

A nanotechnológiai kutatások egyik aktuális témája jelenleg a *homogén mágneses nanobuzalok*, illetve a hosszuk mentén modulált összetételű mágneses/nem-mágneses, úgynevezett *multiréteges vagy multiszemcsés nanobuzalok* vizsgálata. Előbbiek a mágneses információtárolás, utóbbiak a spintronika, illetve egyes biológiai alkalmazások szempontjából fontosak, ezért kutatják intenzíven ezen nanohuzalok mágneses és magnetotranszport sajátosságait. Nanohuzalokat egyszerűen és hatékonyan szabályos nanoméretű pórusokat tartalmazó *nanosablonok* segítségével lehet előállítani, mégpedig kizárólag a nanopórusokba történő elektrokémiai leválasztással.

Kutatócsoportunk az elmúlt években a Hamburgi Egyetemmel folytatott együttműködés keretében kapcsolódott ezekbe a vizsgálatokba, amiből nemrégiben már született egy közös közlemény [1]. Miután az együttműködés során megteremtettük az infrastruktúrális feltételeket és elsajátítottuk a szükséges tapasztalatokat ezekhez a kutatásokhoz, tervezzük a megkezdett munka folytatását. A jelen dolgozatban a nanohuzalok előállítási módszerét kívánjuk bemutatni, beleértve a nanohuzalok készítéséhez szükséges nanosablonok előállításának ismertetését is. Előtte azonban egy rövid történeti áttekintést adunk arról a folyamatról, amelynek során ezekhez a speciális nanoszerkezetekhez eljutott az anyagtechnológia.

## A nanotechnológia kialakulása

Az „óriás” mágneses ellenállás (angolul: giant magnetoresistance, GMR) felfedezéséért odaítélt 2007. évi fizikai Nobel-díjról a *Fizikai Szemlében* írt cikkünkben [2] már idéztük a szintén Nobel-díjas *Feynman* egy 1959-es előadását [3], amelyben megjósolta, hogy „ha majd az anyagok előállítását atomi szinten leszünk képesek manipulálni, akkor az anyagtulajdonságoknak a jelenleginél jóval szélesebb skálája fog feltárulni előttünk és előre nem várt fizikai jelenségeket fedezhetünk fel”. A jóslat időpontjától azonban még hosszú időnek kellett eltelnie ahhoz, amíg valóban sor kerülhetett arra, hogy az anyagokat előállítsuk során – a Feynman által elképzelt módon – atomi szinten legyünk képesek manipulálni.

A vékonyréteg-technológiák közül különösen az epitaxiális rétegnövesztés terén elért haladás volt döntő jelentőségű, mert ezáltal valóban az atomi rétegenkénti anyagkészítést lehetett megvalósítani. Az eredetileg a félvezető-technológia számára kidolgozott mo-

lekulasugaras epitaxia (angolul: molecular beam epitaxy, MBE) segítségével már az 1970-es évek végétől lehetségessé vált igen kis hibasűrűségű fémes rétegek növesztése alkalmasan megválasztott egykristály hordozón, akár nanométeres vastagságban is (az MBE-módszerről lásd a *Fizikai Szemlében* korábban megjelent munkát [4]). Ezen kifinomult rétegnövesztési eljárások révén az 1980-as években lehetővé vált nanométeres rétegekből felépülő multirétegeket is készíteni, amelyek például váltakozva néhány atomsor vastagságú ferromágneses (FM) és nemmágneses (NM) rétegekből állnak. Az ilyen nanométeres multirétegeken végzett kutatások vezettek el végül a GMR-effektus felfedezéséhez [2].

Ezzel a fejlődéssel párhuzamosan folyt egy másik irányú kutatás is olyan tömbi anyagok előállítására, amelyekben a szemcseméret (kristallitméret) néhány nm-től 100 nm-ig terjed, ezek a *nanokristályos anyagok*. A kolloidkémiaiban már mintegy száz éve ismertek voltak eljárások ilyen méretű részecskék előállítására, így készülnek például a jól ismert ferrofluidok mágneses részecskéi (többnyire ferritszemcsék) is. A fizikusok és az anyagtudománnyal foglalkozó kutatók érdeklődése azonban *Gleiter* és munkatársainak a munkássága [5] nyomán fordult a nanokristályos anyagok felé. Fémeket elpárologtatva nemesgázban *Gleiterék* néhány nanométer méretű fémszemcséket állítottak elő, amelyeket vákuumban kompaktálva készítették nanokristályos fémeket és ötvözeteket. Ezekről az anyagokról is megjelent egy írás a *Fizikai Szemlében* 1993-ban [6].

A fent ismertetett két technológia révén kétdimenziós (nanométeres multirétegek) és háromdimenziós formában (tömbi nanokristályos anyagok) az 1990-es évek elejére előállíthatók voltak olyan nanofázisú fémes anyagok, amelyekben vagy a kémiai összetétel, vagy valamely anyagjellemző (sűrűség, kristályszerkezet, szemcseorientáció, elektromos vezetőképesség, mágnesezettség, mágneses anizotropia) 1–100 nm közötti távolságon ( $d$ ) belül véletlenszerűen fluktuál vagy rendszeresen ismétlődően változik. Ennek az a jelentősége, hogy számos fizikai tulajdonság éppen ebbe a tartományba eső karakterisztikus hosszal ( $\lambda$ ) jellemezhető (például vezetési elektronok szabad úthossza, szupravezetés koherenciahossza, mágneses doménfal vastagsága, átlagos diszlokációtávolság) és emiatt  $d > \lambda$  és  $d < \lambda$  esetén lényegesen eltérő anyagtulajdonságok várhatók. Tipikus példaként említhetjük a GMR-effektust [2], ami a megfelelő vastagságú FM- és NM-rétegekből felépülő FM/NM multirétegekben ezen okok miatt lép fel, de ez a jelenség az úgynevezett granuláris mágneses fémekben is megfigyelhető, amelyek nemmágneses fémes mátrixba ágyazott nanométeres szuperparamágneses (SPM) részecskékből állnak [7].

Jelen munkát az OTKA támogatta a K 104696 pályázat keretében. Nagy Ildikó B.Sc. hallgató (ELTE TTK) aktívan közreműködött az AAO nanosablonok előállításában, amiért ezúton mondunk köszönetet.

Mindezekről függetlenül és mindezekkel párhuzamosan az 1990-es évek elején más oldalról megteremtődtek a feltételei annak is, hogy nanoméretű egydimenziós anyagokat, *nanohuzalokat* lehessen előállítani. Erre az adott lehetőséget, hogy korábban 100 nm körüli átmérőjű hengeres pórusokat tartalmazó membránokat fejlesztettek ki szűrési célokra. *Martin* és munkatársai (köztük a magyar származású *Hornýák Gábor*) [8] ezekbe a hengeres nanopórusokba elektrokémiai úton fémeket választottak le (főleg arany nanohuzalokat, amelyek optikai tulajdonságait vizsgálták a méret függvényében). Az első összefoglaló munkák nanohuzalok előállítására nanopórusos membránok segítségével, amit sablonteknikának is szoktak nevezni, *Martin* [9], illetve *Masuda* és *Fukuda* [10] nevéhez fűződnek.

A nanohuzalok elektrokémiai előállításának lehetősége természetesen hamar felkeltette a GMR-effektussal foglalkozó kutatók érdeklődését is. 1993-ban *Schwarzacher* és munkatársai [11] demonstrálták, hogy elektrokémiai módszerrel is lehet készíteni olyan minőségű multirétegfilmeket, amelyek mutatják az addig csak fizikai módszerekkel előállított FM/NM multirétegekben megfigyelt GMR-effektust [2, 11]. Az elektrokémiai multiréteg-előállítás során általában egyetlen fürdővel dolgoznak, amely tartalmazza mind az FM-, mind az NM-fém ionjait és megfelelően megválasztott amplitúdójú és hosszúságú áram- vagy potenciálvezérelt impulzusokat alkalmazva váltakozva lehet leválasztani az NM- és az FM-rétegeket (az utóbbi kis mennyiségben mindig tartalmaz NM-atomokat is). Az elmúlt két évtizedben intenzív kutatás folyt ezen a területen, többek között a mi csoportunk aktív részvételével. A GMR-effektust mutató elektrolitikus multirétegfilmeken végzett kutatásokról írt összefoglaló munkánkban [12] az eljárás további részletei és az elért eredmények is megtalálhatók.

Miután a GMR-effektust mutató multiréteges filmek elektrokémiai előállítása sikeresnek bizonyult, hamarosan több kutatócsoport is beszámolt FM/NM multiréteges nanohuzalok nanopórusos membránokban történő előállításáról és igen nagy, többször tíz százalékos GMR-effektust tapasztaltak [13–15]. Ezzel párhuzamosan természetesen FM-fémek és ötvözeteik felhasználásával erőteljes kutatás indult meg homogén mágneses nanohuzalokon is [16], nyilván a szóba jöhető mágneses információátviteli lehetőségek miatt, de szupravezető [17] és félvezető [18] tulajdonságú nanohuzalokat is előállítottak már.

A továbbiakban csak fémes nanohuzalok előállítását fogjuk tárgyalni, beleértve a sablonok készítését is. A nanohuzalok mágneses és magnetotranszport sajátosságainak ismertetésére egy következő dolgozatban fogunk sort keríteni. A nanoszerkezetek mágneses tulajdonságaival kapcsolatban addig is felhívjuk az érdeklődő olvasók figyelmét *Szunyogh László* nemrég megjelent magyar nyelvű írására a nanomágnességről [19].

A „nanosablon” kifejezést olyan eszközök összefoglaló nevéként használjuk, amelyekkel közvetlenül az elektród felületénél tudjuk szabályozni (behatárolni) a leváló anyag laterális kiterjedését a nanométeres tartományban. Ennek következtében a minta nem tömbi anyagként fog leválni, hanem csak a nanosablon által biztosított rendelkezésre álló teret tölti be.

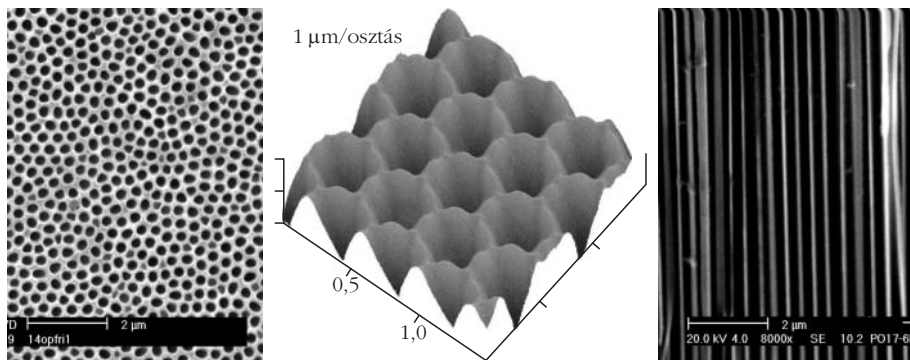
Általában kétféle típusú membránt használnak nanohuzalok előállítására: polimer alapú (többnyire polikarbonát) membránokat [13, 14] és elektrokémiai maratással előállított alumínium-oxid membránokat [9, 10, 20, 21].

A polikarbonát membránokat egy tömbi polimerfóliából állítják elő a felületre merőlegesen alkalmazott ionizáló sugárzás segítségével [22]. Az ionizáló sugárzás részecskéi (a sugárzás típusától és energiájától függő mértékben) roncsolják a polikarbonátot, felszakítják a kémiai kötések. Ezek a tartományok szelektív kémiai marással eltávolíthatók, ami után egy csőszerű üregeket (nanopórusokat) tartalmazó membrán jön létre. A pórusűrűség a sugárzás dóziséval szabályozható, de ezáltal egy laterálisan rendezetlen nanopórusrendszert kapunk. A sugárdózis extrém csökkentésével elérhető, hogy gyakorlatilag egyedi nanohuzalokat állítsunk elő és vizsgáljunk anélkül, hogy azokat a membránból eltávolítanánk [23].

A legrendezettebb membránok az anódos maratással készült alumíniumoxid (AAO) sablonok. Ezzel a módszerrel  $10^3$ – $10^4$  hosszúság/átmérő arányú pórusokat tartalmazó,  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> pórusűrűségű nanosablonok hozhatók létre.

A nanohuzalokkal foglalkozó kutatócsoportok többnyire a kereskedelmi forgalomban kapható polikarbonát-alapú (például [24]) vagy AAO (például [25, 26]) membránokat használják, amelyekben a pórusátmérő néhány tíz vagy száz nanométer nagyságrendű. A kereskedelmi membránok esetében azonban mind a lehetséges pórusátmérő, azaz huzalátmérő, mind a pórus-hossz, azaz az előállított nanohuzal hossza erősen behatárolt. Ezen geometriai korlátokon túl a kereskedelmi membránokkal általában az is gond, hogy – mivel ezek szűrési célokra készülő tömegtermékek – a bennünk levő nanopórusok méreteinek egyenletessége és alakjának szabályossága, valamint a nanopórusok membránbeli szabályszerű elrendeződése nem feltétlenül teljesítik azokat a követelményeket, amelyekre az egyenletes nanohuzal-előállításra szükség lenne. Ezért egyre többen választják a membránok „házi” elkészítését.

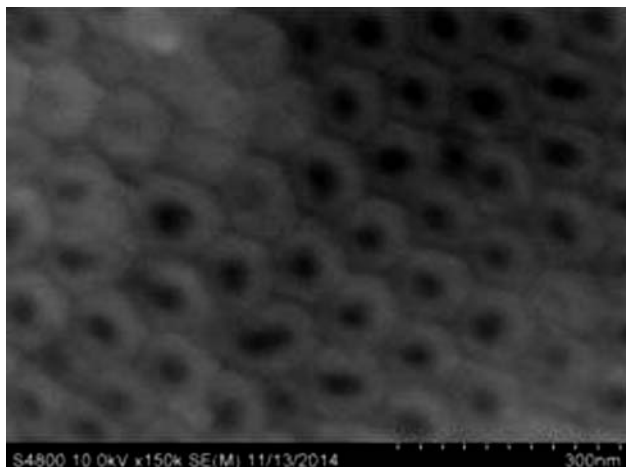
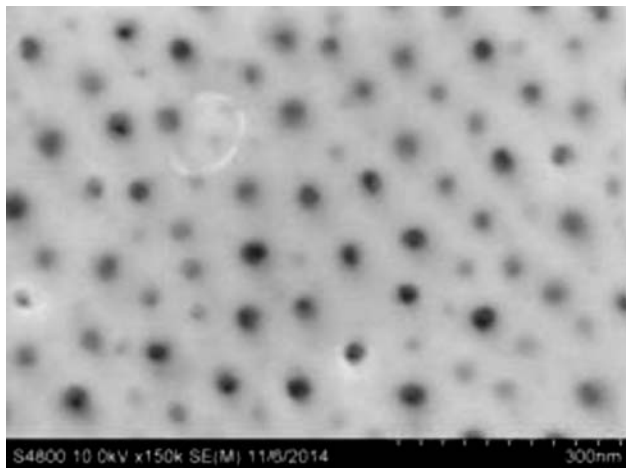
A rendezett szerkezetű nanopórusos alumínium-oxid membránok többlépéses eljárással alakíthatók ki. Az alumíniumlemezt elektropolírozás után savban (foszfor-, oxál- vagy kénsavban) nagy feszültséggel (20–195 V) anódosan marva az alumíniumlemez belseje felé haladva az Al fém egyre mélyebben átalakul alumínium-oxiddá. Ez azonban nem egy összefüggő Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réteget jelent, hanem (a marás feszültségével arányos átmérőjű) pórusok, csatornák alakulnak ki az oxidban. Ezek eleinte véletlenszerűen rendeződnek el, de növe-



1. ábra. AAO membrán mikroszkópos képei. Balra: pórusos alumíniumoxidról készült pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétel (felülnézet). Középen: a pórusrendszer tetejének atomierő-mikroszkópos képe. Jobbra: Az alumíniumoxid-membrán keresztmetszeti SEM-képe. Előállítási körülmények: háromszori marás 1 mólos foszforsavban 195 voltban. Az első két marás által eredményezett oxidréteget 0,2 mólos krómsavval távolították el. (Gong és Zangari nyomán [27].)

kedésük során (azaz a kiinduló alumíniumlemez belseje felé haladva) úgy változik folyamatosan az egymáshoz képesti helyzetük, hogy egy bizonyos mélységben már egyenlő távolságra lesznek egymástól (ezt nevezik *önszerveződésnek*). A növekedés elején összeolvadnak-szétválnak egyes pórusok, ami miatt az alumínium-

2. ábra. Egy saját laboratóriumunkban készült AAO membrán SEM-képei. Fent: a pórusos membrán felülnézeti képe. Lent: a pórusos membrán alulnézeti képe (a pórusok kinyitása nélkül). A képek a BAYATI miskolci laboratóriumában készültek, *Menyhárt Adrienn* és *Dégi Júlia* szíves közreműködésével.



oxid felső tartománya még rendezetlen. Elegendően hosszú maratás után azonban a pórusok végül az önszerveződés révén hatszöges szerkezetbe rendeződnek a folyamatosan egyre mélyebbre hatoló alumínium-AAO határfelületen.

Ha szelektíven lemarjuk a keletkezett alumínium-oxidot az alumínium felületéről, a marás után egy olyan tiszta alumíniumfelületünk marad vissza, amelyen hatszöges rendszerben levő póruskezdemények találhatóak, ezek képezik a má-

sodik marási folyamat kiindulópontjait. A kezdőpontok rendezettsége miatt ekkor már végig párhuzamos nanopórusok nőnek az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ban (ha az első marással azonos körülményeket alkalmazunk). Bár az anodizáló feszültség nagyságával a keletkező pórusok átmérője az 50–500 nm-es tartományban szabályozható, a pórusátmérő/pórustávolság arány lényegében fix, ezért egymáshoz közelebbi, de nagyobb átmérőjű pórusokat csak utólagos kémiai marással lehet előállítani.

Ezeket a rendezett csatornákat használhatjuk az előállítandó nanohuzalok geometriai korlátozására.

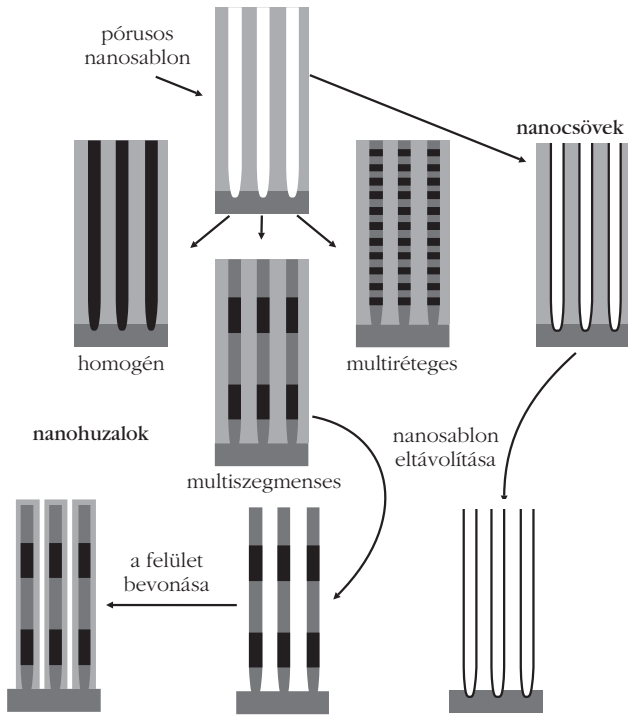
A második marás után a hátoldalról a maradék alumínium fém elmarva és az alumínium-oxid pórusok alján található alumínium-oxid záróréteget (az úgynevezett „barrier”) eltávolítva, egyenletesen rendezett pórusokat tartalmazó membránt kapunk. Ennek egyik oldalát jól vezető fémmelel (például arannyal) bevonva lehetségessé válik elektrolitoldatból fémot növesztetni a pórusokba. A módszer hátránya nyilvánvalóan a hosszú, többlépes előállítás. Az 1. ábra mutatja egy AAO membrán különböző nagytású mikroszkópos képeit egy szakirodalmi forrás [27] alapján.

Saját laboratóriumunkban is megkezdük az AAO nanosablonok készítését a kétlépes anodizálási eljárással. A 2. ábrán látható SEM-képek demonstrálják, hogy meglehetősen szabályos hatszöges elrendezésű pórusrendszert sikerült kapnunk az eddig kidolgozott membránkészítési eljárásunkkal.

## Elektrolizálás nanopórusos sablonokba

A nanosablonok nyitott oldalára elektrolitoldatot töltve az oldat rögtön belefolyik a pórusokba, egészen azok legaljáig. Így a membrán aljára felvitt fémbevonatot anódként használva különféle fémek választhatók le a nanopórusokba.

Legegyszerűbben homogén, azaz egyetlen fémből vagy ötvözetből álló nanohuzalok növeszthetők. Azonban ha a növesztést túl gyorsan, azaz túl nagy feszültséggel akarjuk kivitelezni, a növekedés a pórusfal felgyorsulhat a pórus közepéhez képest és így nem nanohuzalt, hanem nanocsövet kapunk. Az alacsony



3. ábra. Nanopórusokban elektrokémiai módszerrel előállítható különféle nanostruktúrák. (Péter és Bakonyi nyomán [30]).

áramkihasználási hatásfok és a pórusok közepén fejlődő hidrogénbuborékok miatt megváltozó oldatáramlási kép még inkább elősegíti a csőszerű növekedést [28].

Egy nemrégiben megjelent és szabadon hozzáférhető összefoglalóban [29] részletes áttekintés található az eddig előállított fém és nemfém homogén nanohuzalokról és nanocsövekről.

Az elektrolitikusan leválasztott multiréteges filmekhez hasonló módszerrel [12], több fém sóját tartalmazó oldatot használva és impulzusos leválasztást alkalmazva, a huzalok hossz tengelye mentén szakaszosan váltakozó összetételű szerkezet is kialakítható elektrokémiai úton. Ha a szegmensek hossza a nanohuzal hossz tengelye mentén jóval nagyobb, mint a nanohuzal átmérője, akkor multiszegmenses nanohuzalnak nevezzük a létrejött struktúrát, ha viszont a szegmensek vastagsága jóval kisebb a nanohuzal átmérőjénél, akkor multiréteges nanohuzalnak.

Itt impulzusos leválasztáson azt értjük, hogy az elektrolízis során állandó áramú vagy állandó potenciálú impulzusokat váltakozva alkalmazunk, az áram vagy a potenciál értékét úgy megválasztva, hogy a kívánt összetételű és vastagságú szegmenst/réteget kapjuk. Egy adott impulzus alatt a leváló anyag összetétele szabályozható az oldat összetétele mellett az alkalmazott áram erősségével is, az adott ideig tartó impulzus alatt levált anyag mennyisége (így vastagsága) pedig a Faraday-törvényből határozható meg. Ez az eljárás megegyezik a nanosablon alkalmazása nélkül előállított multirétegfilmek leválasztásával [12].

A nanosablon eltávolítása (feloldása) után újabb elektrolízálással a nanohuzalokat be lehet még vonni, így akár mágneses bevonatú nemmágneses huzal vagy nemmágneses bevonatú mágneses huzal is készíthető.

A nanopórusos sablonokba elektrokémiai módszerrel leválasztható különféle nanostruktúrák vázlatos képét a 3. ábra mutatja be.

Végezetül rá kell mutatnunk arra, hogy fontos elvi különbség van a multiréteges filmek és a multiréteges nanohuzalok elektrokémiai előállítási körülményeiben. Míg a multiréteges filmeket gyakorlatilag végtelen kiterjedésű (makroszkopikus) sík felületre választjuk le, addig a nanohuzalok leválasztása igen korlátozott geometriában történik, nevezetesen a nanoméretű átmérővel rendelkező hosszú pórusokba, amelyek felületi sűrűsége igen nagy (tipikusan  $10^{11}$  pórus/cm<sup>2</sup>). Ebből az következik, hogy az elektrokémiai leválasztási körülményeket nem lehet közvetlenül átvinni a síkfilmekről a nanohuzalos geometriára. Viszonylag kevés közlemény [31–33] foglalkozott eddig a korlátos geometriába történő elektrolízálás problematikájával, így ezen a területen további kutatásokra lesz még szükség a nanopórusok egyenes feltöltését biztosító elektrokémiai leválasztási feltételek kidolgozására, amihez tervezett munkánkkal mi is hozzá kívánunk járulni.

## Irodalom

1. T. Böhnert, A. C. Niemann, A.-K. Michel, S. Bäbster, J. Gooth, B. G. Tóth, K. Neuróhr, L. Péter, I. Bakonyi, V. Vega, V. M. Prida, K. Nielsch, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 165416.
2. Bakonyi I., Simon E., Péter L., *Fizikai Szemle* 58 (2008) 41.
3. www.zyvex.com/nanotech/feynman.html
4. Tanczikó F., Major M., Nagy D. L., *Fizikai Szemle* 57 (2007) 78.
5. H. Gleiter, *Progr. Mater. Sci.* 33 (1989) 223.
6. Beke D., H. Bakker, *Fizikai Szemle* 43 (1993) 307.
7. A. E. Berkowitz, et al., *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3745; Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3749.
8. C. A. Foss Jr, G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 7497.
9. C. R. Martin, *Science* 266 (1994) 1961.
10. H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268 (1995) 1466.
11. M. Alper, et al., *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2144.
12. I. Bakonyi, L. Péter, *Progr. Mater. Sci.* 55 (2010) 107.
13. A. Blondel, et al., *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3019.
14. L. Piroux, et al., *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2484.
15. K. Liu, et al., *Phys. Rev. B* 51 (1995) 7381.
16. L. Sun, et al., *IBM J. Res. Dev.* 49 (2005) 79.
17. L. Piroux, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 376.
18. L. Menon, et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 7658.
19. Szunyogh L.: Nanomágnesség. *Magyar Tudomány* 175 (2014) 286.
20. A. P. Li, et al., *Advanced Materials* 11 (1999) 483.
21. Y. Lei, W. P. Cai, G. Wilde, *Progr. Mater. Sci.* 52 (2007) 465.
22. P. Apel, *Radiat. Meas.* 34 (2001) 559.
23. M. Daub, et al., *J. Optoe. Adv. Mater.* 7 (2005) 865.
24. www.gelifesciences.com/webapp/wcs/stores/servlet/CategoryDisplay?categoryId=11251&catalogId=10101&productId=&top=Y&storeId=12751&langId=-1
25. www.gelifesciences.com/webapp/wcs/stores/servlet/catalog/en/GELifeSciences-HU/service-and-support/whatman-filter-selector/
26. www.synkerainc.com/ceramic-membranes-a-filters-pricing
27. J. Gong, G. Zangari, magánközlemény.
28. D. M. Davis, E. J. Podlaha, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) D1.
29. W. J. Stepniowski, M. Salerno, Ch. 12 in e-Book *Manufacturing Nanostructures*. Eds. W. Ahmed, N. Ali (One Central Press, Manchester, 2014); www.onecentralpress.com/manufacturing-nanostructures
30. L. Péter, I. Bakonyi, Chapter 5, in: *Nanomagnetism and Spintronics: Fabrication, Materials, Characterization and Applications*. Eds.: F. Nasirpour, A. Nogaret (World Scientific, Singapore, 2011), p. 98.
31. D. Pullini, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) e242.
32. F. S. Fedorov, et al., *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D13.
33. S. Blanco, R. Vargas, J. Mostany, C. Borrás, B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3341.