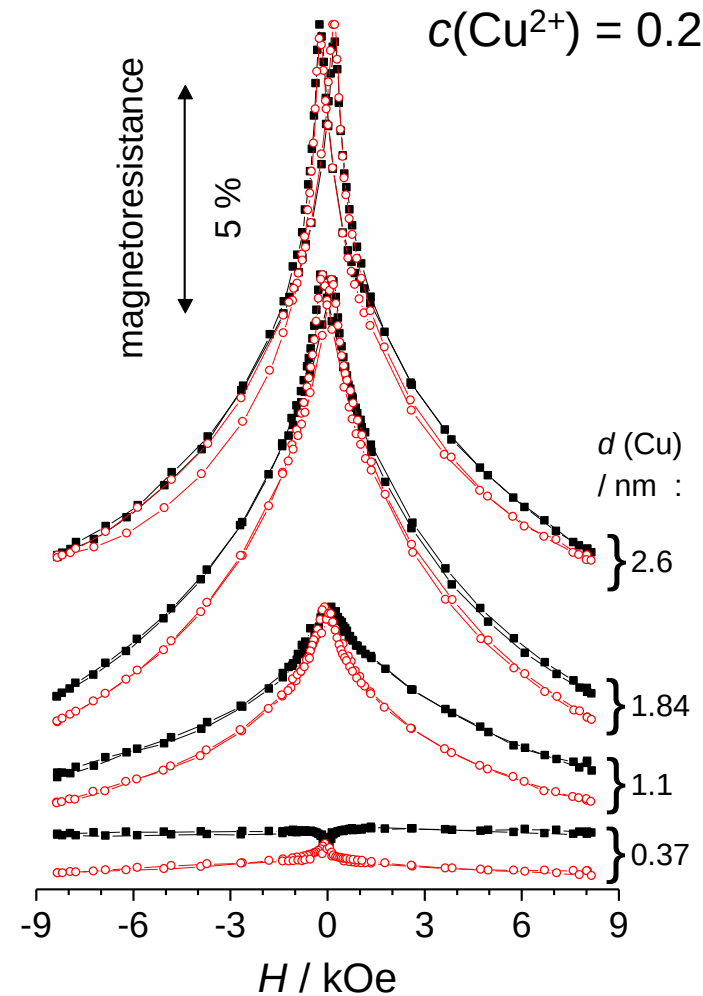
Mágneses ellenállás, SPM és FM járulék – egy esettanulmány

Co-Cu/Cu multirétegek változó Cu tartalommal a mágneses rétegben

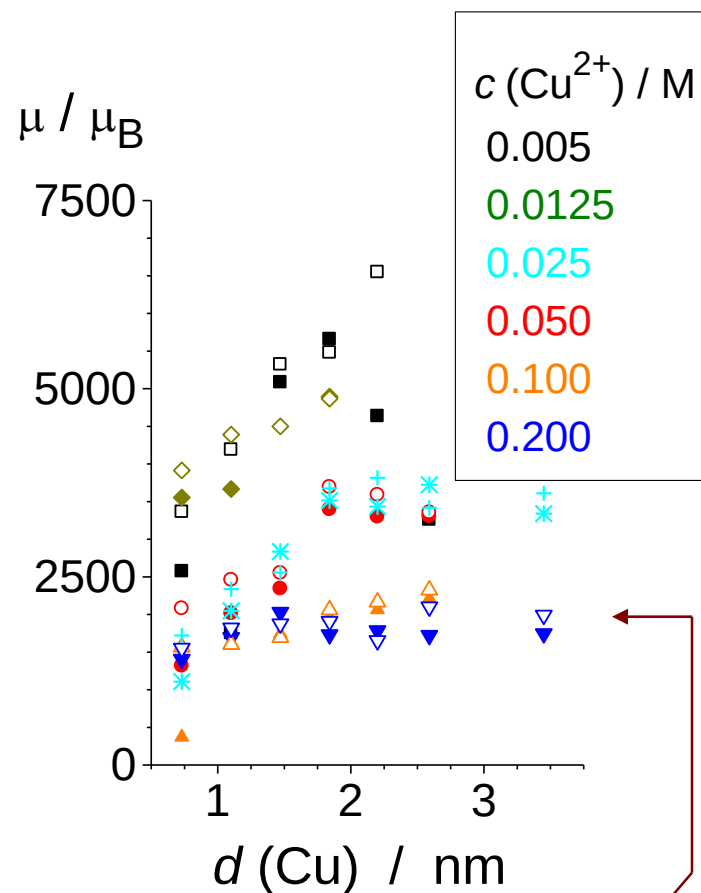
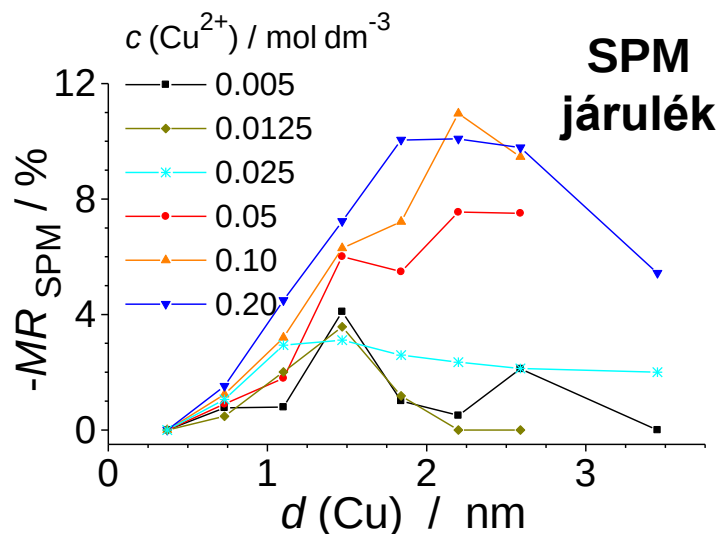
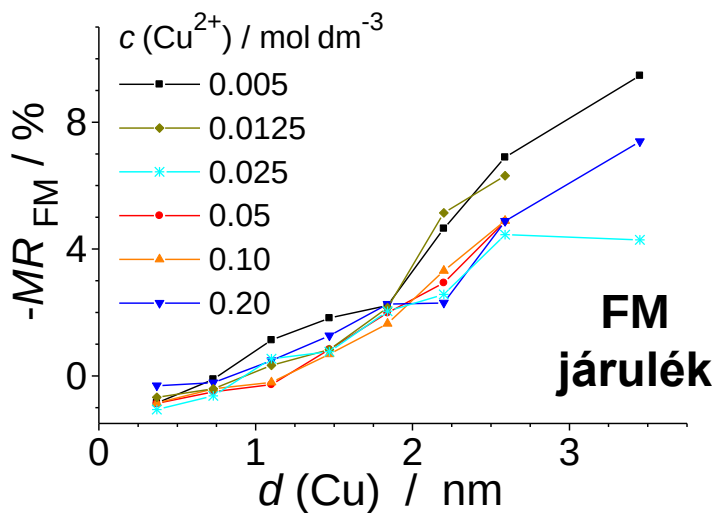
$c(\text{Cu}^{2+}) = 0.005 \text{ M}$



$c(\text{Cu}^{2+}) = 0.2 \text{ M}$

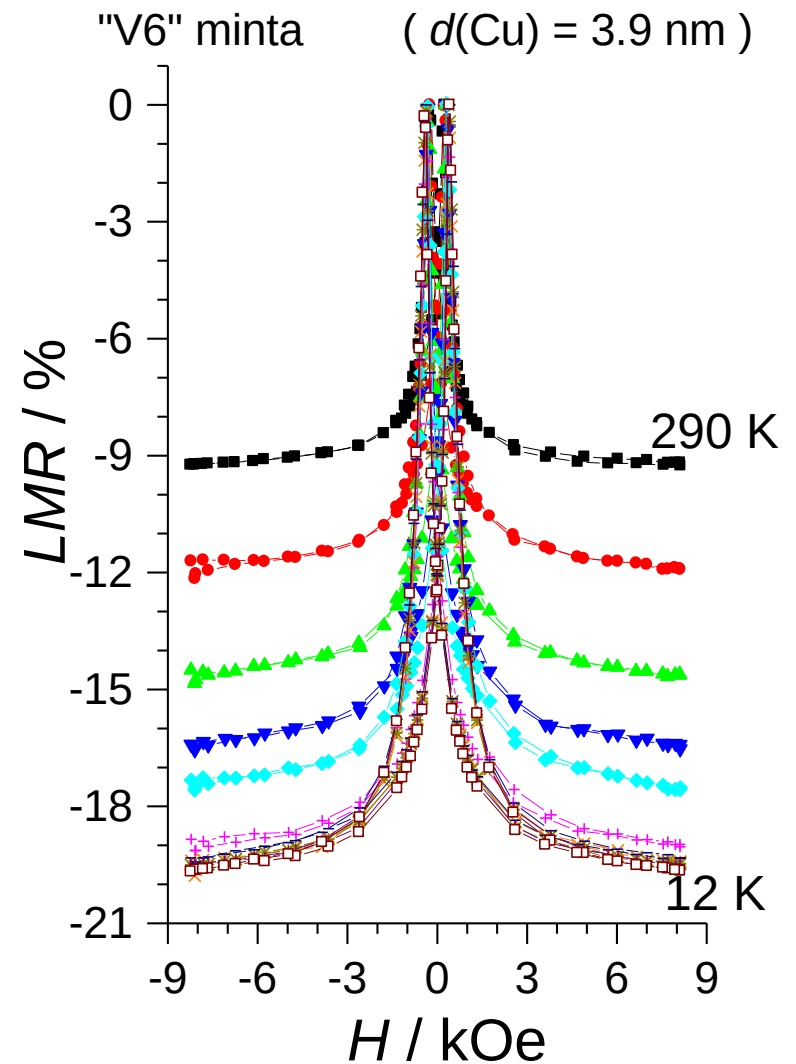
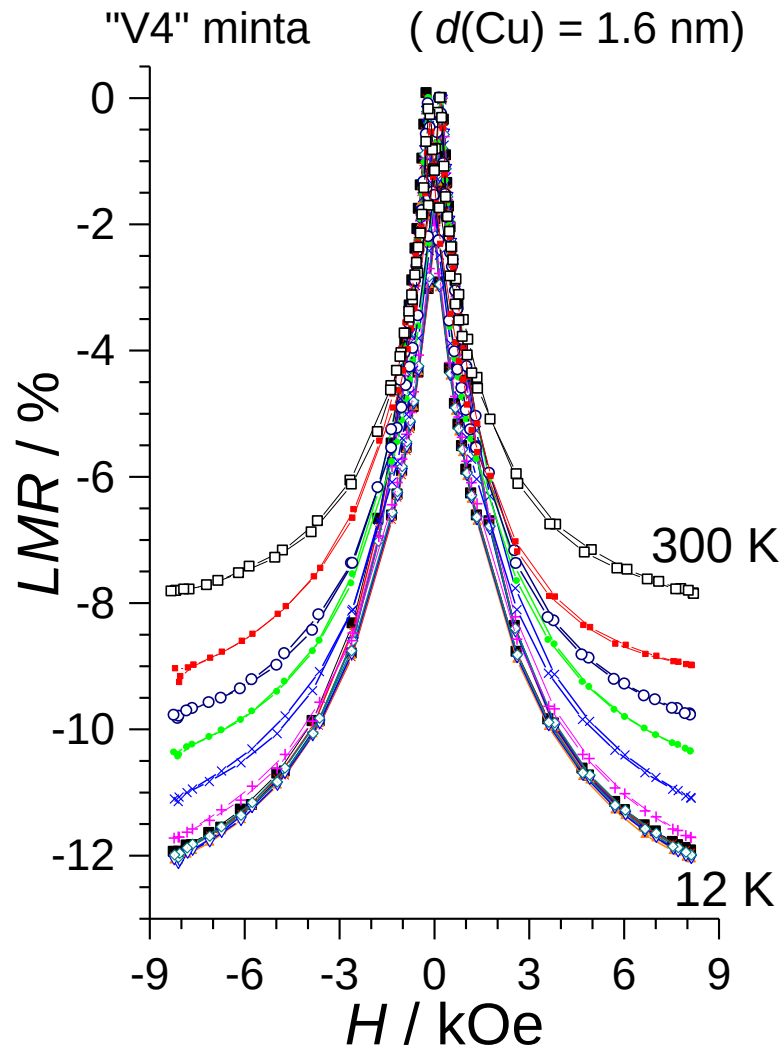


Co-Cu/Cu multiréteg, a mágneses ellenállás felbontása



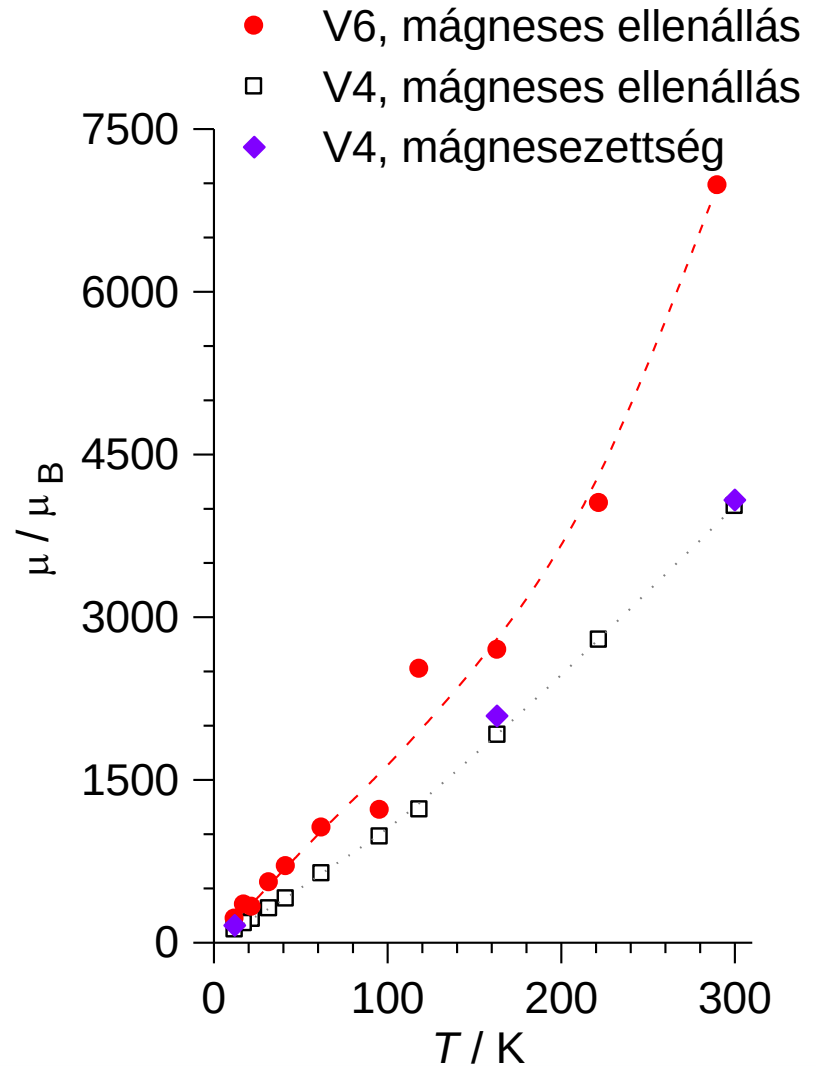
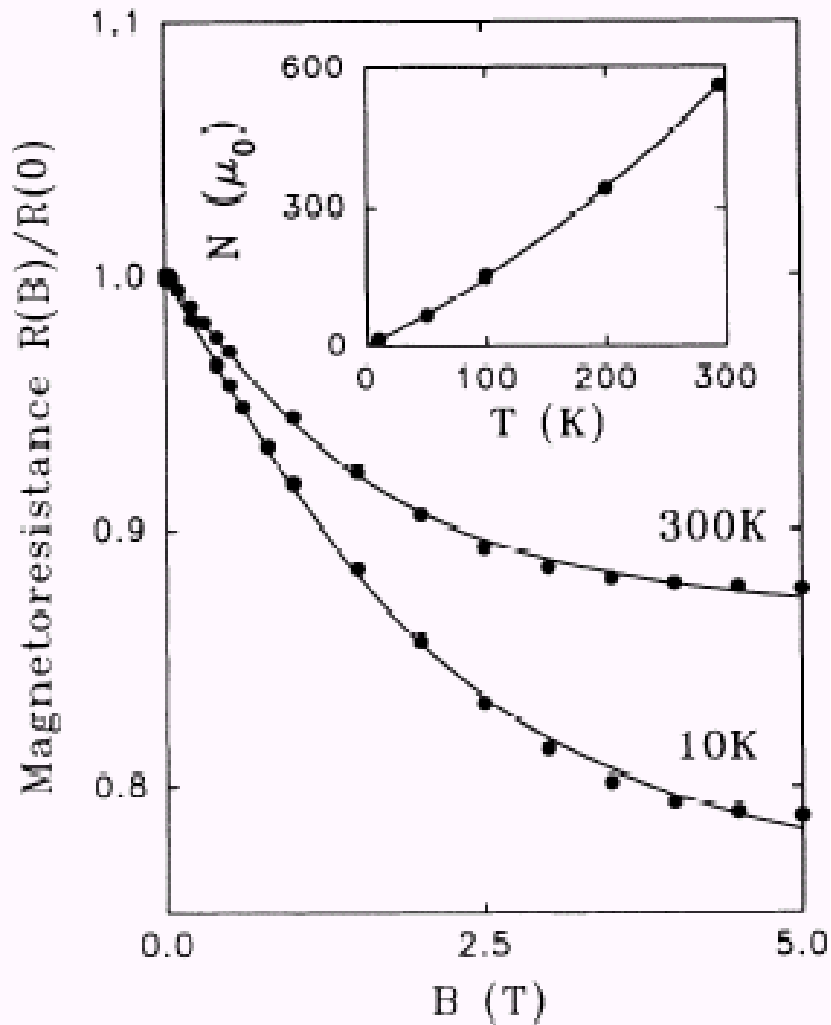
kb. 2,1 nm x 2,1 nm x 3.4 nm

Co-Cu/Cu multirétegek, a mágneses ellenállás hőmérsékletfüggése



Co-Cu/Cu multirétegek, a mágneses ellenállás hőmérsékletfüggése

Bartlett et al., *Phys. Rev. B* **49** (1994) 1512.



Co-Cu/Cu multirétegek, a mágneses ellenállás hőmérsékletfüggése

Az ellentmondások lehetséges feloldása: kölcsönható SPM tartományok

Kechrakos and Trohidou, *Phys. Rev. B* **62**, 3941 (2000):

Számítások: kölcsönható szuperparamágneses részecskék úgy viselkednek, mintha az egyes részecskék mérete a valóságosnál sokkal kisebb volna.

μ (látszólagos) $\ll \mu$ (valódi)

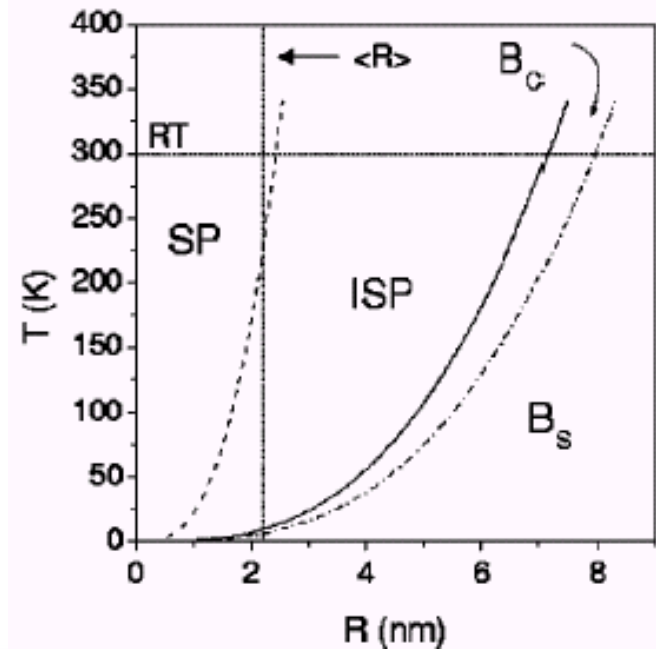
SPM mágnesezettség: Nem hiszterézismentes!
Az FM járulék mágnesezési görbéje külön nem adható meg.

Allia et al., *Phys. Rev. B* **64**, 144420 (2001):

A dipól-dipól kölcsönhatás kvantitatív közelítése és a valódi tartományméret számítása:

$$L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \longrightarrow L\left(\frac{\mu H}{k(T + T^*)}\right)$$

ahol
$$T^* = \frac{\alpha}{k} N \mu^2$$



Köszönetnyilvánítás

Jelenlegi és egykori közvetlen kollégák a Fémkutatási Osztályon és az intézetben:

Bakonyi Imre (magnetotranszport és mágnesség)

Tóthné Kádár Enikő, Neuróhr Katalin (elektrokémiai labor)

Pogány Lajos, Dégi Júlia, Pádár József (elektronmikroszkóp labor)

Tóth József, Tóth Bence, Bartók András (transzport labor)

Kiss László (mágneses mérések)

Köszönöm a WIGNER SZFI (egykor MTA SZFKI) egész közösségének a munkámhoz nyújtott támogatást.

Jelenlegi külső együttműködő partnerek:

Vad Kálmán, Csík Attila (MTA ATOMKI), Molnár György (MTA MFA),

Révész Ádám (ELTE)

David Rafaja, Tortsten Schucknecht, Christian Schimpf (TU Bergakademie Freiberg)

Kornelius Nielsch, Tim Böhnert, Josep Montero, Mohamed Salem (Univ. of Hamburg)

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET