

МГУ имени М.В. Ломоносова

**Электрохимическое
наноструктурирование**

Кирилл С. Напольский

Команда

МГУ имени М.В. Ломоносова

И. Росляков, Д. Петухов, Д. Кошкодаев, А. Гончарова, А. Леонтьев, П. Евдокимов, И. Колесник, О. Бойцова, Н. Куратова, В. Окатенко, О. Воронин, Ф. Напольский, Н. Саполетова, И. Кузнецов, А. Грунин, А.А. Федянин, О.А. Брылёв, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Г.А. Цирлина

Петербургский институт ядерной физики

С.В. Григорьев, А.П. Чумаков

ИФТТ РАН

О. Скрыбина, В. Столяров, В.В. Рязанов

University of Utrecht (Голландия)

А.В. Петухов, Д. Белов

GKSS Research Center (Германия)

H. Eckerlebe

ESRF (Франция)

Д.Ю. Чернышов, А. Снигирев

Delft University of Technology (Голландия)

W.G. Bouwman

Paris-Sud University (Франция)

A. Kasumov, H. Bouchiat



План доклада

1. Введение
2. Массивы одномерных наноструктур
3. Дальнодействующий порядок в пористой структуре анодного оксида алюминия
4. Применение пористых пленок анодного оксида алюминия

Анодирование алюминия

PATENT SPECIFICATION



Application Date: Aug. 2, 1923. No. 19,838/23.

223,994

Complete Specification Accepted: Nov. 3, 1924.

COMPLETE SPECIFICATION.

Improved Process of Protecting Surfaces of Aluminium or Aluminium Alloys.

We, GUY DUNSTAN BENGOUGH, a British subject, and JOHN McARTHUR STUART, a British subject, both of the Royal School of Mines, London, S.W. 7, do hereby declare the nature of this invention and in what manner the same is to be performed, to be particularly described and ascertained in and by the following statement:—

face is now immersed and becomes treated.

The temperature of the bath is kept at 40° C. at least and the bath may be stirred during the treatment. The voltage must be carefully regulated to suit the other conditions; when the latter are those already named the following procedure has been found suitable:—

50

Анодирование алюминия

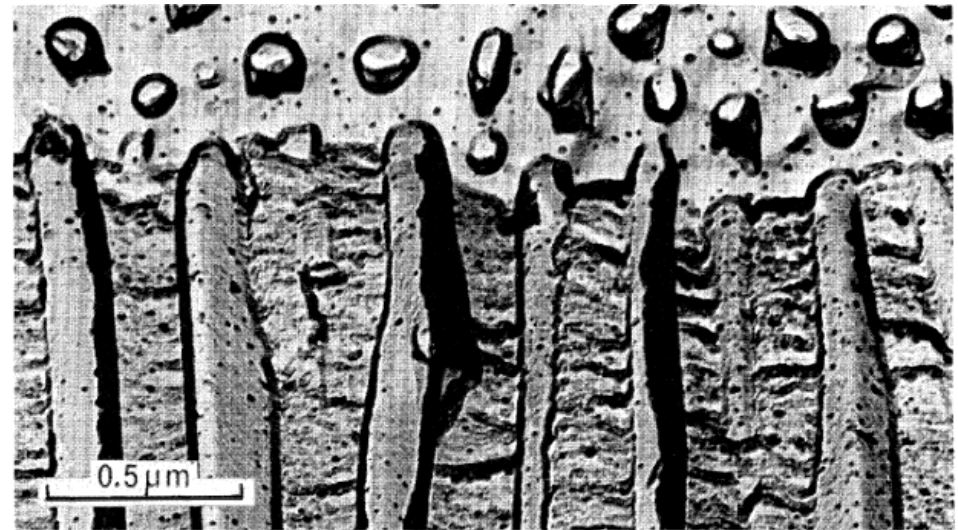
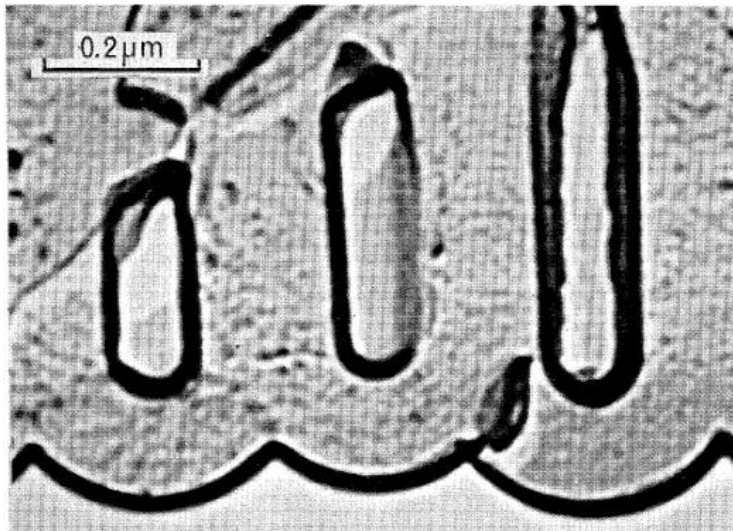
Proc. Roy. Soc. Lond. A. **317**, 511–543 (1970)

Printed in Great Britain

The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium

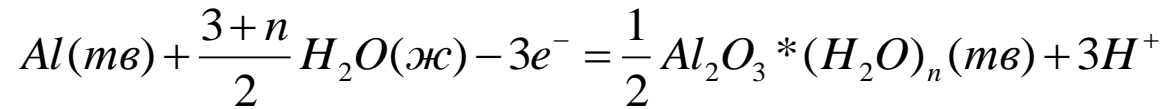
BY J. P. O'SULLIVAN† AND G. C. WOOD

*Corrosion Science Division, Department of Chemical Engineering,
University of Manchester Institute of Science and Technology, P.O. Box 88,
Sackville Street, Manchester M 60 1QD*

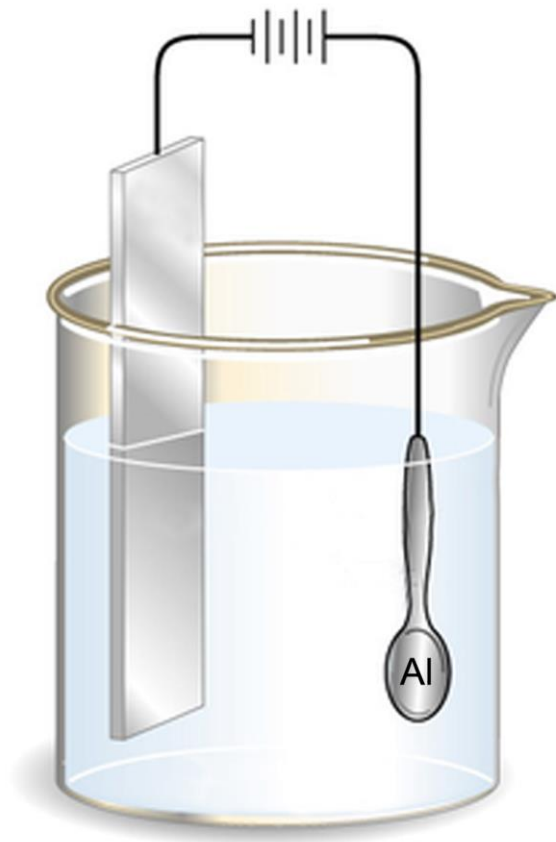


Анодирование алюминия

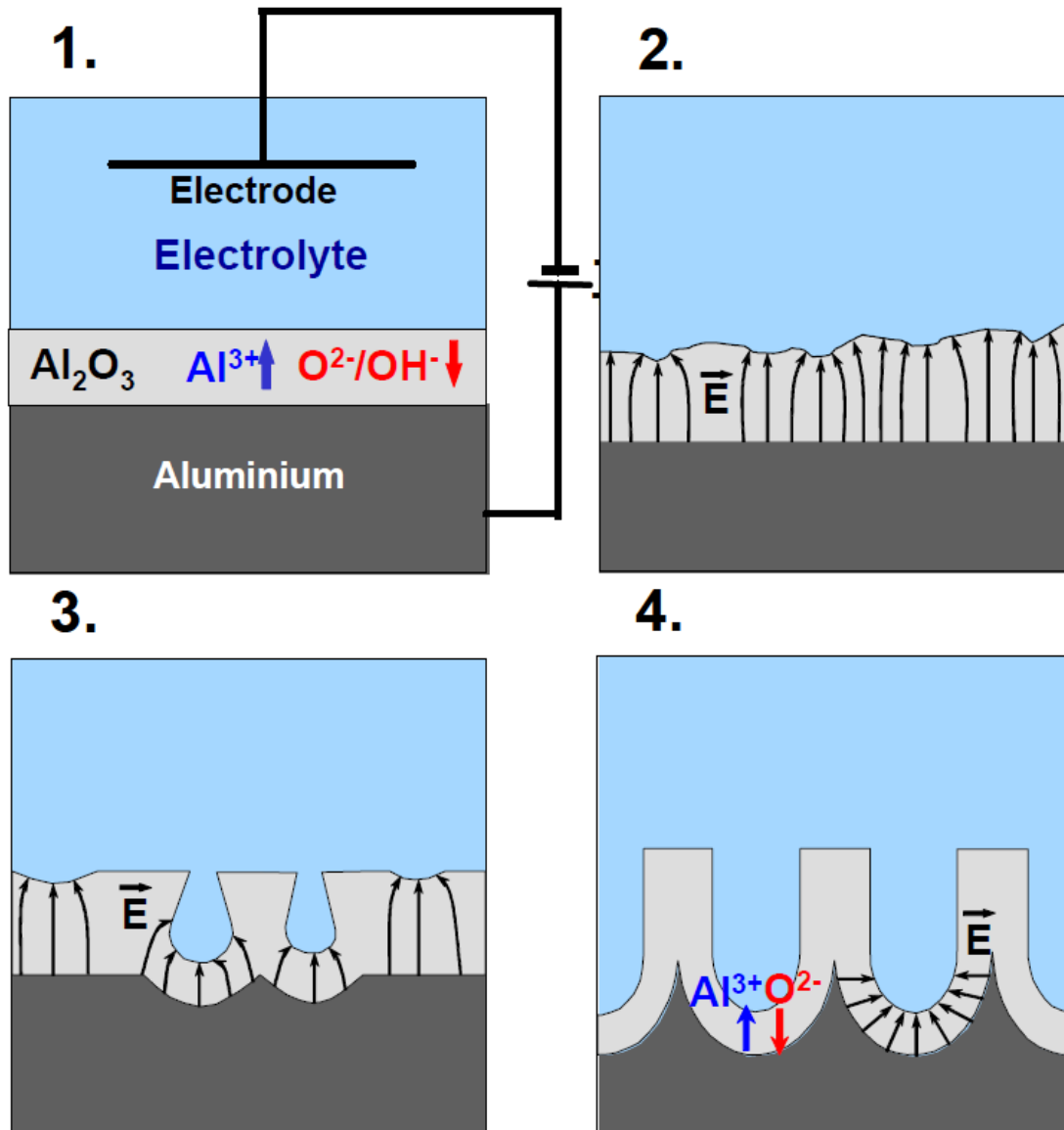
На аноде:



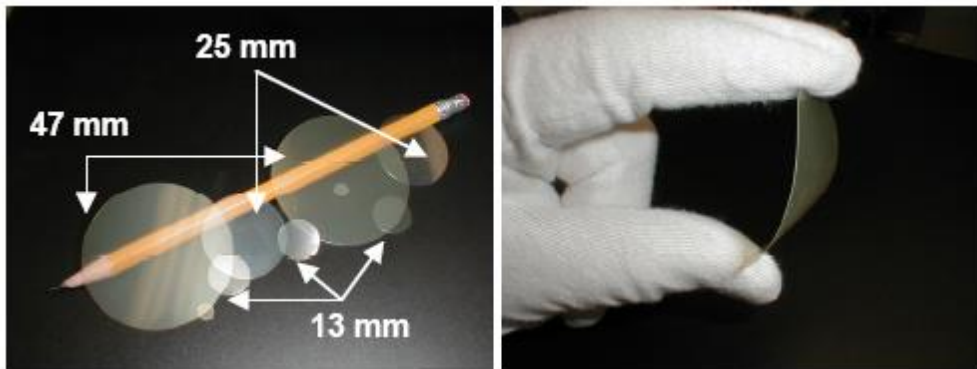
- *увеличение коррозионной устойчивости*
- *улучшение износостойкости*
- *увеличение адгезии (клеи, краски)*
- *декорирование*
- *создание диэлектрического покрытия (конденсаторы)*



Образование пористой структуры



Плёнки пористого оксида алюминия



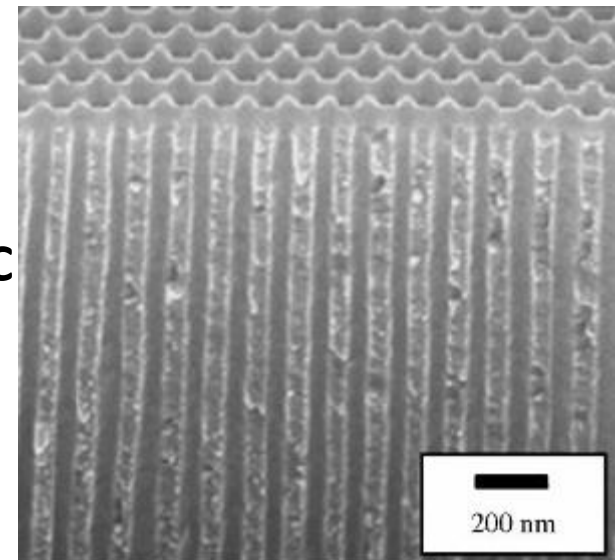
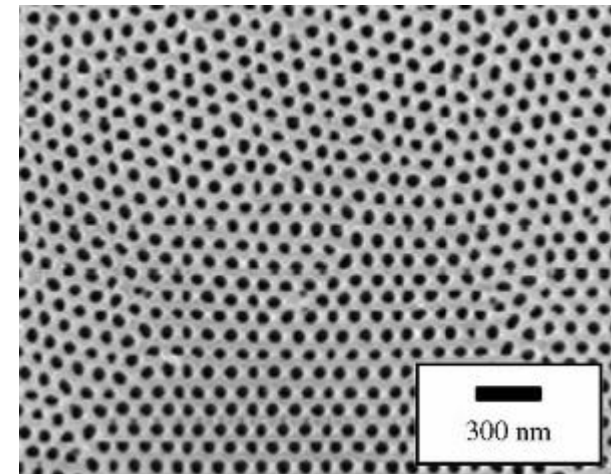
www.synkera.com

Уникальные свойства:

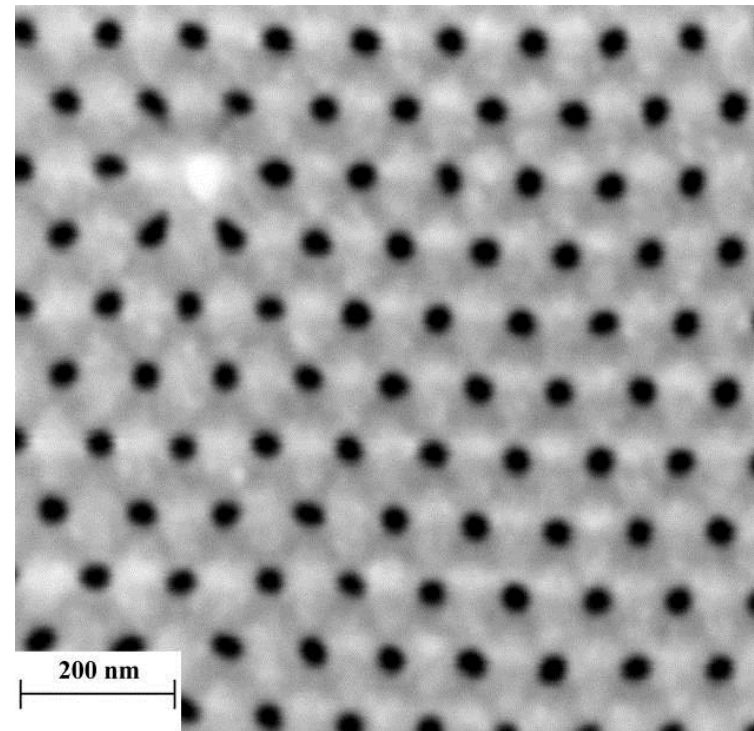
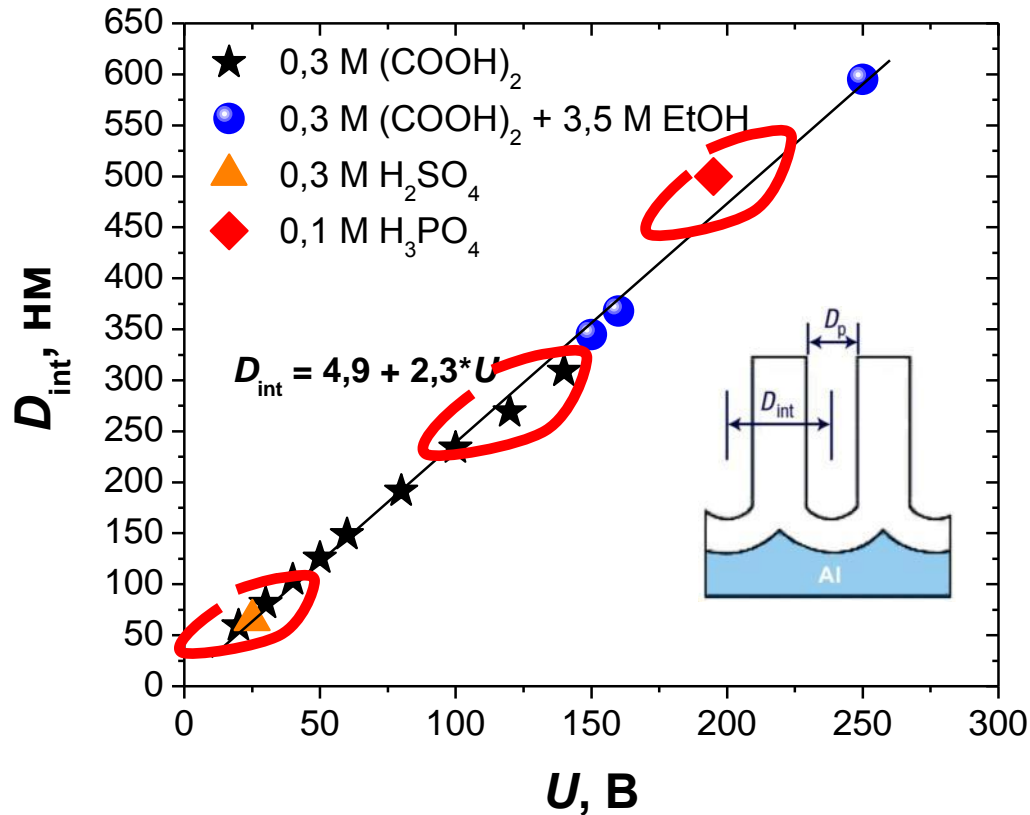
- Диаметр пор: 3 – 300 нм
- Расстояние между порами: 5 – 500 нм
- Толщина мембран: до 300 мкм
- Малая извилистость пор: $<2^\circ$
- Высокая термическая стабильность: до 1200 °С

Практическое применение:

- неорганические мембраны
- носитель для катализаторов
- матрицы для получения 1D наноструктур

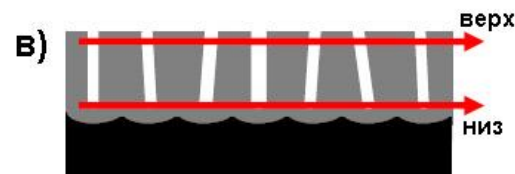
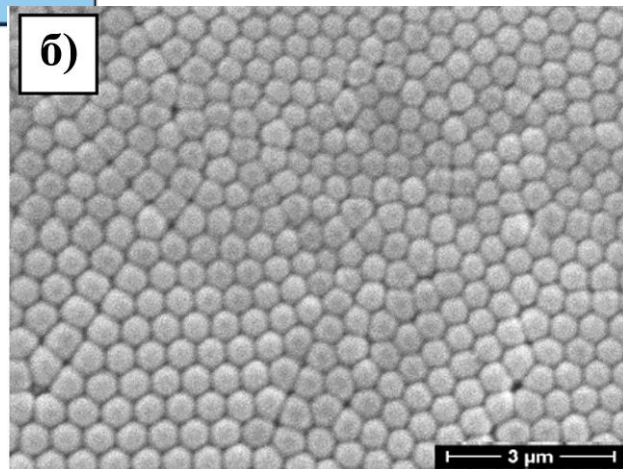
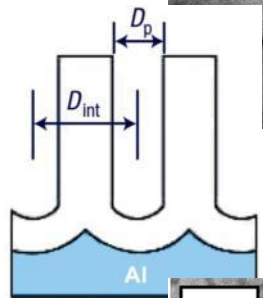
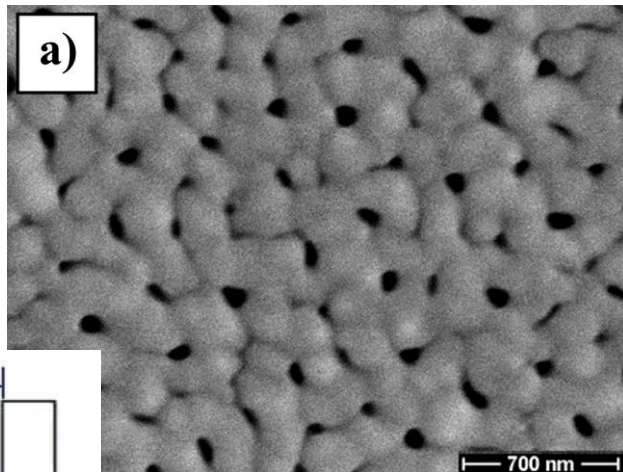


Влияние условий анодирования



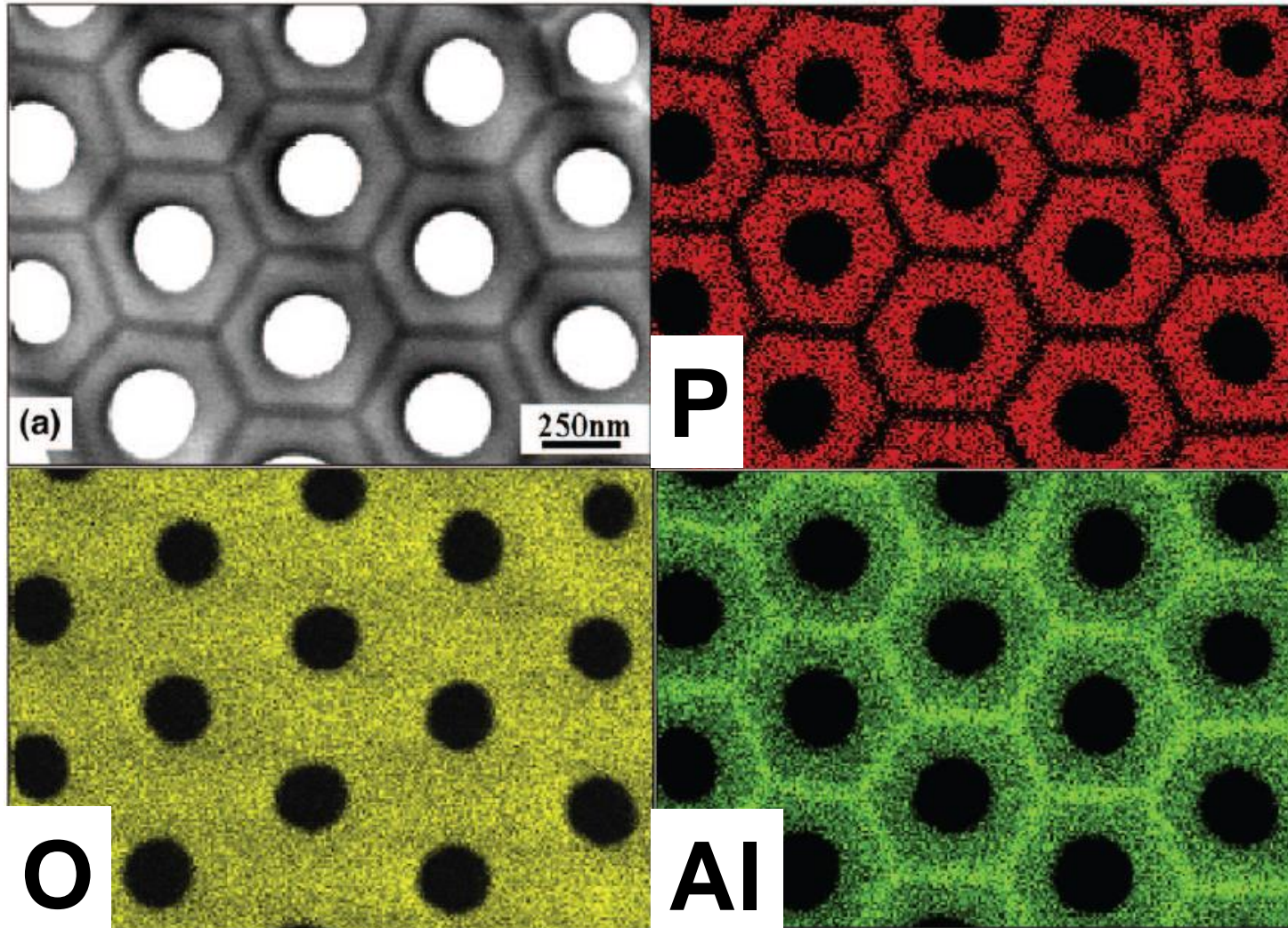
- 1) Параметры пористой структуры можно варьировать в широких диапазонах
- 2) При определенных условиях образуется упорядоченная пористая структура

Двухстадийное анодирование



Элементный состав

8 wt. % H_3PO_4 , 185 В



Элементный состав

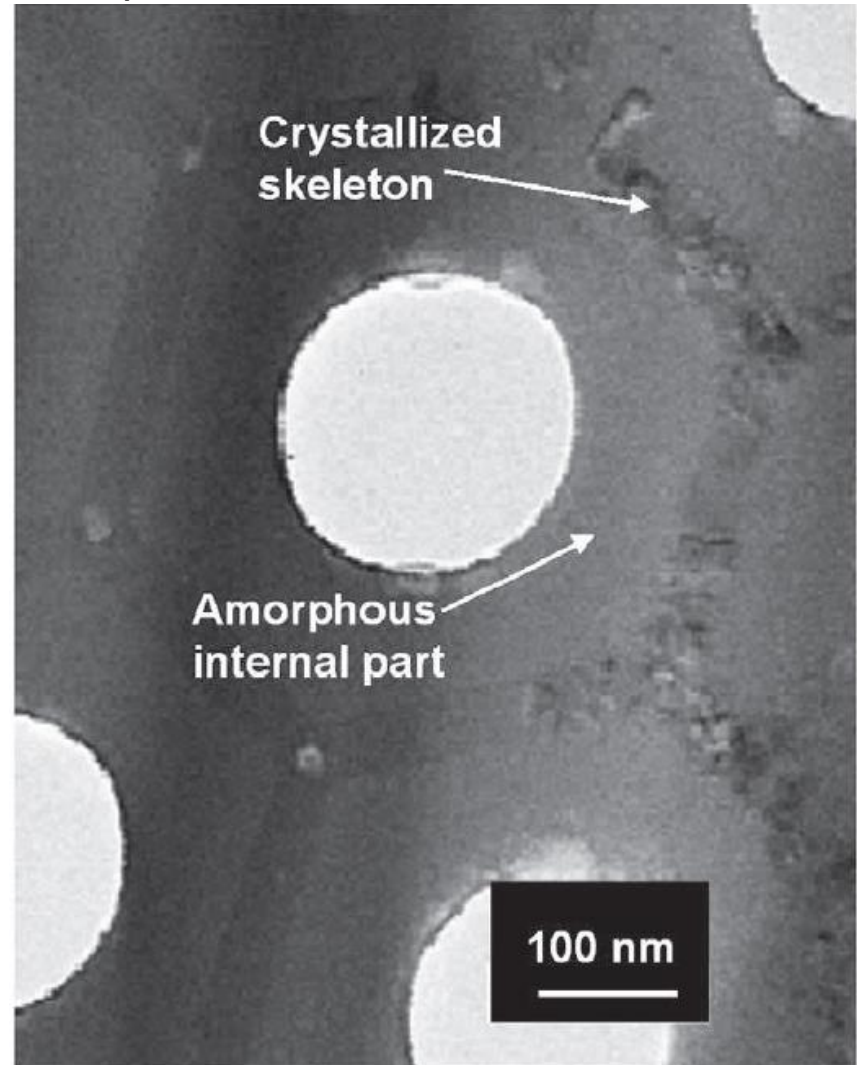
8 wt. % H_3PO_4 , 185 В

Каркас:

Al_2O_3 , $x_1\text{H}_2\text{O}$

Внешний оксидный слой:

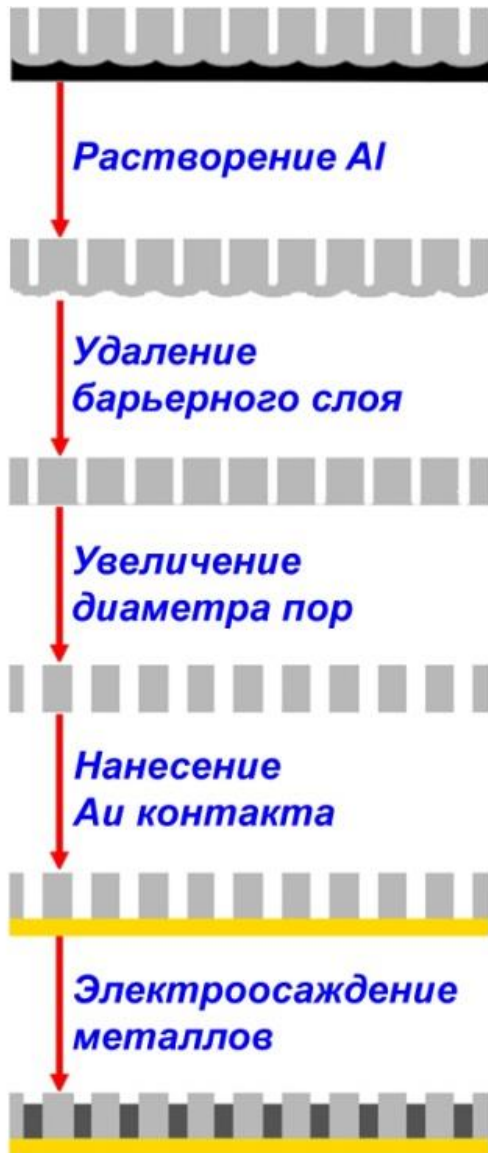
Al_2O_3 , 0.24AlPO_4 , $x_2\text{H}_2\text{O}$



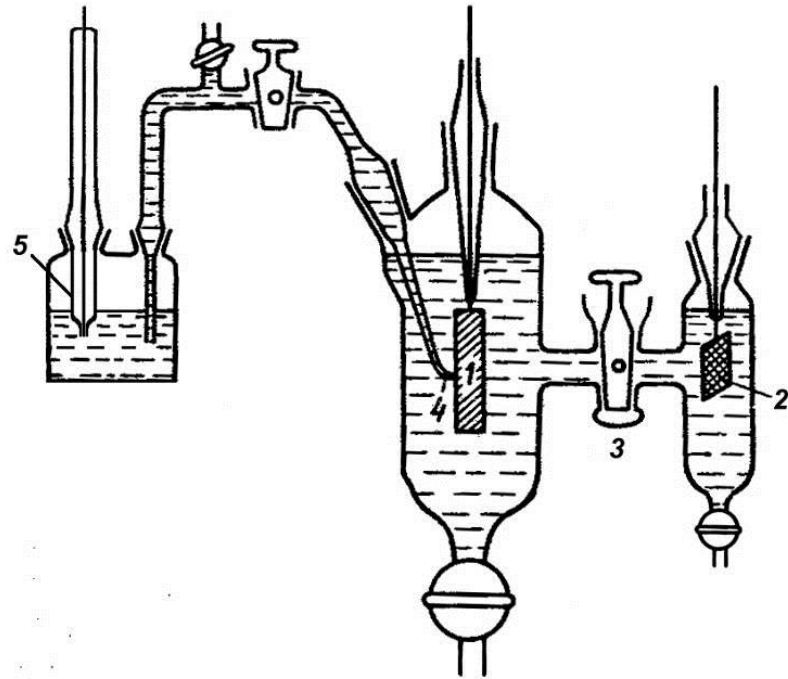
План доклада

1. Введение
2. Массивы одномерных наноструктур
3. Дальнодействующий порядок в пористой структуре анодного оксида алюминия
4. Применение пористых пленок анодного оксида алюминия

Темплатное электроосаждение

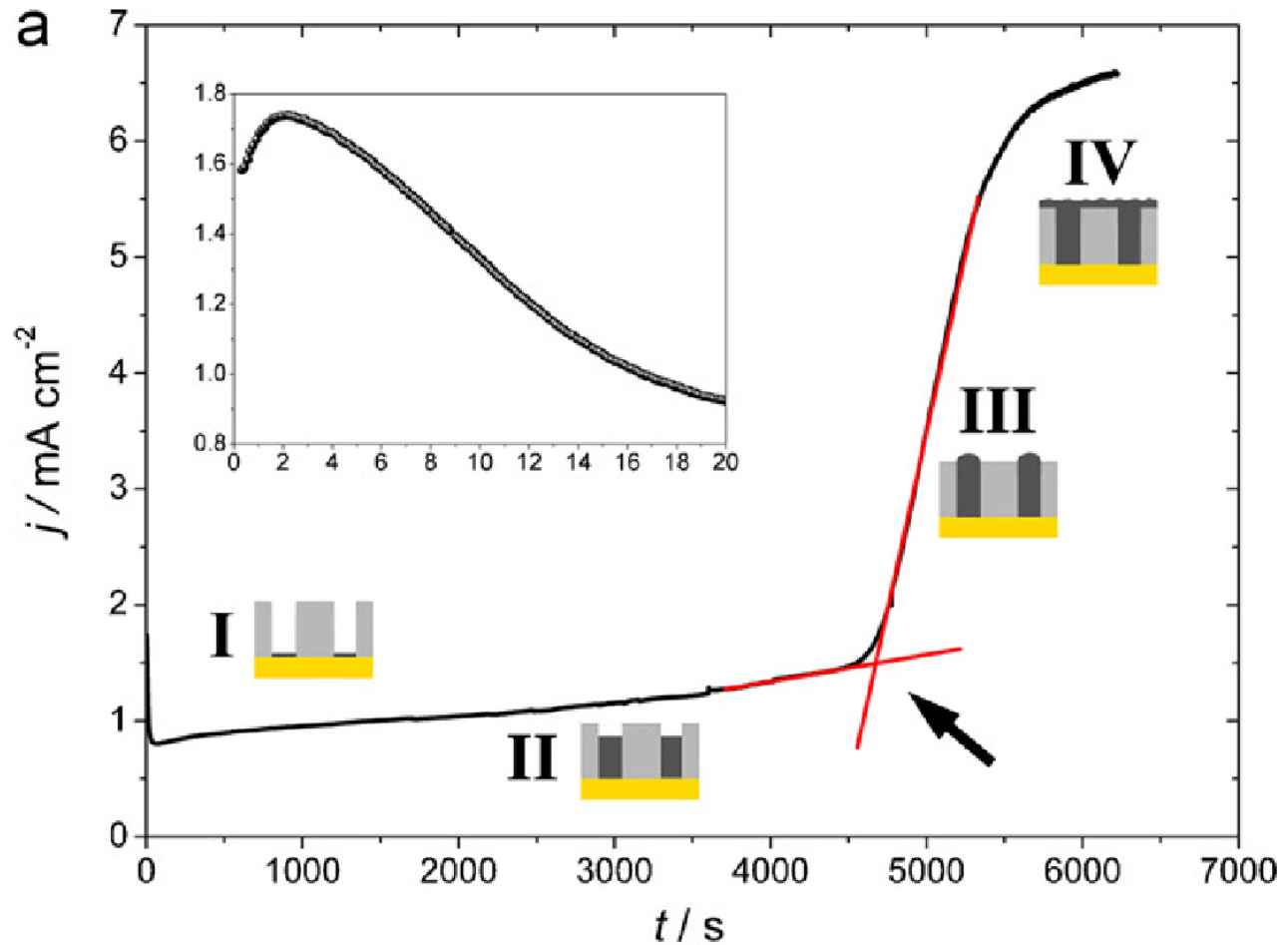
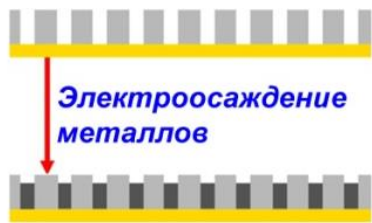


Cr, Co, Ni, Fe_{1-x}Ni_x, Cu, Ni/Cu, Zn, Rh, Pd, Ag, Cd, CdS, Pt, Pt-Ru, Pb, Bi,



Предпочтительно использование 3-х электродной конфигурации и потенциостатических режимов осаждения

Темплатное электроосаждение



Зависимость $j(t)$ характеризует кинетику заполнения
Теоретические модели находятся в стадии разработки

S. Valizadeh, J.M. George, P. Leisner, L. Hultman // Electrochimica Acta 47 (2001) 865

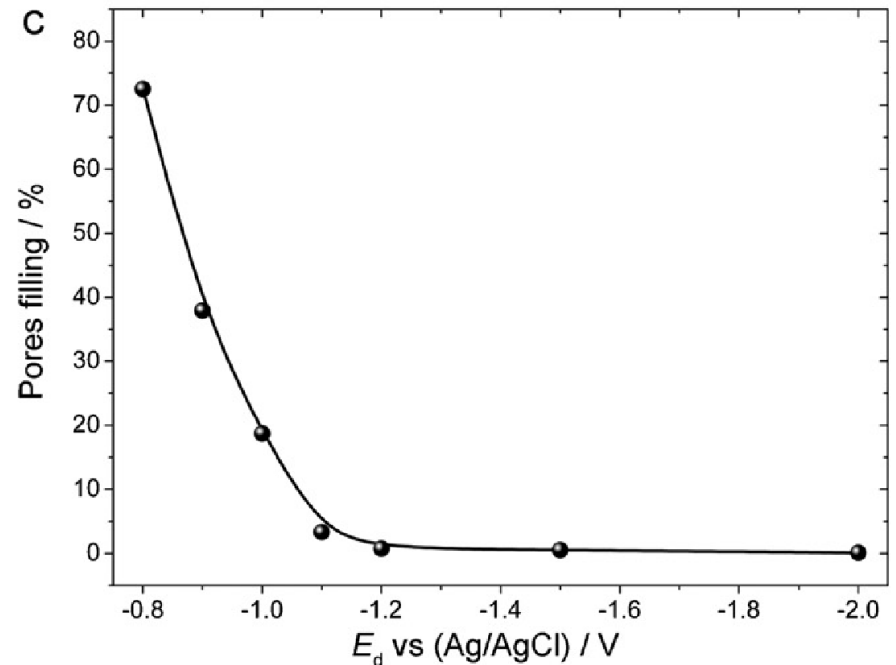
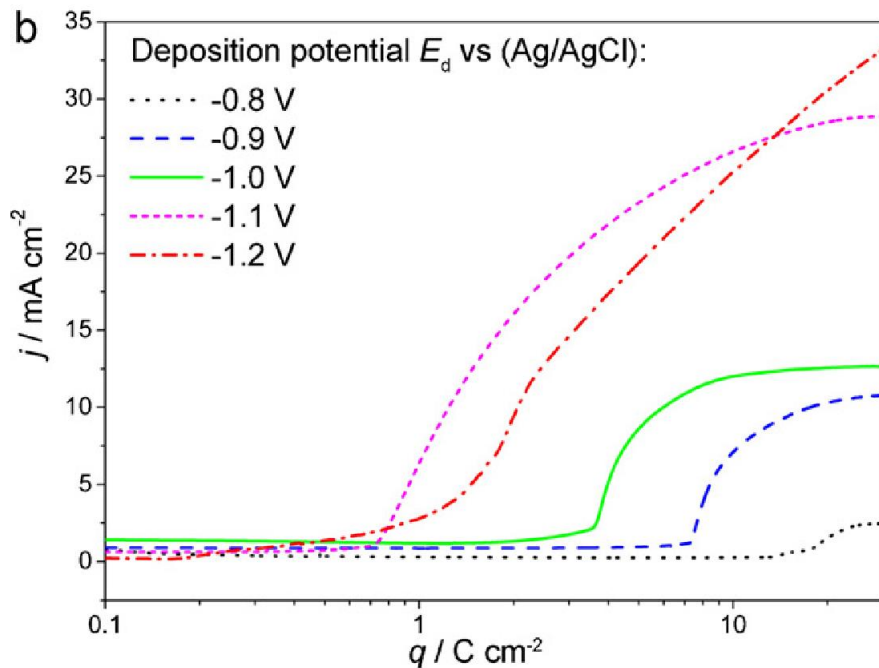
A. Ghahremaninezhada, A. Dolati // ECS Transactions 28 (2010) 13

D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov // Electrochimica Acta 96 (2013) 1

S. Blanco, R. Vargas, J. Mostany, C. Borrás, B.R. Scharifker // J. Electrochemical Society, 161 (2014) E3341

Темплатное электроосаждение (влияние потенциала осаждения)

Матрица Al_2O_3 , $D_p = 50$ нм, $D_{int} = 104$ нм
Электрокристаллизация Ni: 0,6 M $NiSO_4$, 0,1 M $NiCl_2$, 0,6 M H_3BO_3



E_d влияет на полноту (равномерность) заполнения матрицы
 Q пропорционален количеству осажденного металла

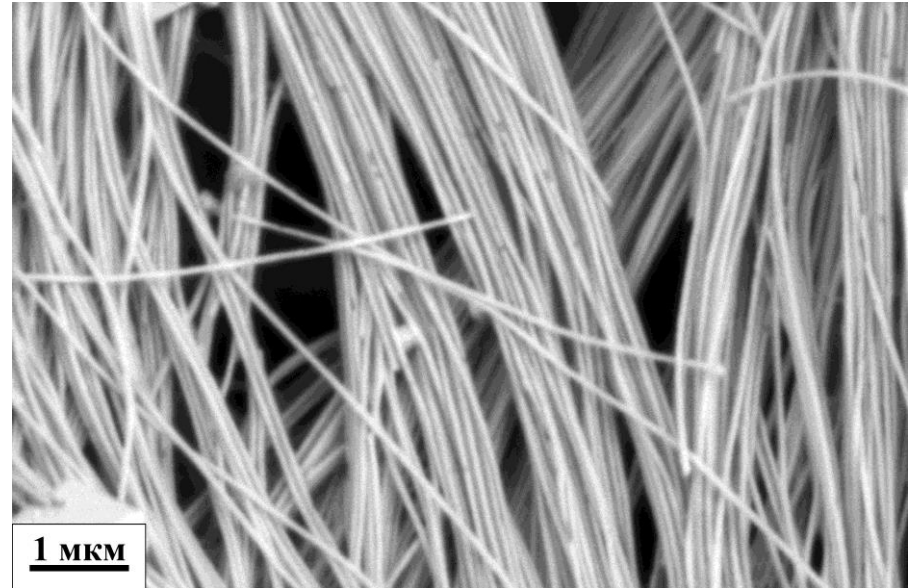
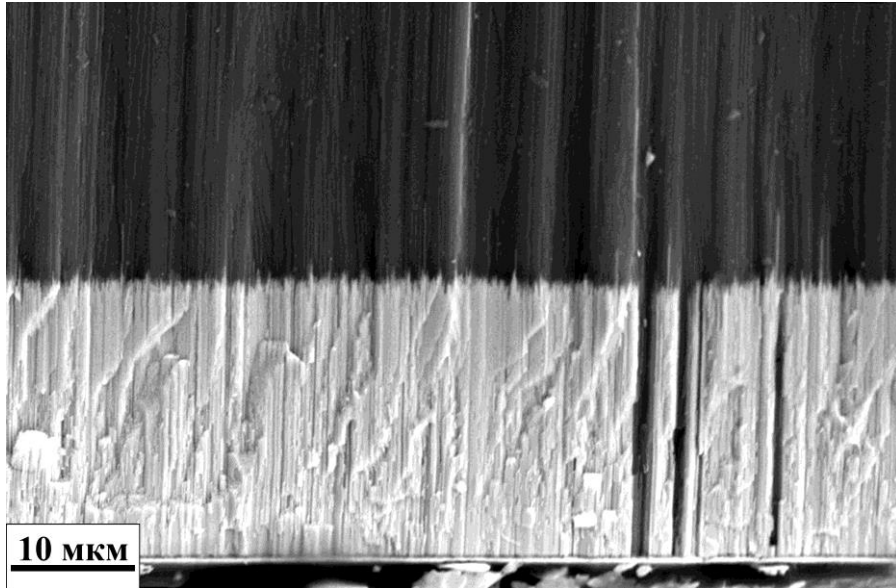
Электрокристаллизация металлов

$0,01M Na_2PtCl_6, 0,02M HCl$

$E_d(Pt) = 0,1 В$ отн. $Ag/AgCl$

$0,3M CoSO_4 + 0,2M H_3BO_3$

$E_d(Co) = -0,9 В$ отн. $Ag/AgCl$

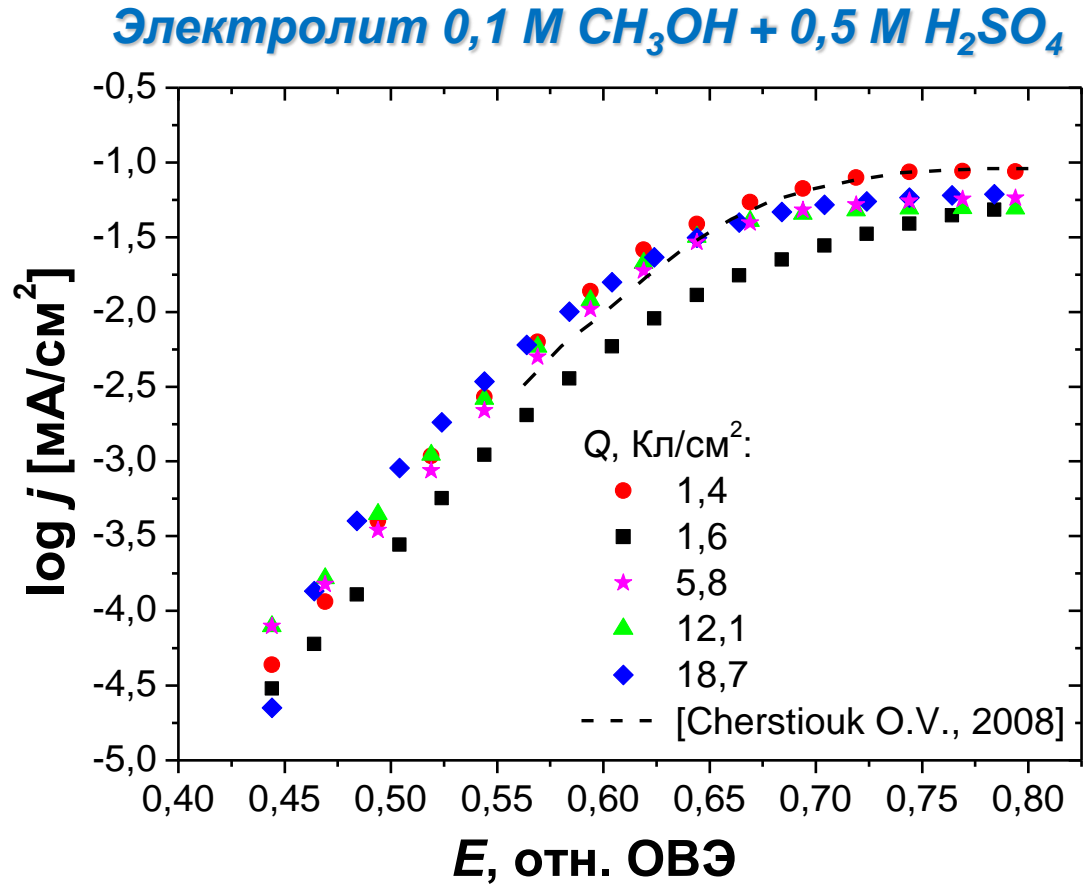
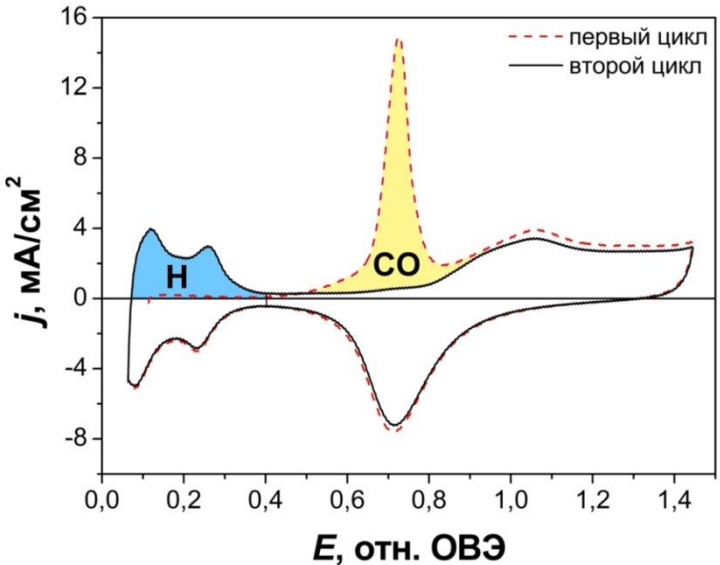
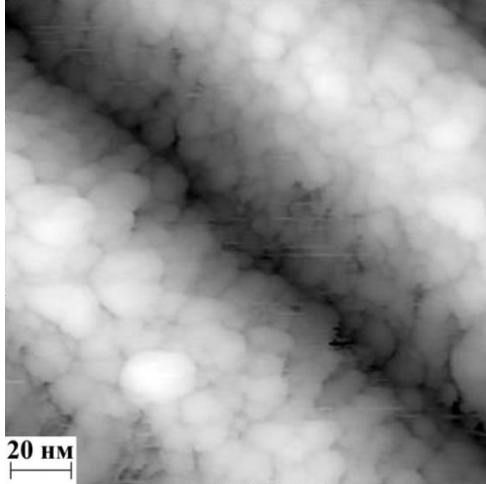


$$L \sim Q$$

$$D \approx D_p$$

Выбор оптимального E_d позволяет получать нитевидные наноструктуры одинаковой длины и диаметра

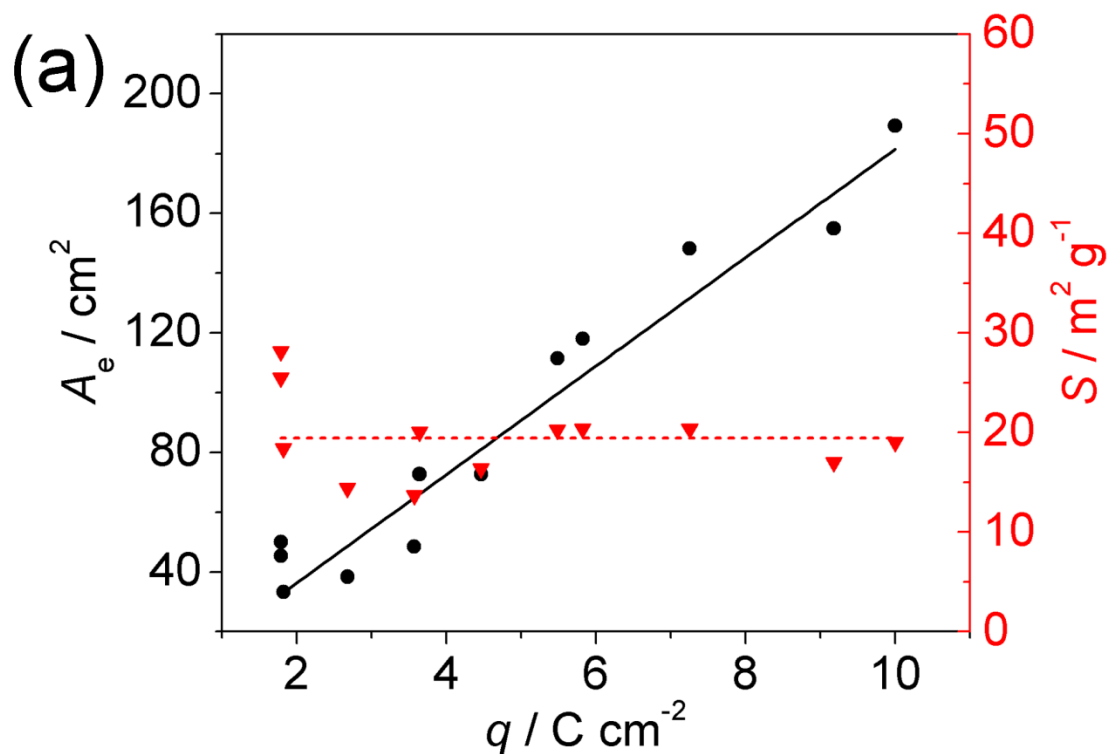
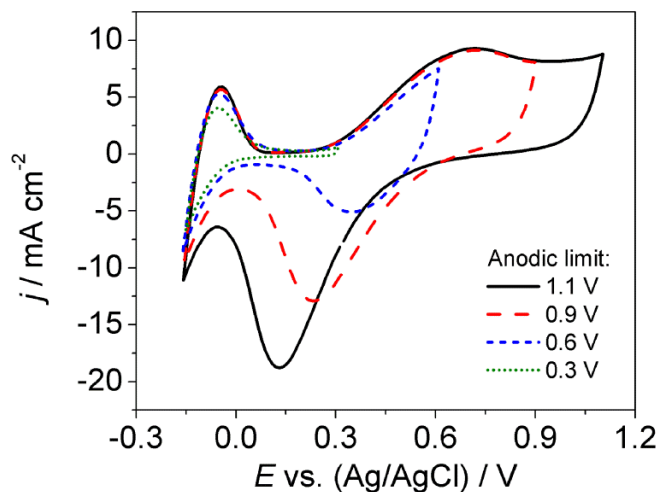
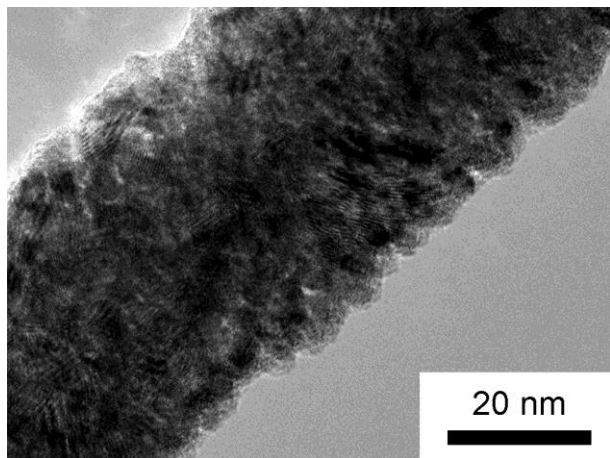
Нанонити Pt (электроокисление метанола)



Нанонити Rh (электровосстановление нитратов)

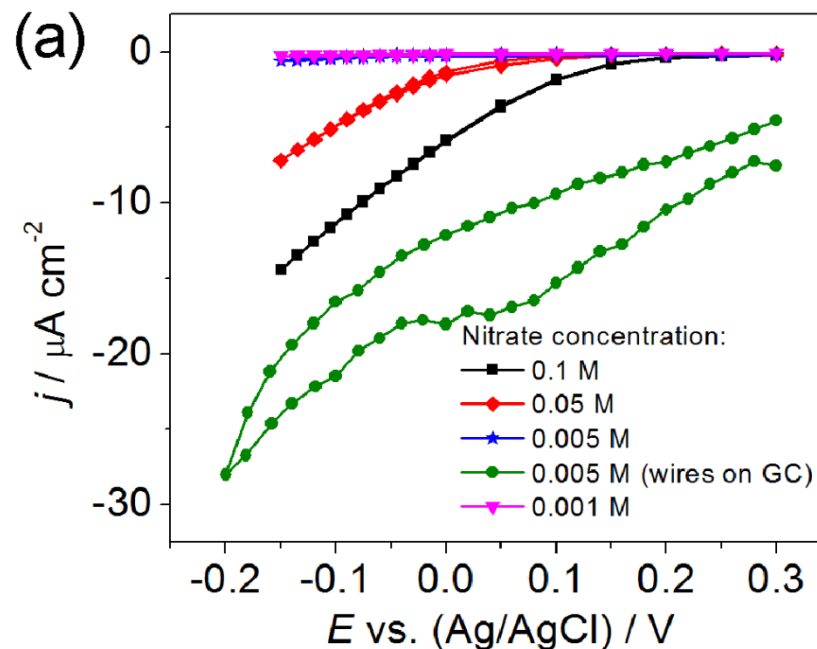
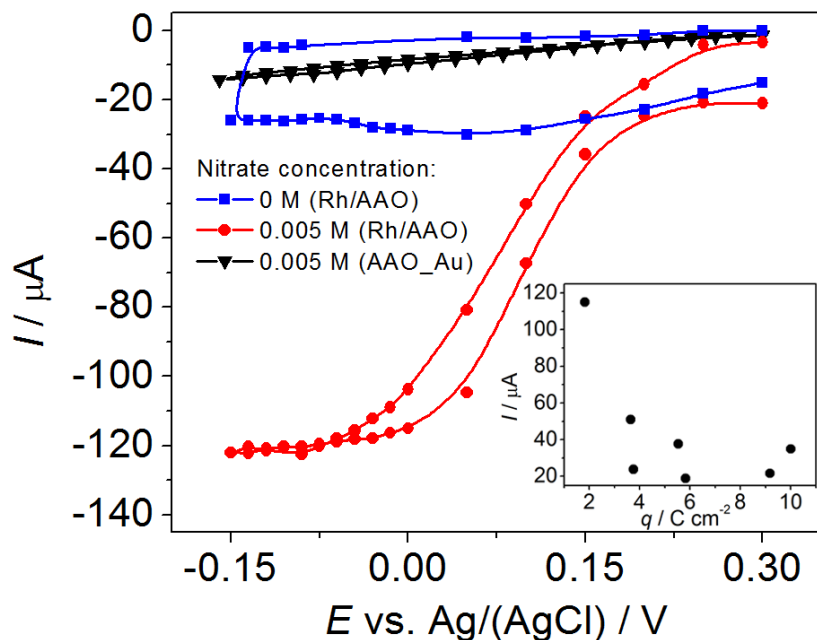
Электрокристаллизация: 0,01 M Na_3RhCl_6 + 0,5 M NaCl

Амтестация: 0,5 M H_2SO_4



Нанонити Rh (электровосстановление нитратов)

Электролит: 0,5 M H₂SO₄ + x M NaNO₃

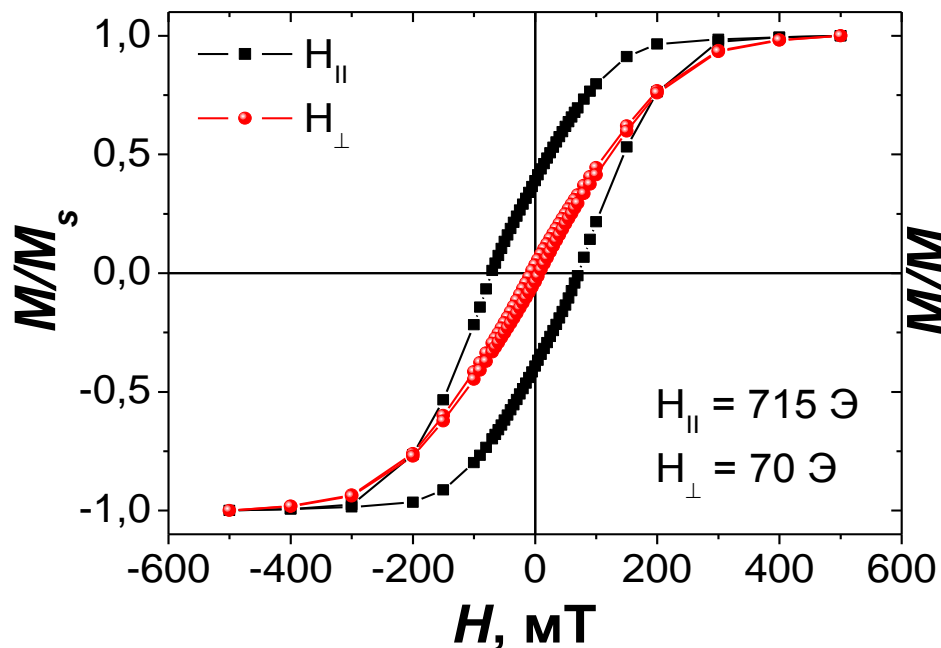


Матрица не мешает при адсорбции/десорбции монослоёв
Матрица экранирует нанонити при необходимости подвода реагента

Магнитные нанонити

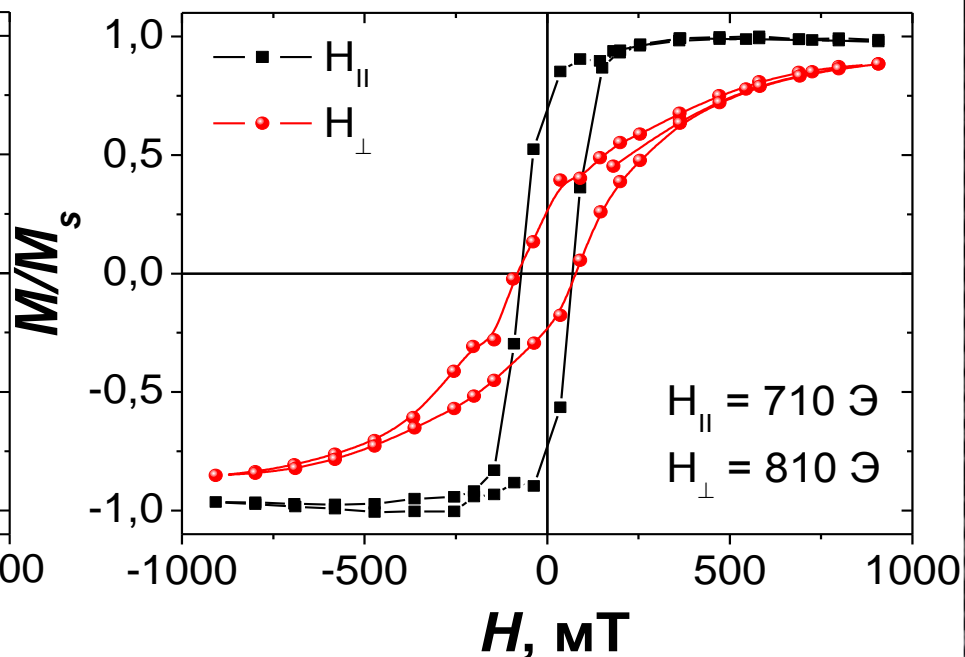
$Ni_Al_2O_3$ ($D_{Ni} = 50$ нм, $L_{Ni} = 18$ мкм)

Ni (куб.) $a = 3,5224(2)$ Å



$Co_Al_2O_3$ ($D_{Co} = 50$ нм, $L_{Co} = 30$ мкм)

Co (гекс.) $a = 2.5109(4)$ Å, $c = 4,078(1)$ Å



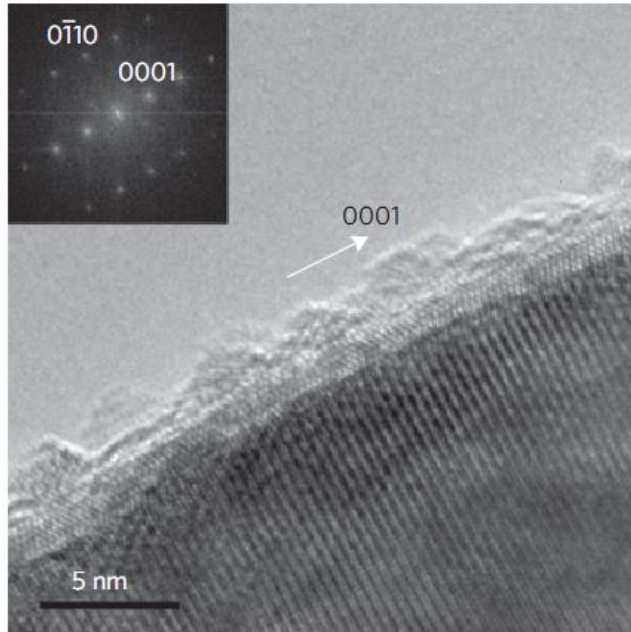
Магнитные свойства нанокompозитов $M_Al_2O_3$ определяются:

1) составом нанонитей

2) форм-фактором наноструктур

3) кристаллографической ориентацией роста единичных нанонитей

Проводимость единичных нанонитей



nature
physics

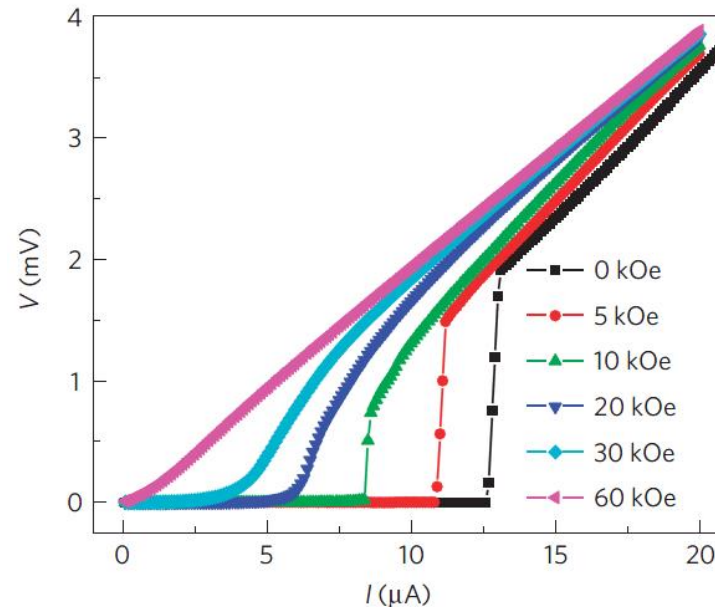
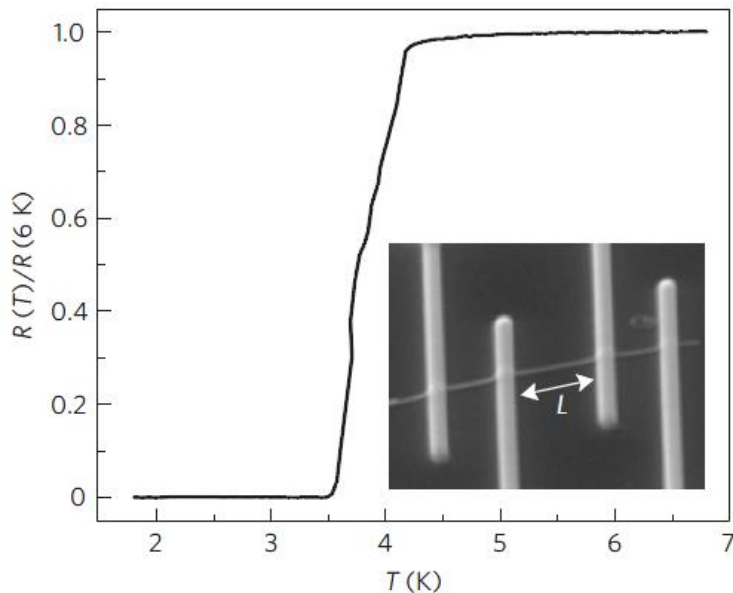
ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 21 MARCH 2010 | DOI: 10.1038/NPHYS1621

Interplay between superconductivity and ferromagnetism in crystalline nanowires

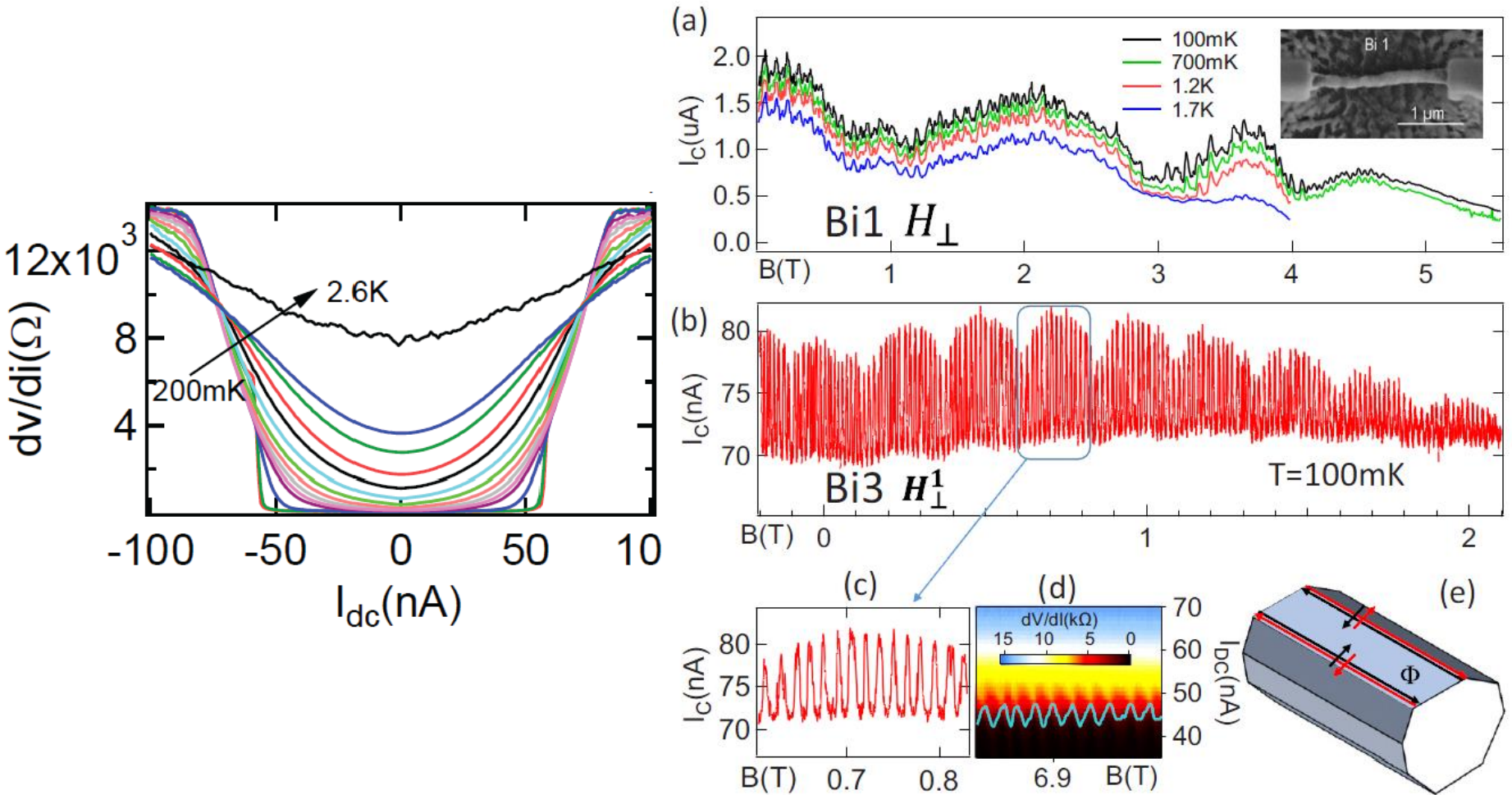
Jian Wang^{1,2*}, Meenakshi Singh^{1,2}, Mingliang Tian^{1,2}, Nitesh Kumar^{1,2†}, Bangzhi Liu³, Chuntai Shi^{1,2‡}, J. K. Jain^{1,2}, Nitin Samarth^{1,2}, T. E. Mallouk^{1,2,4} and M. H. W. Chan^{1,2*}

The interaction between superconductivity and ferromagnetism, which entails incompatible spin order, is one of the problems of fundamental interest in condensed-matter physics. In general, when a ferromagnet is placed in contact with a superconductor, the Cooper pairs from the superconductor are not expected to survive beyond at most a few nanometres into the ferromagnet. Here we present a systematic study of single-crystal ferromagnetic cobalt nanowires sandwiched between superconducting electrodes. Surprisingly, we find that a cobalt wire as long as 600 nm attains zero resistance at low temperatures. For even longer nanowires, the transition to incomplete superconductivity is foreshadowed by a strikingly large and sharp resistance peak near the superconducting transition temperature of the electrodes. Although the origin of the 'critical peak' remains mysterious, our analysis strongly points against charge or spin imbalance as its underlying cause.



Нанонити Вi

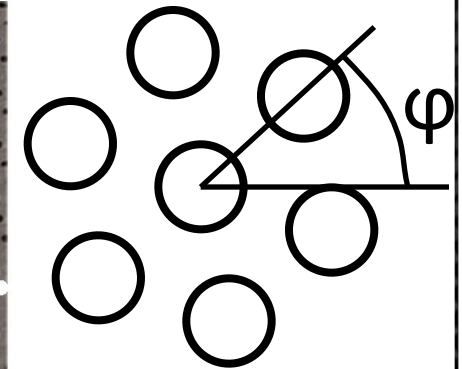
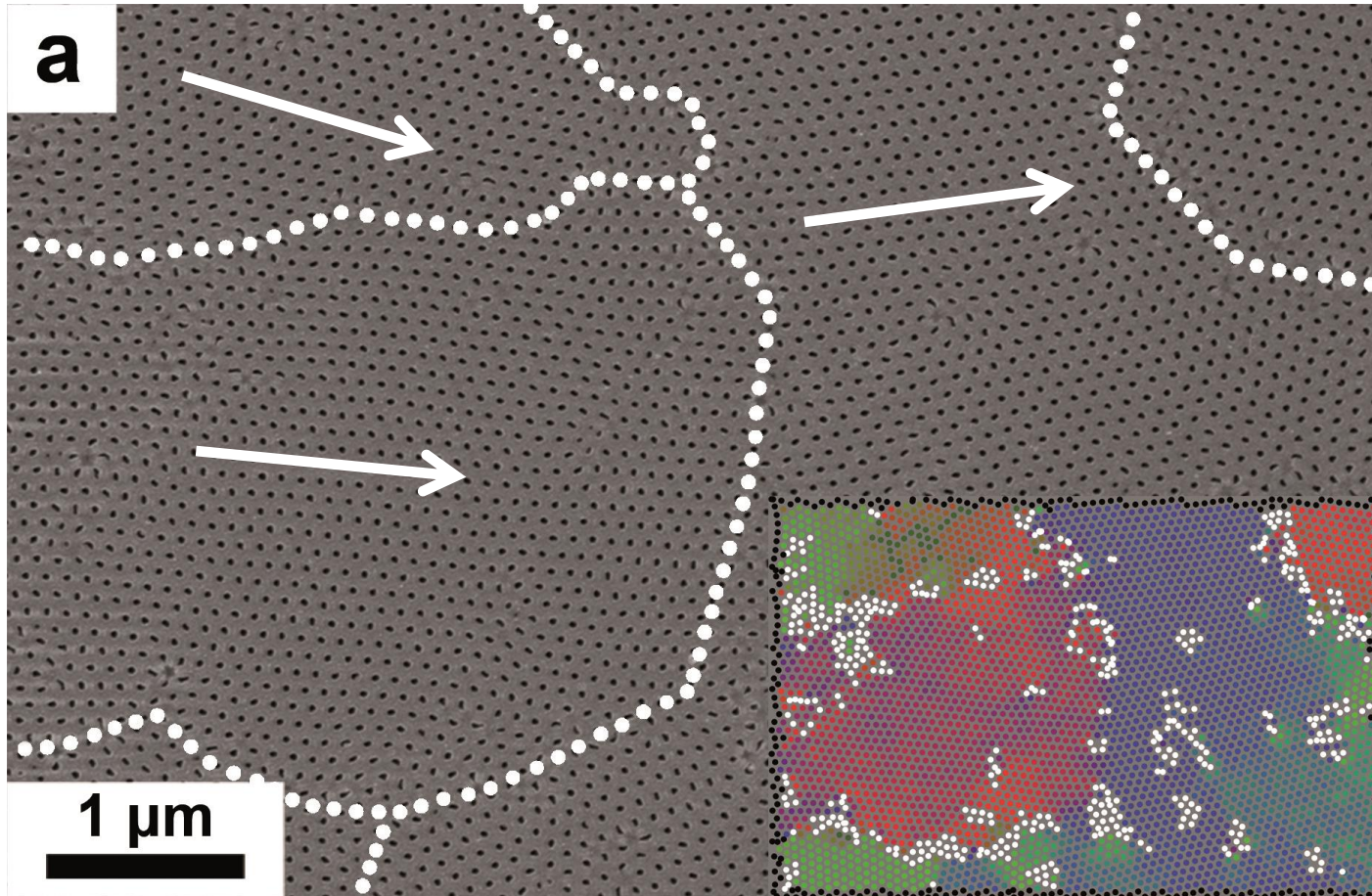
(проводимость единичных нанонитей)



План доклада

1. Введение
2. Массивы одномерных наноструктур
3. Дальнодействующий порядок в пористой структуре анодного оксида алюминия
4. Применение пористых пленок анодного оксида алюминия

Доменная структура (цветовое кодирование)

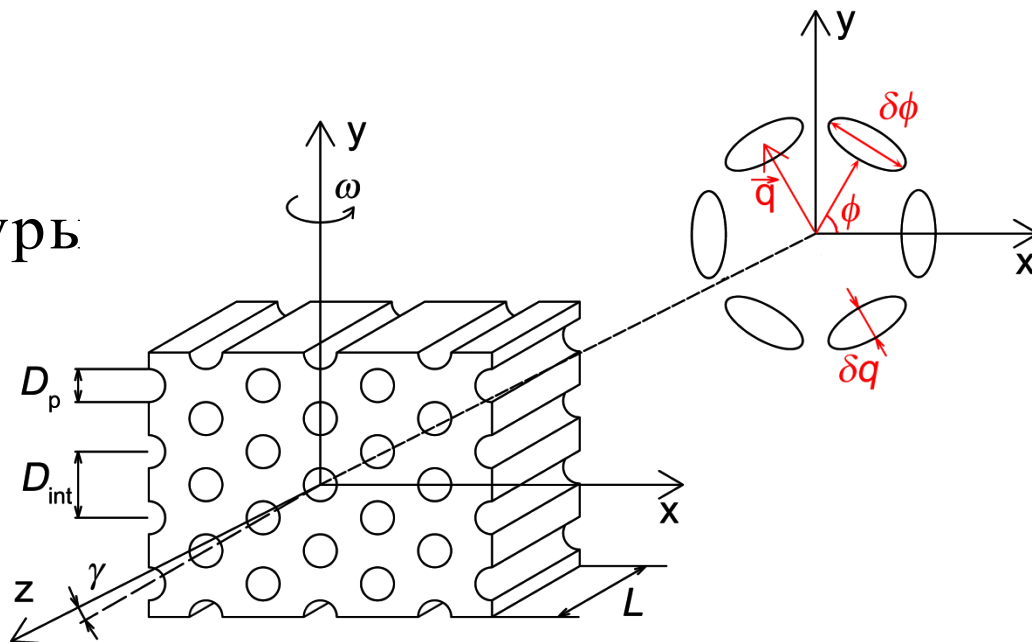
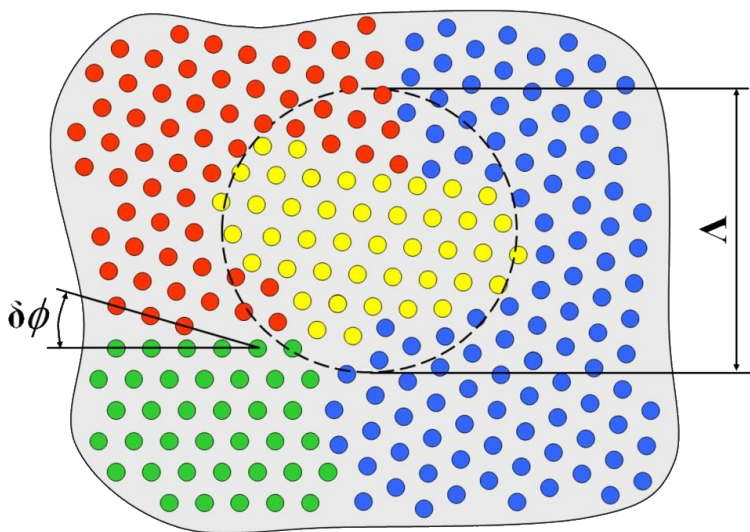


0,3 M $(\text{COOH})_2$, $U = 40$ V

Малоугловая дифракция нейтронов/рентгеновского излучения

Λ – размер домена

$\delta\phi$ – мозаичность структур

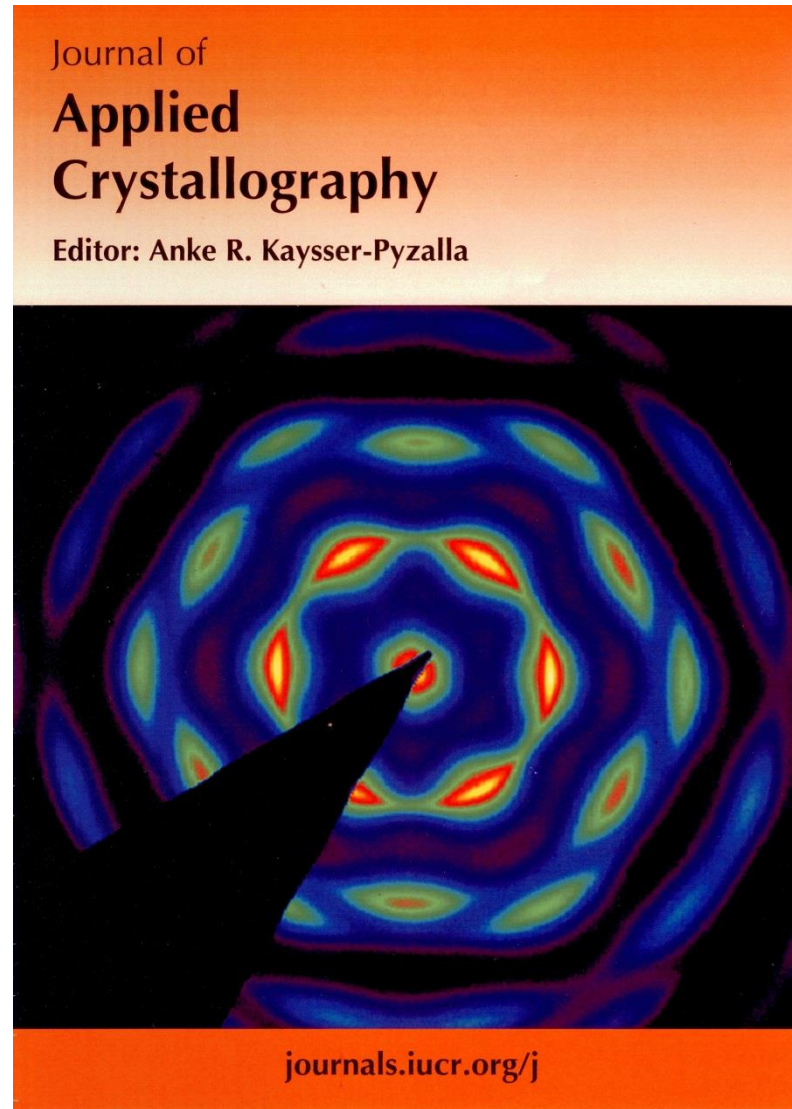


$$2d \sin \theta = n\lambda$$

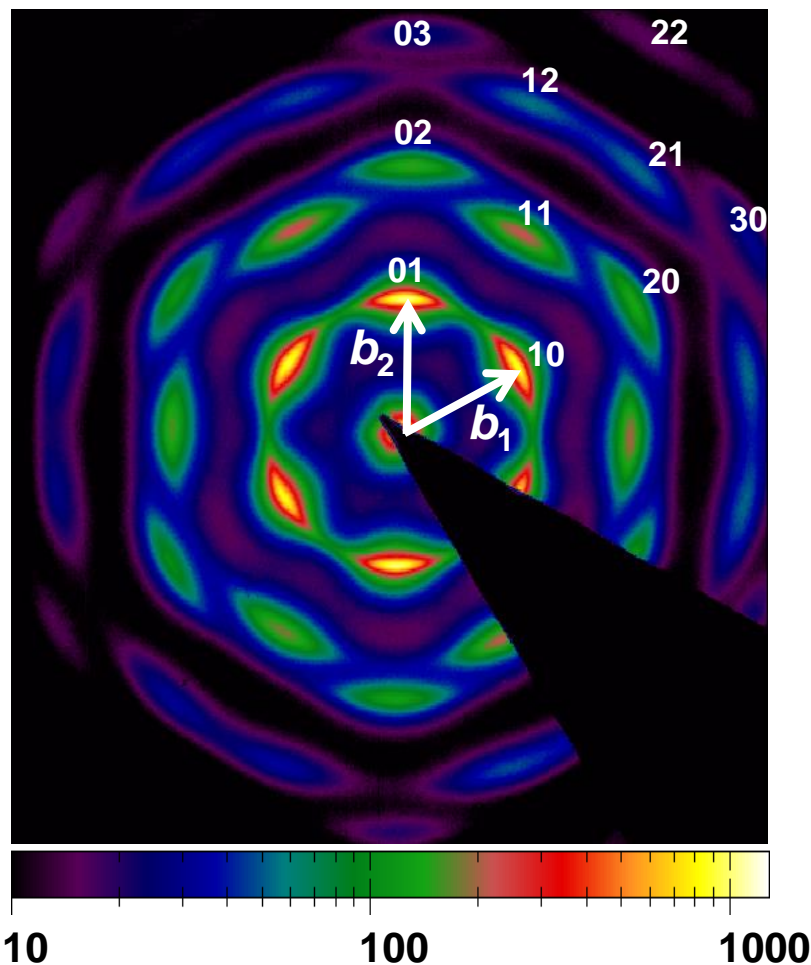
$$\left. \begin{array}{l} d \sim 100 \text{ nm} \\ \lambda \sim 0.1 \text{ nm} \end{array} \right\} \Rightarrow \theta \sim 0.0005$$

**Анализ распределения интенсивности на дифрактограммах
позволяет на количественном уровне характеризовать
упорядоченность пористой плёнки**

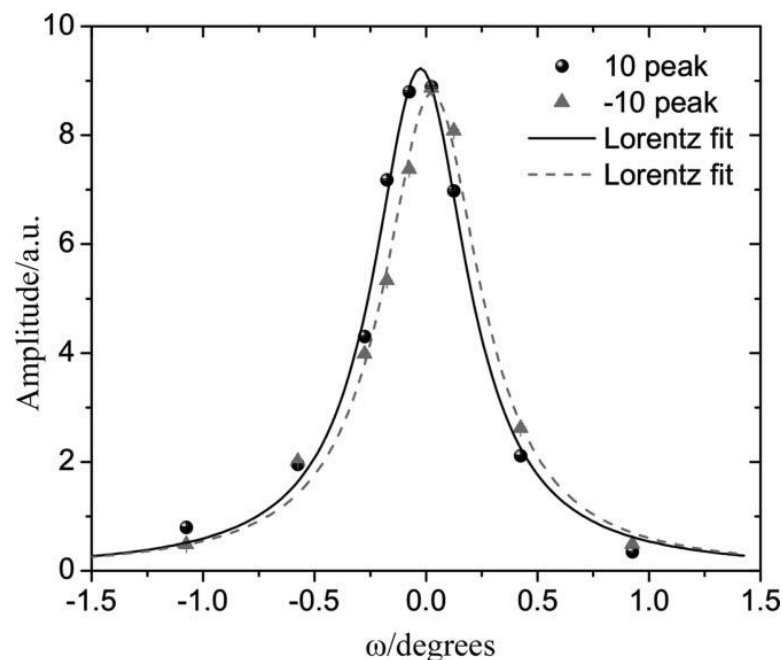
Малоугловая дифракция нейтронов/рентгеновского излучения



Малоугловая дифракция рентгеновского излучения (извилистость пор)



0,3 M (COOH)₂, U = 40 В (t₁=72 ч, t₂=24 ч)



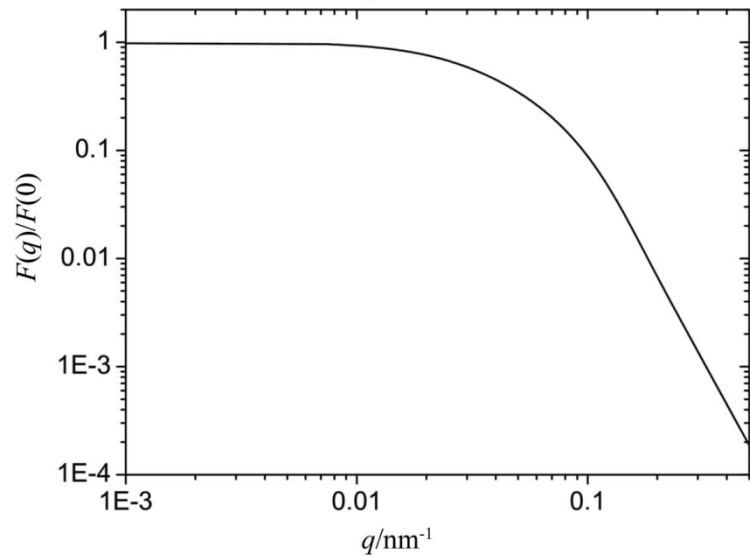
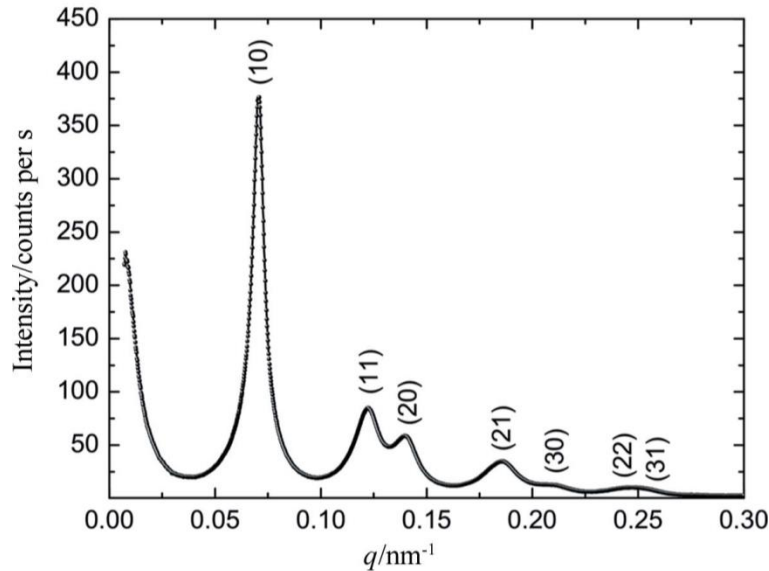
$$L_z = \frac{2\pi}{\delta q_z} = \frac{2\pi}{q_{10} \sin \delta\omega}$$

$$\delta\omega = 0.52^\circ$$

$$L_z = 2\pi/\delta q_z = 10 \mu\text{m}$$

Поры обладают чрезвычайно малой извилистостью

Малоугловая дифракция рентгеновского излучения (позиционный порядок)



$$I(q) \propto F(q)S(q)$$

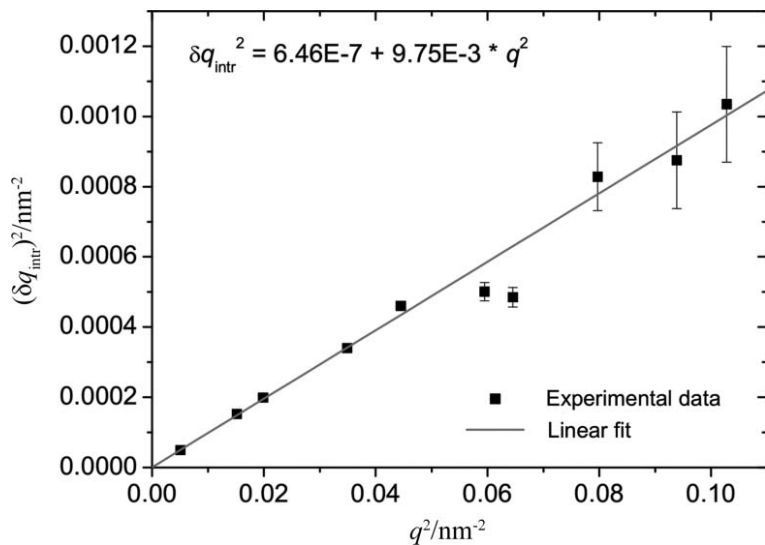
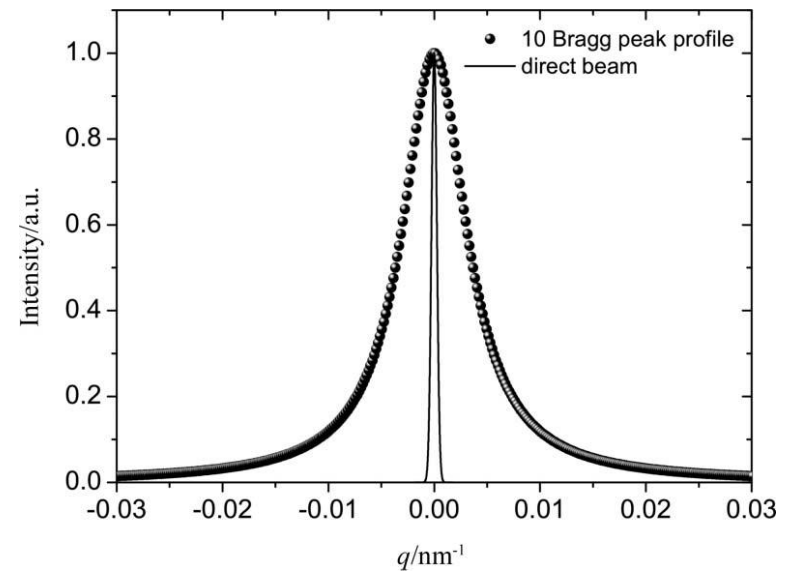
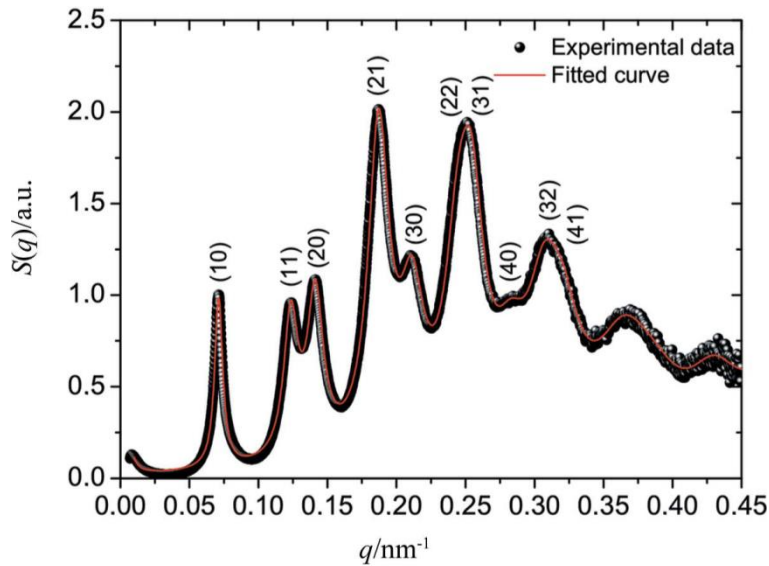
$$F(q) \propto \iint g(\alpha)h(r) \frac{f^2(q, \alpha, r) \sin \alpha}{V_{cyl}} d\alpha dr$$

$$f(q, \alpha, r) = V_{cyl} j_0 \left(\frac{qL_{cyl} \cos \alpha}{2} \right) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)}$$

$$V_{cyl} = \pi r^2 L_{cyl}$$

$$j_0(x) = \sin(x) / x$$

Малоугловая дифракция рентгеновского излучения (позиционный порядок)

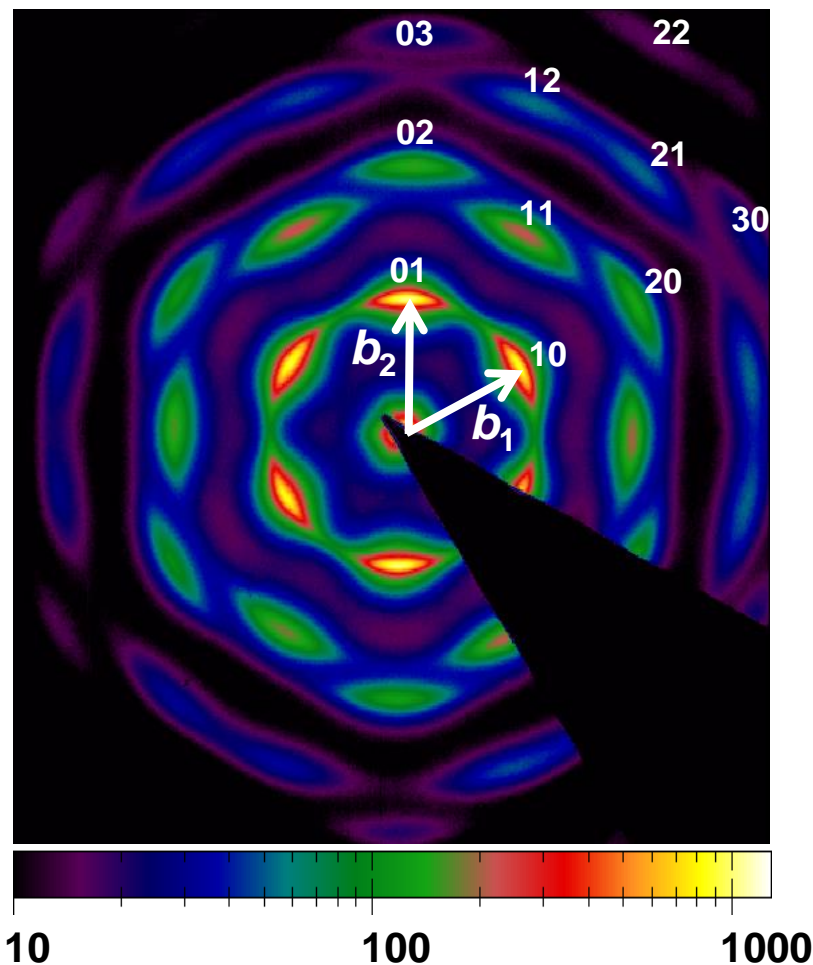


$$(\delta q_{\text{app}})^2 = \Delta^2 + (\delta q_{\text{intr}})^2$$

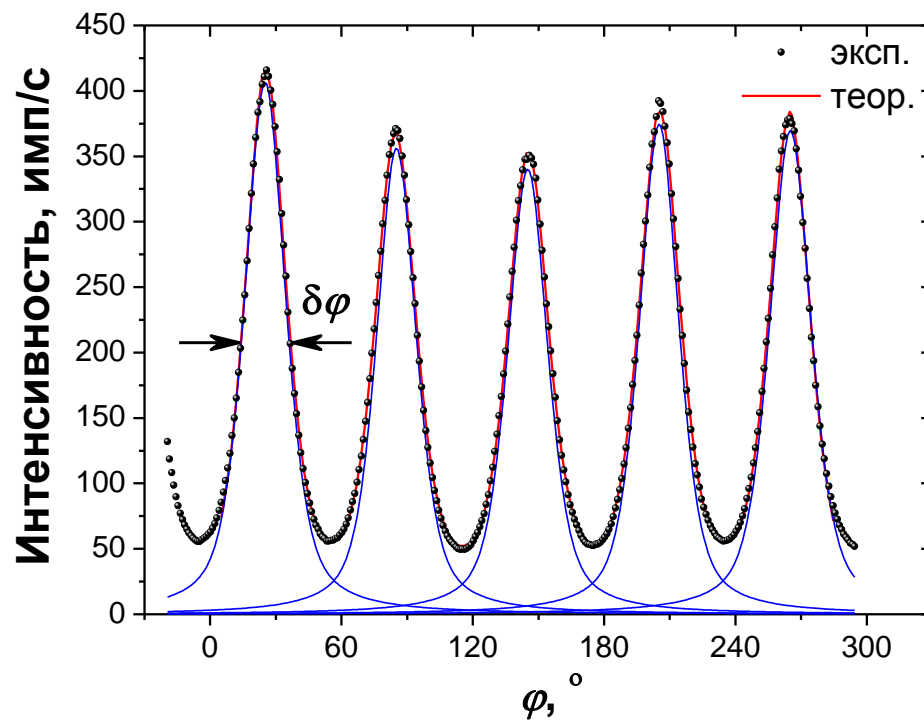
$$\delta q_{hk}^2 = \delta q_0^2 + (k\varepsilon q)^2$$

$$\Lambda = 2\pi V/\delta q_0 = 8 \text{ мкм}$$

Малоугловая дифракция рентгеновского излучения (ориентационный порядок)



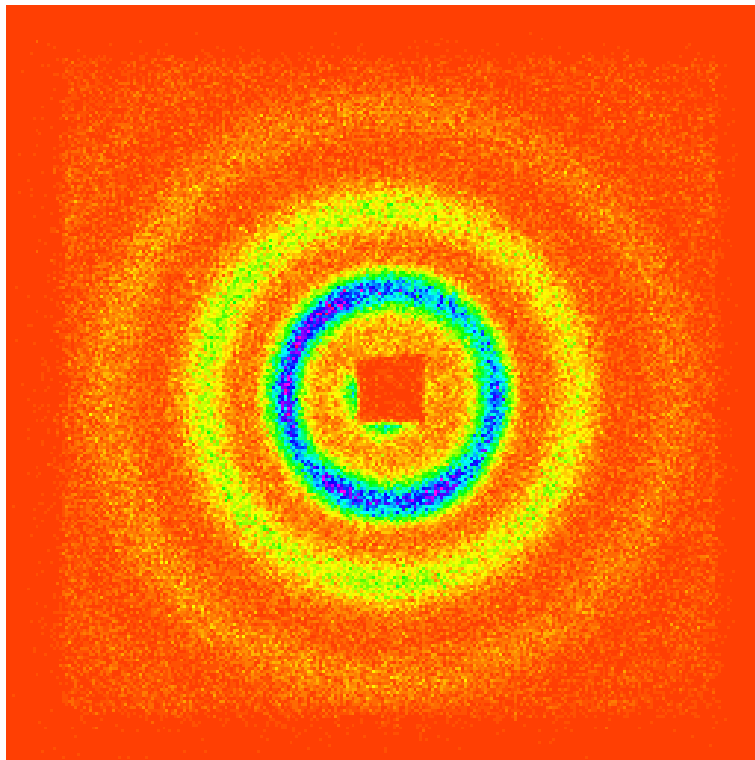
$0,3 M (COOH)_2, U = 40 B (t_1=72 \text{ ч}, t_2=24 \text{ ч})$



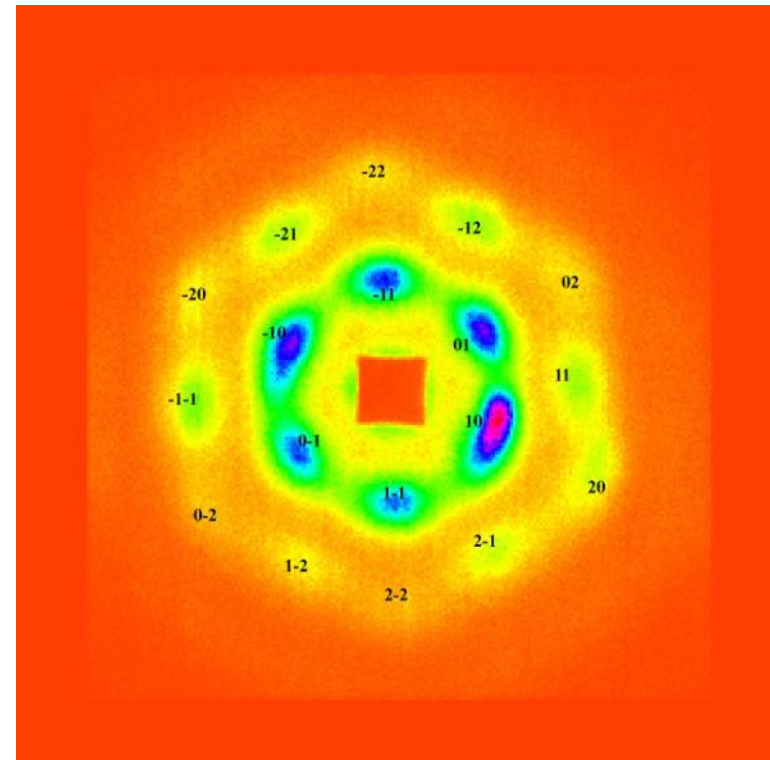
Ориентационный порядок распространяется на макроскопические расстояния

Малоугловая дифракция нейтронов (ориентационный порядок)

*Мелкокристаллический
Al (99,999%)*



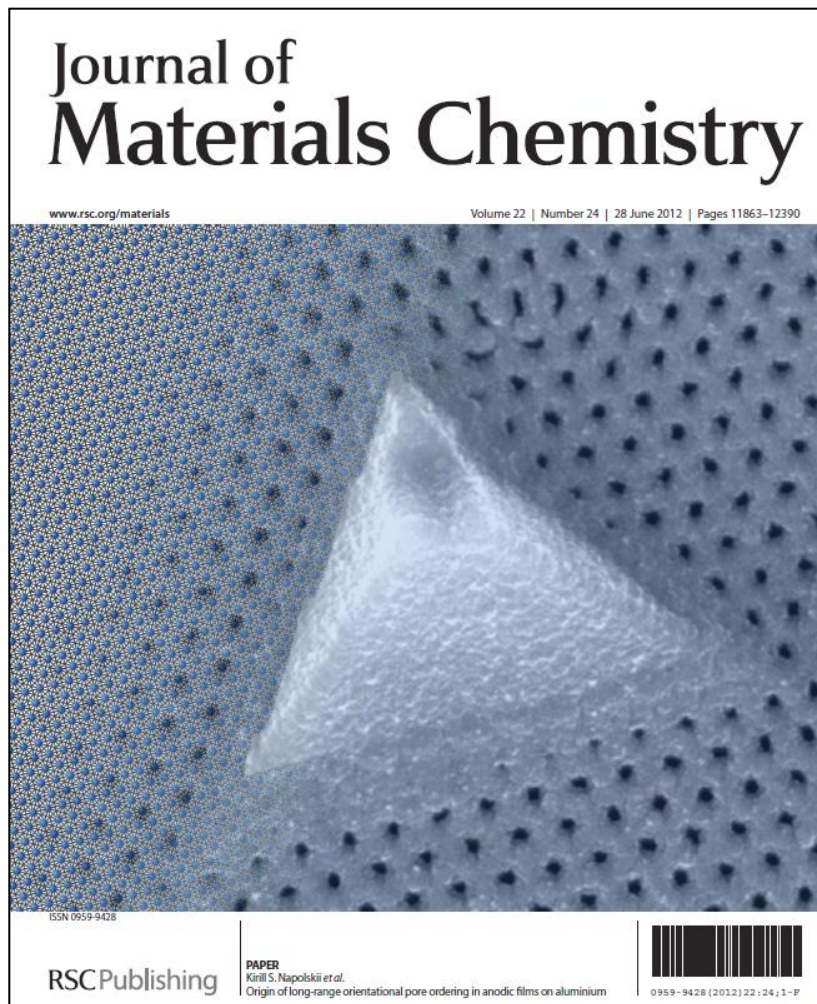
*Крупнокристаллический
Al (99,999%)*



Диаметр пучка нейтронов 5 мм!

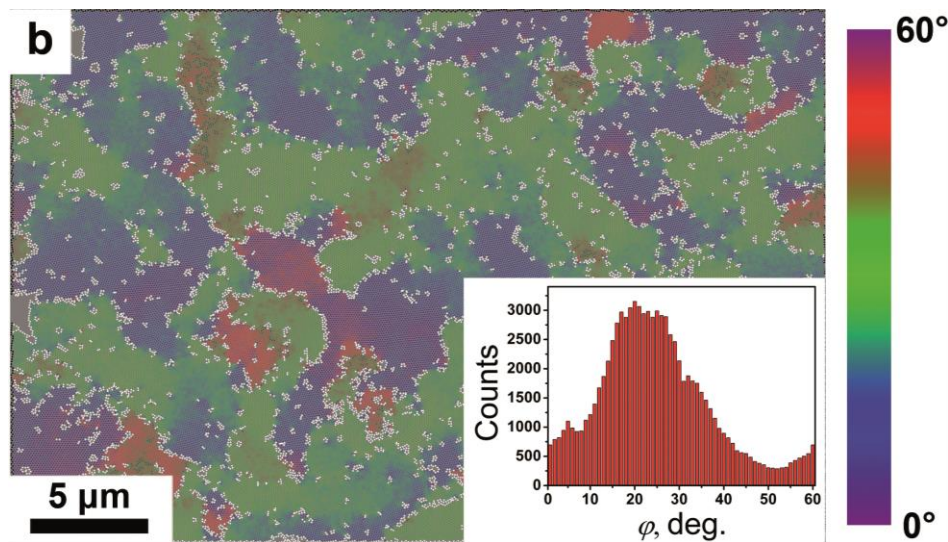
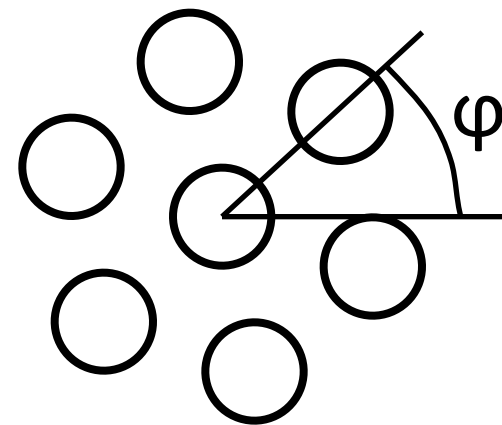
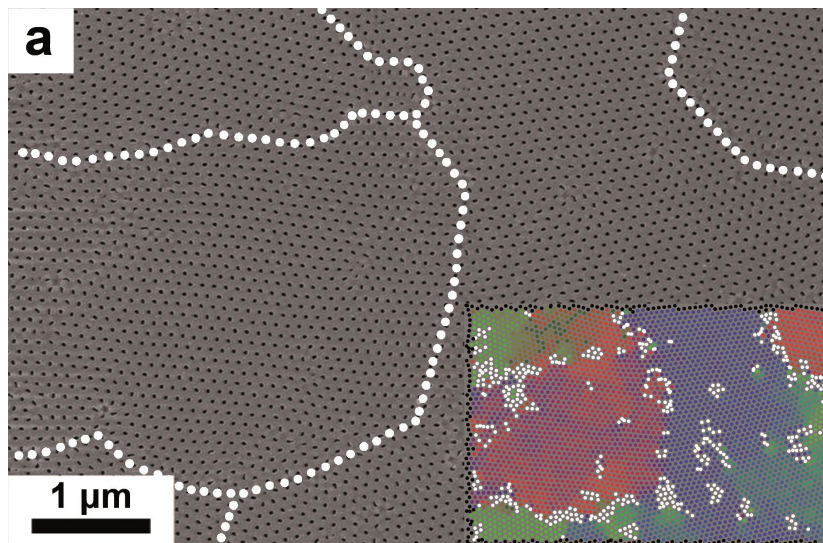
Необходимо учитывать микроструктуру подложки

Дальнодействующий ориентационный порядок в пористой структуре

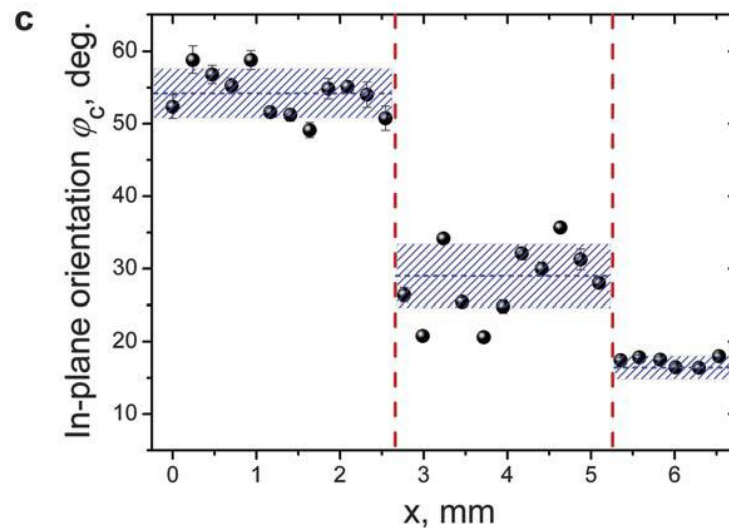
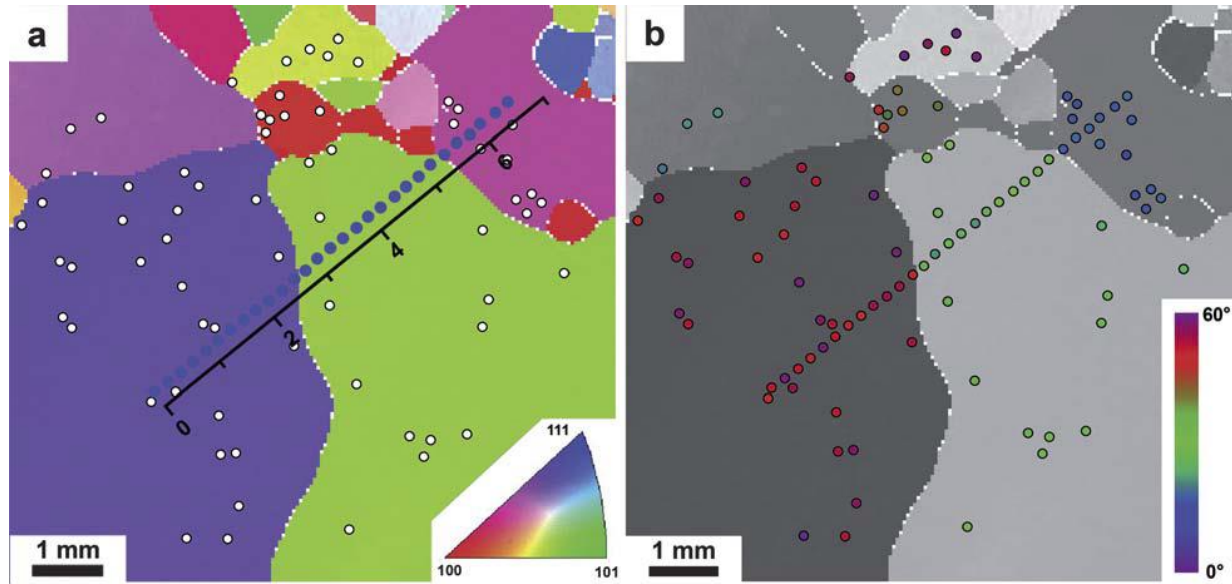


K.S. Napolskii, I.V. Roslyakov, A.A. Eliseev, et al. // J Mater. Chem. 22 (2012) 11922.

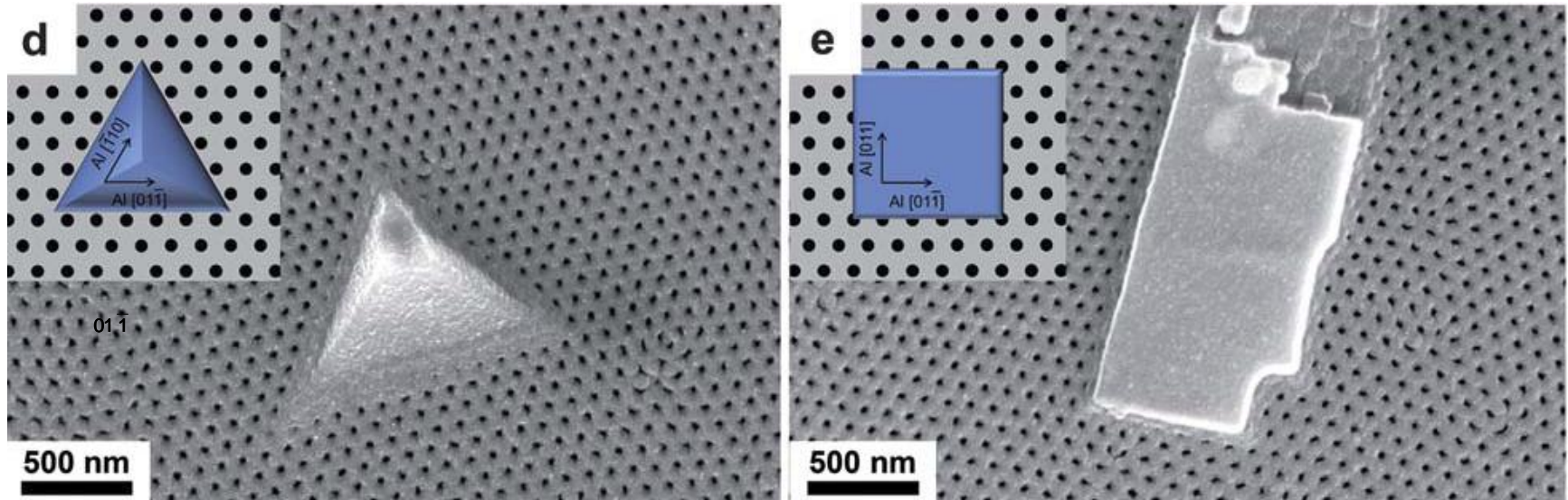
Цветовое кодирование



in-plane ориентация пористой структуры и кристаллографическая ориентация Al



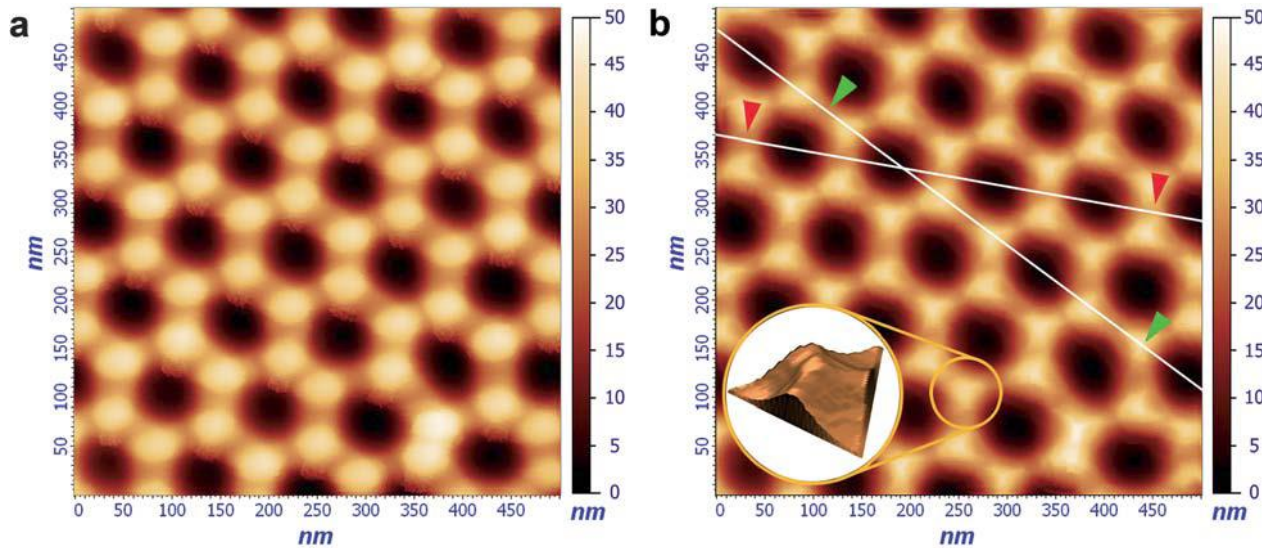
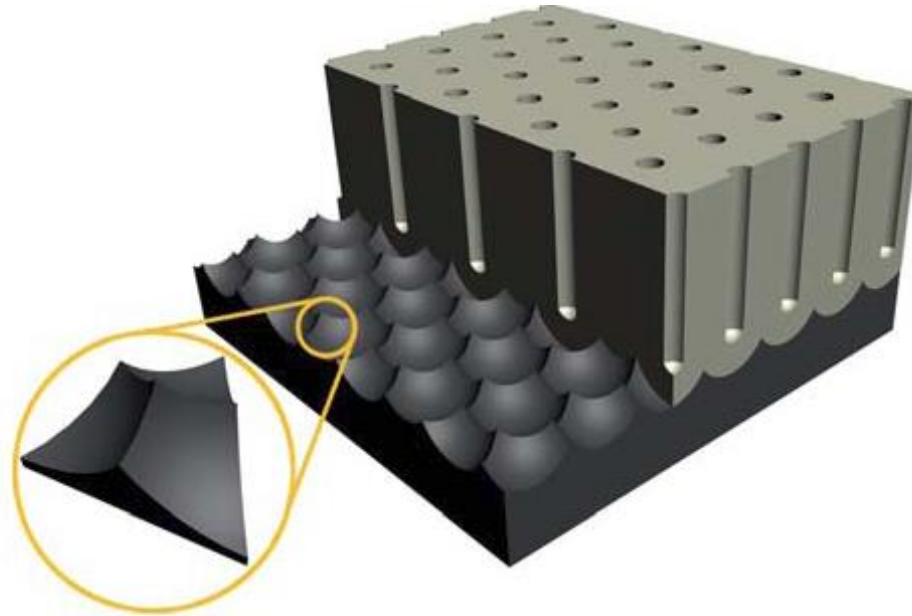
in-plane ориентация пористой структуры и кристаллографическая ориентация Al



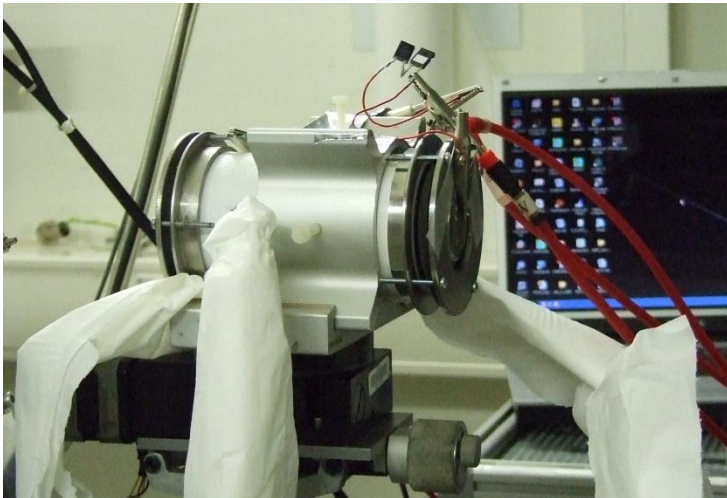
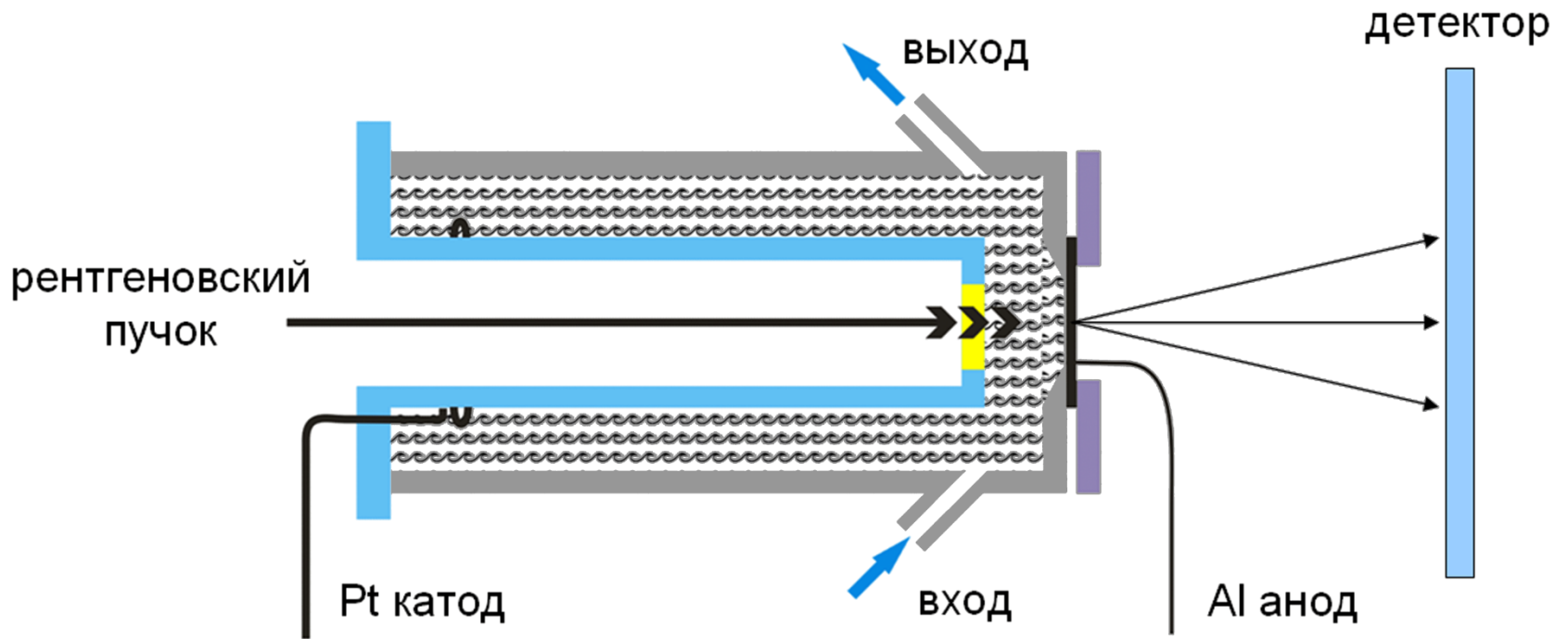
Подложка	Направление рядов пор		Мозаичность, °
	Первичная ориентация	Вторичная ориентация	
Al(100)	[01-1]	[011]	41.0 ± 5.0
Al(011)	[01-1]	[100]	38.7 ± 3.5
Al(111)	[01-1]	-	31.8 ± 3.7

Ряды пор (для средней ориентации) параллельны направлениям $\langle 011 \rangle$ Al для всех изученных ориентаций монокристаллических подложек

Причина возникновения дальнедействующего ориентационного порядка



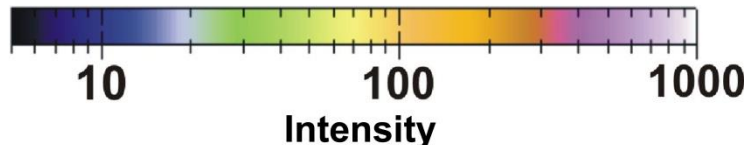
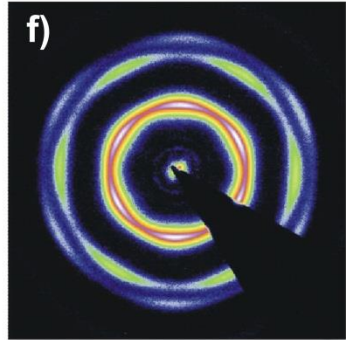
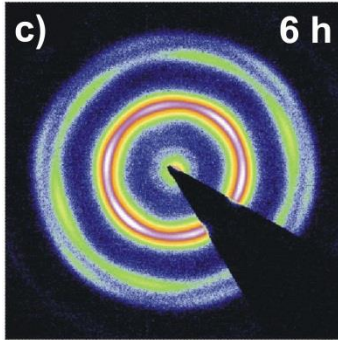
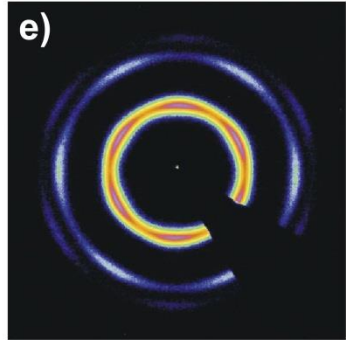
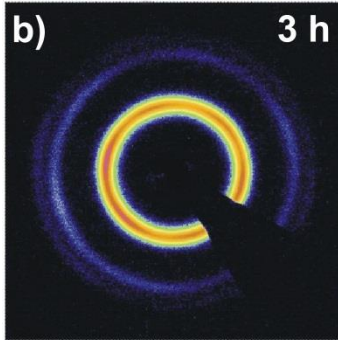
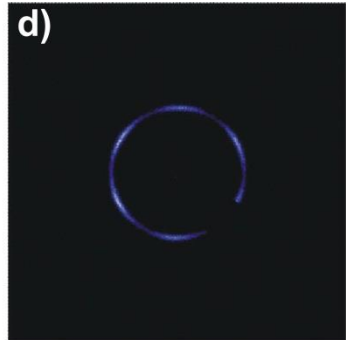
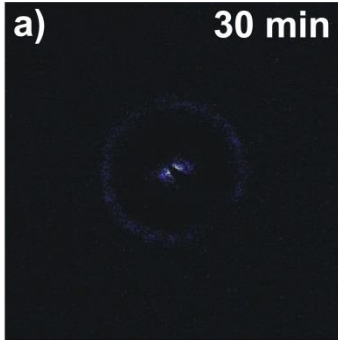
Кинетика упорядочения



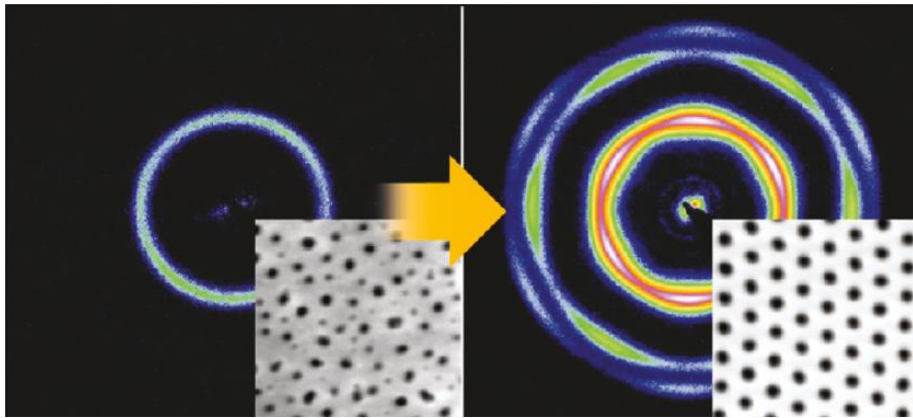
0,3 M (COOH)₂, U = 40 В

0,3 M H₂SO₄, U = 25 В

in situ дифракция рентгеновского излучения



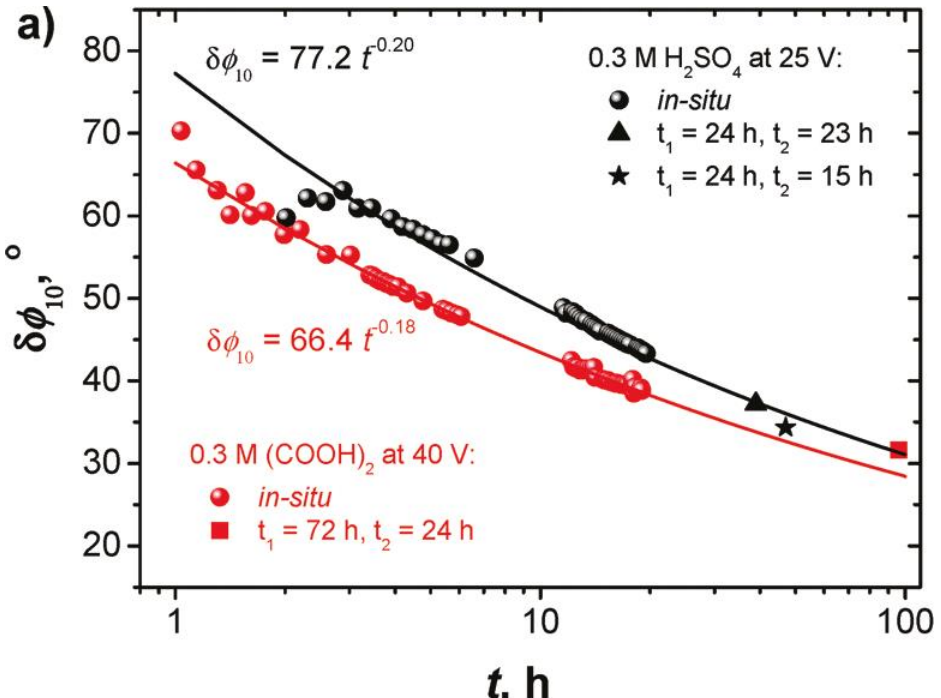
in situ дифракция рентгеновского излучения



$$\delta\phi_{10}(t) = a \cdot t^b$$

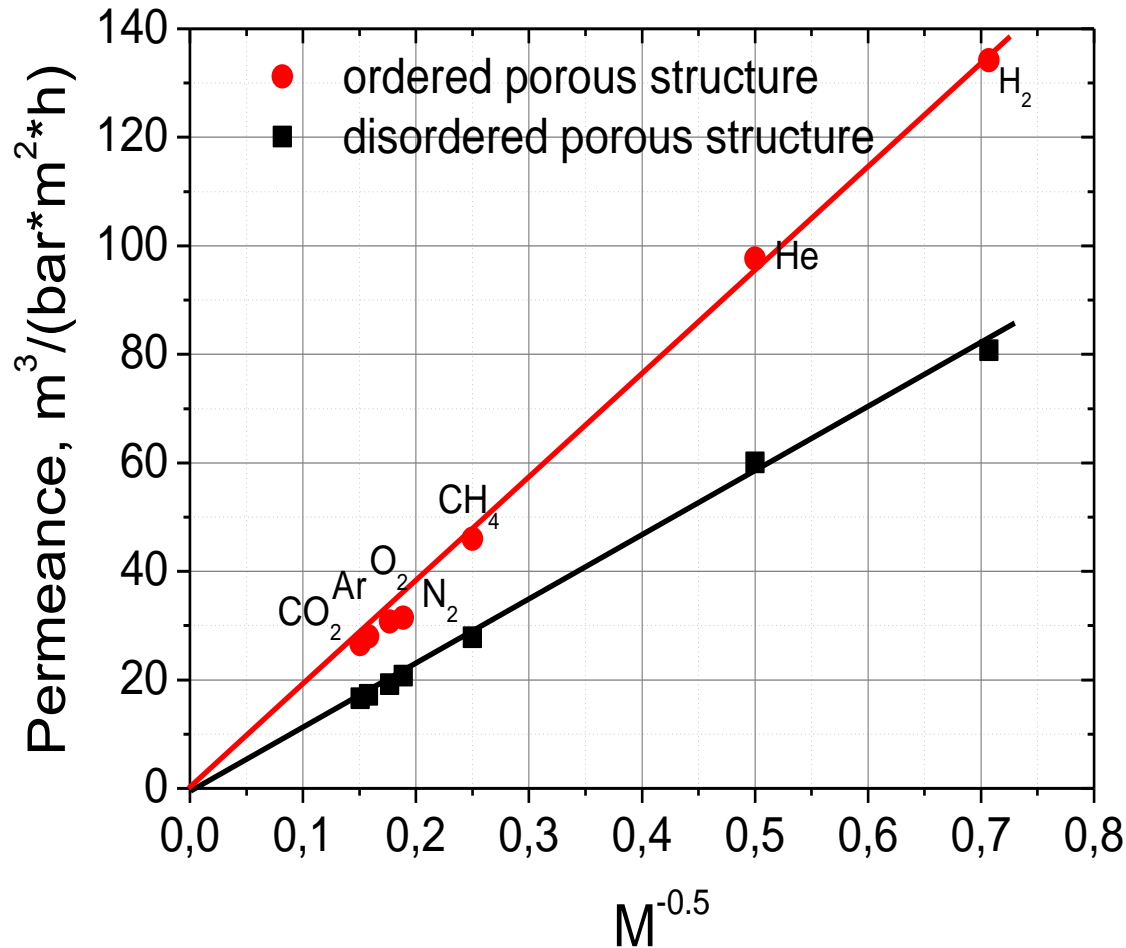
$$\delta\phi_{10}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \phi(\tau) d\tau$$

$$\phi(t) = a \cdot (b + 1) \cdot t^b \sim t^{-0.2}$$



Скорость упорядочения в условиях «мягкого» анодирования обратно пропорциональна $t^{0,2}$

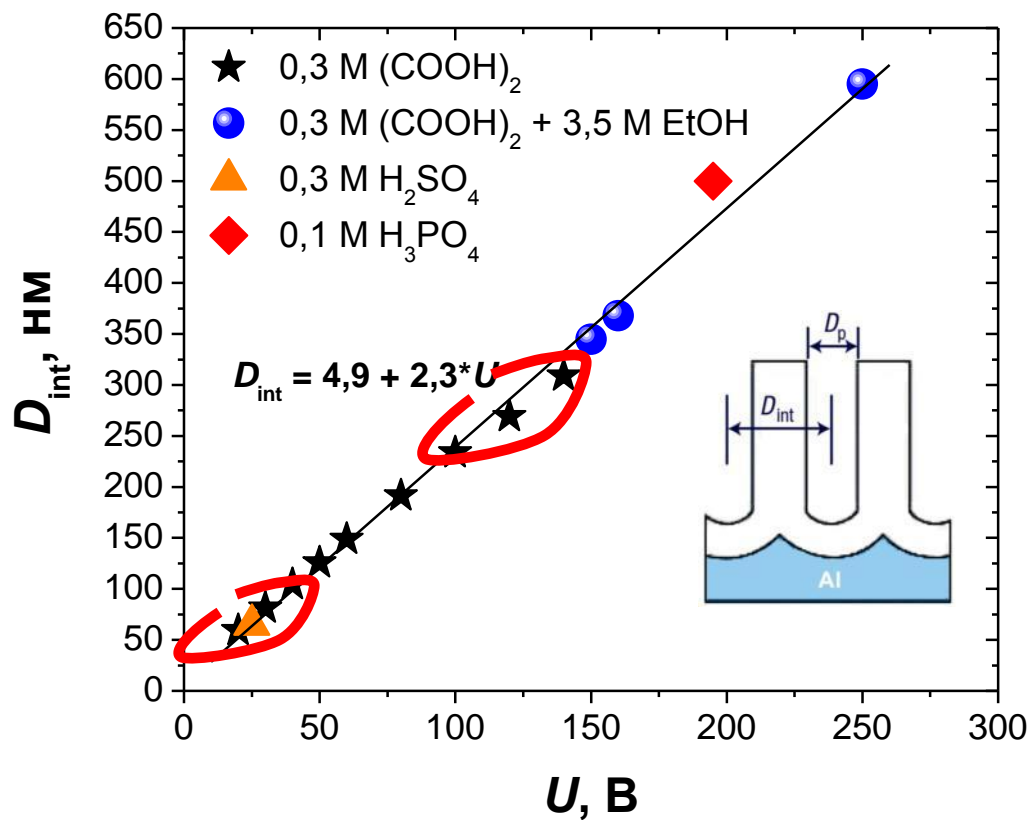
Механизм перестройки пористой структуры



Перестройка структуры происходит на границе доменов и сопровождается образованием заблокированных каналов

Неразрешённая загадка

Почему упорядочение пористой структуры происходит лишь при определенных условиях анодирования (напряжение/состав электролита)?



Спасибо за внимание!

