Umsetzung gleichmäßig facettierter, dreidimensionaler metallischer Mesokristalle durch elektrolytische Abscheidung

Realisation of regularly faceted three-dimensional metallic mesocrystals by electrodeposition

Farzad Nasirpouri[1], Simon J Bending[2] und Laurence M Peter[3]

[1]Department of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz 51335-1996, Iran

[2]Department of Physics, University of Bath, Bath BA2 7AY, UK

[3]Department of Chemistry, University of Bath, Bath BA2 7AY, UK

Vor kurzem konnte nachgewiesen werden, dass durch elektrolytische Abscheidung erfolgreich dreidimensionale Mikro- und Nanostrukturen gebildet werden können. In dieser Arbeit zeigen wir auf, dass durch entsprechende elektrolytische Abscheidungsbedingungen ohne Weiteres hochfacettierte metallische Architekturen erreicht werden können. Dreidimensionale Silber- und Kupfer-Mesokristalle unterschiedlicher Form und Größe werden aus einfachen Sulfat- bzw. Nitratbädern potentiostatisch auf Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) galvanisiert. Die galvanische Spannung spielt bei der Bestimmung von Form und Größe von Mesokristallen die bedeutendste Rolle. Bei Silber-Mesokristallen werden einzelne Kristalle mit einer Bandbreite an Formen und Größen beobachtet, die nicht durch Stufen im HOPG-Substrat beeinflusst sind. Wird jedoch Kupfer bei einer bestimmten Spannung galvanisiert, neigt es dazu, entweder Fäden an Stufenkanten oder Partikel auf Terrassen zu bilden. Bei Anwendung einer Doppelimpuls-Spannungstechnik entstehen gut definierte, hoch facettierte Kupfer-Mesokristalle.

Electrodeposition has recently been shown to successfully create three dimensional micro- or nanostructures. Here we demonstrate that highly faceted metallic architectures are readily achieved by appropriate electrodeposition conditions. Three dimensional silver and copper mes-ocrystals with different shapes and size are potentiostatically electrodeposited on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) from simple sulfate and nitrate baths, respectively. The electrodeposition potential plays the most important role in determining the shape and size of mesocrystals. For silver mesocrystals, individual crystals with a range of shapes and sizes are observed which are not influenced by steps in the HOPG substrate. However, when copper is electrodeposited at one distinct potential it tends to form either wires on step edges or particles on terraces. Upon application of a dual pulse potential technique, well defined highly faceted copper mesocrystals are produced.

Einführung

Die Ausnutzung der Fähigkeit von Materialien, sich selbst in gut definierten Strukturen zu organisieren, ist aufgrund der größeren Flexibilität und der niedrigeren Kosten dieses Ansatzes [1–4] ein sehr aktiver Forschungsbereich. Elektrolytische Abscheidung ist eine dieser Synthesemethoden mit hohem Durchsatz, die zur Herstellung von Strukturen mit unterschiedlichen Formen und Morphologien breite Anwendung findet. Es wurden mehrere Abscheidungstechniken

Introduction

Exploiting the ability of materials to self-organise into well-defined structures is a very active area of study due to the greater flexibility and lower cost of this approach [1–4]. Electrodeposition is one such high-throughput synthesis method which has been widely used to realise structures with different shapes and morphologies. Several electrodeposition techniques have been developed to obtain various morphologies of structures including the template

entwickelt, um verschiedene Strukturmorphologien zu erhalten, dazu gehört auch die Template-Methode für Nanodrähte, die Impuls-Methode für kompositionell modulierte granulare Strukturen und zur Stufendekoration bei Multi-Form-Gefügen [5].

Belagbildung an Stufen einiger spezieller Substrate, wie Highly Oriented Pyrolitic Graphite (HOPG), wird oft als elektrochemische Stufendekoration bezeichnet [6]. Der wichtigste Faktor, der das Wachstum von Metall auf einem Fremdsubstrat bestimmt, ist die Energie des ad-Atoms und sein Verhältnis zu den aktiven Keimbildungsstellen. Die Energie eines metallischen ad-Atoms auf einer Kohlenstoff- oder Siliziumoberfläche ist so hoch, dass die Keimbildung einer metallischen Abscheidung nirgendwo anders stattfinden kann, als auf einer aktiven Stelle oder entlang einer Stufe an der Oberfläche. Nach der Keimbildung, die fast sofort erfolgt, findet eine weitere elektrolytische Abscheidung nur auf diesen Körnern statt und die Abscheidung bleibt diskontinuierlich, bis die nominelle (durchschnittliche) Abdeckung ein paar hundert Nanometer erreicht [7].

Elektrolytische Abscheidung mithilfe dieser Technik wurde zur Entwicklung von Strukturen mit einem Größenbereich von Nano bis Makro wirksam eingesetzt, um regelmäßig geformte Kristalle einiger Metalle, wie Pb, Ag und Pt, zu erhalten [8–9]. Und tatsächlich kann man die Größe und Form der elektrolytisch abgeschiedenen Architekturen unter bestimmten Abscheidungsbedingungen flexibel manipulieren. Einige Metalle, wie Ni, haben jedoch durch die Einbeziehung von Nebenreaktionen, wie die Wasserstoffentwicklung, die einen ausgeprägten Einfluss auf den Abscheidungsmechanismus und die produzierten Strukturen hat, keine facettierten Mesokristalle entwickelt [10–11].

Diese Arbeit legt die elektrochemische Abscheidung hochfacettierter Mesokristalle aus Silber und Kupfer auf HOPG aus einfachen Salz-Elektrolyten dar und weist die Wirkung unterschiedlicher elektrolytischer Abscheidungsparameter auf die morphologische Entwicklung nach.

Experimentell

Elektrolytische Abscheidung wurde im potentiostatischen Modus in einer konventionellen Drei-Elektrodenzelle durchgeführt, die an einen Computer-gesteuerten Potentiostat (MicroAutolab III) angeschlossen war. Handelsübliches HOPG aus SPI-Beständen (Klasse 1) wurde als Arbeitselektrode in horizontaler Ausrichtung in der Zelle verwendet.

method for nanowires, pulse method for compositionally modulated straures, precursor alloys for granular structures and step-edge decoration for multi-shape structures [5].

Deposit formation at the step edges of some particular substrates such as highly oriented pyrolitic graphite (HOPG) is often termed as electrochemical step-edge decoration [6]. The most important factor determining the growth of metal on a foreign substrate is the energy of the ad-atom and its relationship with the active nucleation sites. The energy of a metallic ad-atom on a carbon or silicon surface is so high that the nucleation of a metallic deposit cannot take place anywhere else but on an active site or along a step edge at the surface. After nucleation, which is mostly instantaneous, further electrodeposition takes place on these grains only, and the deposit remains discontinuous until the nominal (average) coverage achieves a few hundred nanometers [7].

Electrodeposition using this technique has been effectively used for growing structures with a range of sizes, from nano to macro, and to realise regularly shaped crystals of a few metals like Pb, Ag and Pt [8–9]. Indeed, under specific deposition conditions, one can flexibly manipulate the size and the shape of the electrodeposited architectures. However, some metals like Ni have not revealed faceted mesocrytsals due to the incorporation of side reactions such as hydrogen evolution which has a pronounced influence on the deposition mechanism and the produced structures [10–11].

This paper reports the electrochemical deposition of highly faceted mesocrystals of silver and copper on HOPG from simple salt electrolytes and demonstrates the effect of different electrodeposition parameters on morphological evolution.

Experimental

Electrodeposition was carried out in potentiostatic mode in a conventional three-electrode cell connected to a computer-controlled potentiostat (microAutolab III). Commercially available HOPG from SPI Supplies (grade 1) was used as working electrode in a horizontal orientation inside the cell. A platinum plate was used as counter electrode. A Standard Ag/AgCl

Als Gegenelektrode wurde eine Platinplatte verwendet. Eine standardgemäße Ag/AgCl-Elektrode und hochreiner Silberdraht dienten als Bezugselektrode für die elektrolytische Abscheidung von Kupfer bzw. Silber. Die Elektrolyte wurden durch Auflösen von Chemikalien in Laborqualität zu deionisiertem Wasser mit einem spezifischen Widerstandwert von 18 MOhm.cm vorbereitet. Der Elektrolyt wurde vor der Abscheidung zunächst mit sprudelndem Ar entlüftet. Um entsprechende Abscheidungsspannungen zu erhalten, wurden zyklische Voltammogramme in den vorbereiteten Elektrolyten erfasst.

Die potentiostatische Methode wurde zur elektrolytischen Abscheidung von Silber und Kupfer auf eine HOPG Arbeitselektrode bei Umgebungstemperatur angewandt. Das Silber wurde von einem wässrigen Elektrolyt, das Silbernitrat unterschiedlicher Konzentrationen bei einem pH zwischen 2 und 2,5 enthielt, elektrolytisch abgeschieden. Kupfer wurde von einem wässrigen Elektrolyt mit einem Kupfergehalt von 2 mM elektrolytisch abgeschieden. Zur Untersuchung der Morphologie und der Struktur der gewachsenen Materialien wurden Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Hitachi 4300SE), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS, Oxford Instruments) und Atomkraftmikroskopie (AFM, Asylum research MFP-3D) eingesetzt.

electrode and high-purity silver wire were used as reference electrodes for electrodeposition of copper and silver, respectively. Electrolytes were prepared by dissolving laboratory grade chemicals into deionized water with a resistivity value of 18 MOhms.cm. The electrolyte was first deaerated with bubbling Ar prior to deposition. To obtain appropriate deposition potentials, cyclic voltammograms were captured in the prepared electrolytes.

The potentiostatic method was used to electrodeposit silver and copper on a HOPG working electrode at ambient temperature. Silver was electrodeposited from an aqueous electrolyte containing silver nitrate with different concentrations at a pH between 2 and 2.5. Copper was electrodeposited from an aqueous electrolyte containing 2 mM copper sulfate. Scanning electron microscopy (SEM, Hitachi 4300SE), Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS, Oxford Instruments) and atomic force microscopy (AFM, Asylum research MFP-3D) were used to study the morphology and structure of the grown materials.

Ergebnisse und Diskussion

1 Elektrolytische Abscheidung von Silber-Mesokristallen

Um einen schnellen Überblick über das elektrolytische Abscheidungssystem $AgNO_3$ zu bekommen, wurde die zyklische Voltammetrie bei verschiedenen Elektrolyt-Konzentrationen auf HOPG durchgeführt. *Abbildung 1* zeigt typische zyklische Voltammogramme, die aus Silber auf einer HOPG-Arbeits-

Results and Discussion

1 Electrodeposition of silver mesocrystals

In order to obtain a quick overview of the electrodeposition system $AgNO_3$, cyclic voltammetry was performed on HOPG at different electrolyte concentrations. *Figure 1* illustrates typical cyclic voltammograms obtained for silver on a HOPG working electrode which displays the characteristic features of

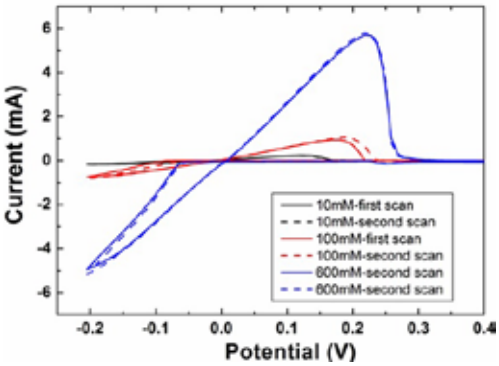

Abb. 1: Typische, für Ag auf HOPG ermittelte zyklische Voltammogramme bei Abscheidung aus $AgNO_3$-Lösung mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Fig. 1: Typical cyclic voltammograms obtained for Ag on HOPG when depositing from $AgNO_3$ solution with different concentrations.

elektrode gewonnen wurden, welche die charakteristischen Eigenschaften der Keimbildung aufweist, d.h. die große Peaktrennung und den Übergang am Kathodenzweig. Zum Vergleich wird ein zyklisches Voltammogramm für den zweiten Sweep, das für jede $AgNO_3$-Konzentration aufgenommen wurde, mithilfe der gepunkteten Linie dargestellt. Es ist ein vernachlässigbarer Unterschied zwischen den ersten und zweiten Sweeps zu beobachten und jeder Unterschied wird durch die irreversible Natur der Festkörper-Abscheidung von Silber auf HOPG widergespiegelt. Es scheint, als ob das abgeschiedene Silber nicht ohne weiteres anodisch aufgelöst würde und daher im anschließenden kathodischen Zyklus die Keimbildung und Abscheidung von Silber unterstützt.

Der Reduktionsprozess erfolgt hauptsächlich in einem Schritt, der durch einen negativen Spitzenwert der kathodischen Reduktion in Bezug auf das formale Potenzial für die Silberreduktion zu erkennen ist. Es wurde oft erwähnt [12, 13], dass die elektrolytische Abscheidung von Silber einem diffusionsgesteuerten Mechanismus auf Kohlestoff-Substraten folgt. Hier beobachten wir auch, dass der Strom der Reduktionsspitze mit steigender Elektrolytkonzentration zunimmt. Es kann vernünftigerweise angenommen werden, dass dies einem Massetransportsystem entspricht.

Chrono-amperometrische Messungen liefern weitere Einzelheiten zu Keimbildung und Wachstum von Silber auf HOPG. Dies wurde in verschiedenen Studien unter Verwendung von Ausgleichsströmen, die während der potentiostatischen Abscheidung aufgezeichnet wurden, diskutiert [12–15].

Im Allgemeinen gilt für die Ausgleichsströme dieses elektrolytischen Abscheidungssystems, dass der Reaktionsstrom nach Erreichen eines Minimums steigt. Je höher die angelegte kathodische Überspannung, desto höher der Anfangswert des Stroms, desto schneller erfolgt sein Abbau, wodurch die Minima der Ausgleichsstrom-Kurven auf kürzere Zeiten verschoben werden und der anschließende Anstieg steiler wird. Der ansteigende Teil der Kurven erfolgt grundsätzlich linear und aufgrund des Wachstums der Silberkerne, wobei die Ladungsübertragung direkt an den Wachstumsstellen stattfindet und neu gebildete Silberatome unmittelbar in das Kristallgitter aufgenommen werden. Der Stromanstieg, der einer Vergrößerung der Reaktionsfläche entspricht, dauert solange, bis ein Höchstwert erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt ist die gesamte Fläche mit wachsenden Silberkristalliten bedeckt [14] und es werden keine aktiven Wachstumsstellen gebildet.

nucleation, namely the large peak separation and the crossover on the cathodic branch. For comparison a cyclic voltammogram for the second sweep taken for each $AgNO_3$ concentration is shown by the dashed line. A negligible difference is observed between the first and second sweeps and any difference is likely reflected by the irreversible nature of the solid state deposition of silver on HOPG. It seems likely that the deposited silver is not readily anodically stripped and therefore promotes the nucleation and deposition of silver in the following cathodic cycle.

The reduction process occurs mainly in one step revealed by a cathodic reduction peak negative with respect to the formal potential for silver reduction. It has been frequently mentioned [12, 13] that the electrodeposition of silver obeys a diffusion controlled mechanism on carbon substrates. Here we also observe that the reduction peak current increases with increasing the electrolyte concentration and it is reasonable to assume that this corresponds to a mass transport regime.

Chronoamperometric measurements give further details of nucleation and growth of silver on HOPG. Several investigations have discussed this using current transients recorded during the potentiostatic deposition [12–15].

Generally for the current transients for this electrodeposition system, the reaction current rises after a minimum has been reached. The higher the cathodic overpotential applied, the higher is the initial value of the current, the faster its decay, shifting the minima of the current transient curves to shorter times and making the following increase steeper. The rising part of the curves is generally linear and due to the growth of silver nuclei, where charge transfer takes place directly at the growth sites and newly formed silver atoms are immediately incorporated in the crystal lattice. The increase of the current, corresponding to an increase of the reaction surface, lasts until a maximum value is reached. At that time the whole surface is covered with growing silver crystallites [14], and no new active growth sites are formed.

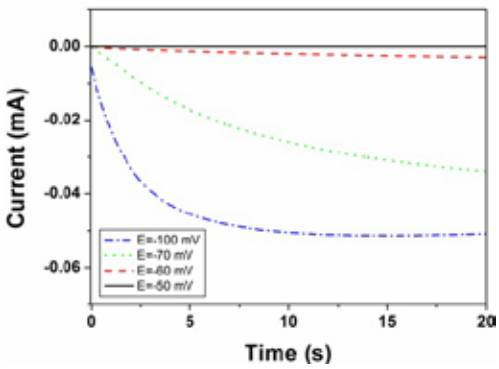

Abb. 2: Stromtransiente, aufgezeichnet während der elektrolytischen Abscheidung von Silber aus 10 mM $AgNO_3$-Lösung bei unterschiedlichen Abscheidungsspannungen

Fig. 2: Current transients recorded during electrodeposition of silver from 10 mM $AgNO_3$ solution at different deposition potentials

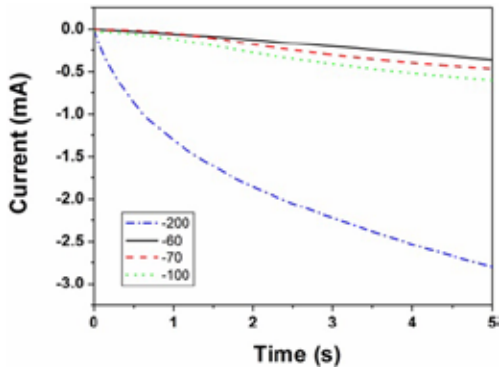

Abb. 3: Stromtransiente, aufgezeichnet während der elektrolytischen Abscheidung von Silber aus 600 mM $AgNO_3$-Lösung bei unterschiedlichen Abscheidungsspannungen

Fig. 3: Current transients recorded during electrodeposition of silver from 600 mM $AgNO_3$ solution at different deposition potentials

Abbildungen 2 und *3* zeigen die Ausgleichsströme, die während der elektrolytischen Abscheidung von Silber aus 10 mM bzw. 600 mM $AgNO_3$-Lösungen bei unterschiedlichen Abscheidungsspannungen aufgezeichnet wurden. Die Ausgleichsströme wurden gestoppt, bevor der Stromabfall einsetzte. Dies erfolgte, da der Zweck unserer Arbeit die Bildung einzelner Silberkerne war. Die Ströme, die den steigenden Teilen der Ausgleichsströme entsprechen, sind in $I^{1/2}$ linear, was auf das durch den Massetransport kontrollierte Wachstum der halbkugelförmigen Keimbildung hinweist, wie dies in folgender Gleichung beschrieben wird:

$$I = zF\pi N \frac{(2Dc)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \qquad <1>$$

wobei zF die molare Ladung der elektrolytisch abscheidenden Art ist, N die Gesamtzahl an Zellkernen, D der Diffusionskoeffizient, c die Hauptelektrolytkonzentration, M und ρ die Molmasse und die Dichte der elektrolytischen Abscheidung und t die Zeit sind. Laut Gleichung hängen die Größe des Stroms, und damit die Keimbildungsrate oder N selbst, von verschiedenen Faktoren ab. Und tatsächlich finden wir in unserer Studie eine starke Wirkung der Abscheidungsspannung und auch der Konzentration auf den Strom und die Keimbildungsrate.

Abbildung 4 zeigt ein REM-Bild von 60 Sekunden lang elektrolytisch auf HOPG abgeschiedenem Silber bei einer Spannung von –0,1 V. Es ist festzustellen,

Figures 2 and *3* show the current transients recorded during electrodeposition of silver from 10 mM and 600 mM $AgNO_3$ solutions, respectively, at different deposition potentials. The current transients were stopped before the current starts to drop. This was done since the purpose of our work was to create individual silver centres. The currents corresponding to the rising parts of the current transients are linear in $I^{1/2}$, indicative of the mass transfer controlled growth of hemispherical nucleation as described by the equation:

$$I = zF\pi N \frac{(2Dc)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \qquad <1>$$

where zF is the molar charge of the electrodepositing species, N is the total number of nuclei, D is the diffusion coefficient, c is the bulk electrolyte concentration, M and ρ is the molecular weight and density of the electrodeposit, and t is the time. According to the equation, the magnitude of the current, and hence the nucleation rate or N itself, is dependent on various factors. Indeed, in our study we find a strong effect of the deposition potential and also concentration on the current and nucleation rate.

Figure 4 shows an SEM image of silver electrodeposited on HOPG at a potential of –0.1 V for 60 s. It is seen that the mechanism of electrodeposition is pro-

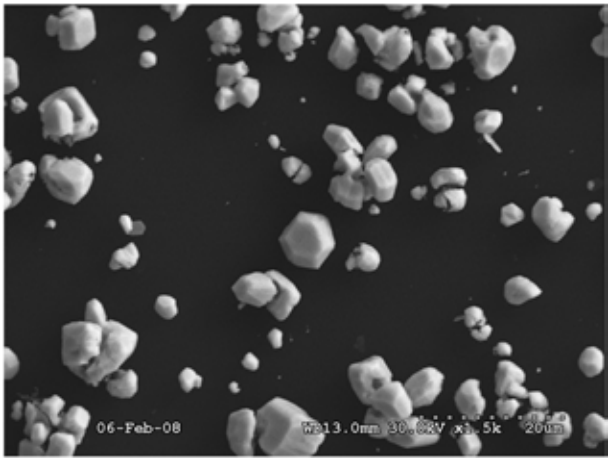

Abb. 4: REM-Bild von Silber, das 60 s lang bei einer Spannung von –0,1 V auf HOPG abgeschiedenem wurde und das den progressiven Abscheidungsmechanismus mit unregelmäßigen Kristallformen und -größen widerspiegelt

Fig. 4: SEM image of silver electrodeposited on HOPG at a potential of –0.1 V for 60 s reflecting the progressive mechanism of deposition with irregular crystal shapes and sizes

dass der Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung progressiv ist und die Bildung von dreidimensionalen Silberzentren unterschiedlicher Größen sowie unregelmäßiger Formen mit sich bringt. Überraschenderweise ist die Oberfläche nicht völlig von einer durchgehenden Silberschicht überzogen, stattdessen wachsen die gebildeten Kerne und werden größer. Es wurde erwähnt [15], dass die Anzahl der Kerne sich nach ausreichend langer Zeit nicht verändert. Eine einfache Erklärung dieses Effekts ist, dass die konstante Anzahl an Clustern durch den direkten Abbau der aktiven Stellen auf dem Substrat bestimmt wird. Daher spiegelt die Verteilung und die Anzahl der superkritischen Cluster die Anzahl der aktiven Stellen wider.

Dies kann jedoch durch die Bildung von Ausschlusszonen der Keimbildung, die rund um wachsende stabile Zentren auftreten, nicht der Fall sein. Das Überlappen dieser Zonen kann die Keimbildung unterbrechen und somit zu einer Sättigungskeimdichte führen [15].

Auf Basis dieser Erkenntnisse untersuchten wir die Veränderung der Morphologie von elektrolytischen Silberabscheidungen durch Änderung der Abscheidungsspannung, der Elektrolytkonzentration sowie der Abscheidungszeit. Unter bestimmten elektrolytischen Abscheidungsbedingungen können hoch-

gressive with the formation of three dimensional silver centres with different sizes and also irregular shapes. It is surprising that surface has not been fully covered by a continuous silver film, instead the nuclei formed grow and become bigger. It has been mentioned [15] that the number of nuclei does not change after a sufficiently long time. A simple explanation of this effect is that the constant number of clusters is determined from the direct exhaustion of active sites on the substrate. Therefore, the distribution and the number of supercritical clusters reflects the number of active sites.

However, this might not be the case, for instance, due to the formation of nucleation exclusion zones arising around growing stable centres. The overlapping of these zones may interrupt the nucleation and thus lead to a saturation nucleus density [15].

On the basis of these findings, we studied the change of morphology of silver electrodeposits by changing the deposition potential, the electrolyte concentration and also the deposition time. Under specific electrodeposition conditions, one can realise highly faceted silver mesocrystals with well defined shapes and

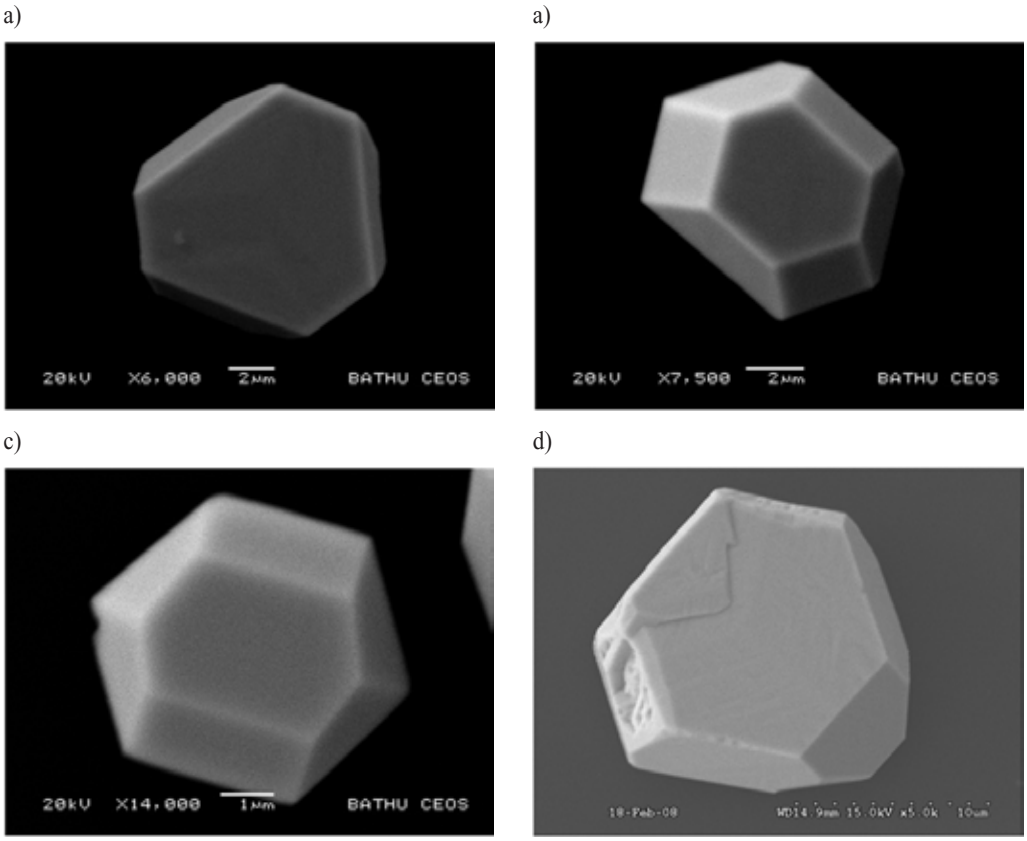

Abb. 5: REM-Bilder von Silber-Mesokristallen, die 60 s lang bei $E = -0{,}1$ V aus (a) 10 mM $AgNO_3$, (b) 30 s lang bei 100 mM $AgNO_3$, (c) 10 s lang bei 250 mM $AgNO_3$ und (d) 5 s lang bei 600 mM $AgNO_3$ abgeschieden wurden

Fig. 5: SEM images of silver mesocrystals electrodeposited at E = –0.1 V from (a) 10 mM $AgNO_3$ for 60 s, (b) 100 mM $AgNO_3$ for 30 s, (c) 250 mM $AgNO_3$ for 10 s and (d) 600 mM $AgNO_3$ for 5 s

facettierte Silber-Mesokristalle mit gut definierten Formen und Größe erzielt werden. *Abbildung 5* zeigt einige typische Silber-Mesokristalle, die in unserer Untersuchung realisiert und unter verschiedenen elektrolytischen Abscheidungsbedingungen erzielt wurden.

2 Elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Mesokristallen

Es wurde das elektrochemische Wachstum von Kupfer aus einem einfachen Sulfatbad auf HOPG untersucht. *Abbildung 6* stellt ein typisches Zyklovoltammogramm für Kupfer dar, das auf einer HOPG-Arbeitselektrode von einer 2 mM $CuSO_4$-Lösung abgeschieden wurde. Es zeigt ein allgemeines Verhalten von elektrolytischem Abscheidungsmaterial mit einem Übergang in den kathodischen Bereich

size. Figure 5 demonstrates some typical silver mesocrystals realized in our study and achieved under different electrodeposition conditions.

2 Electrodeposition of copper mesocrystals

The electrochemical growth of copper from a simple sulphate bath on HOPG was investigated. *Figure 6* illustrates a typical cyclic voltammogram taken for copper deposited on a HOPG working electrode from 2 mM $CuSO_4$ solution. It reveals a general behavior of electrodepositing material with a cross over in the cathodic region and separated reduction/dissolution peaks. There is one distinct reduction peak

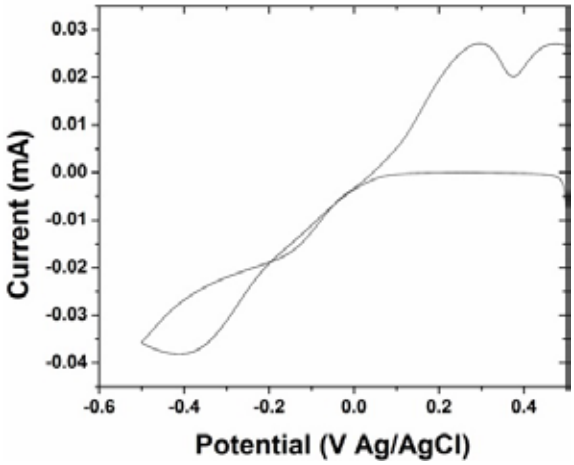

Abb. 6: Typische zyklische Voltammogramme für Cu auf HOPG, wenn aus einer 2 mM $CuSO_4$ -Lösung abgeschieden

Fig. 6: Typical cyclic voltammograms obtained for Cu on HOPG when deposited from 2 mM CuSO4 solution

und getrennten Reduktions-/Auflösungspeaks. Es gibt einen ausgeprägten Reduktionspeak bei E = –0,4 V Ag/AgCl und zwei Oxidationspeaks bei E = +0,29 und +0,47 V Ag/AgCl. Die beiden betrachteten Oxidationspeaks werden dem Strippen von Kupfer (+0,29 V) und der Oxidation von Cuo zu CuO (+0,470 V) zugeschrieben [16].

Wir verfolgten die elektrolytische Abscheidung von Kupfer auf HOPG auf Basis der während der zyklischen Voltammetrie erlangten Spannungs-Strom-Merkmale. Die elektrochemische Stufendekoration wurde für mehrere unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln und Nanodrähten detailliert untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass die kontrollierbare Herstellung von Metallabscheidungen mithilfe des Multi-Pulse-Beschichtungsverfahrens möglich ist [16]. Wir wandten zwei verschiedene Beschichtungsintervalle, einschließlich Einzelintervall und Doppelintervall, an. *Abbildung 7* zeigt REM- und AFM-Bilder des auf HOPG abgeschiedenen Kupfers bei einer bestimmten Abscheidungsspannung von –0,1 V gegenüber Ag/AgCl. Es ist zu erkennen, dass Kupfer auf der HOPG-Fläche in Form von Teilchen und Drähten abgeschieden wird. Die allgemeine Form der Teilchen ist über das ganze Prüfteil hinweg ohne große Regelmäßigkeit facettiert. Wird die Doppelintervall-Technik angewandt, bilden sich dreidimensionale Kupferviereck mit der gleichen Form und Größe, wie in *Abbildung 8* dar-

at E = –0.4 V Ag/AgCl and two oxidation peaks at E = +0.29 and +0.47 V Ag/AgCl. The two oxidation peaks seen are assigned to copper stripping (+0.29 V) and oxidation of Cuo to CuO (+0.470 V) [16].

We followed the electrodeposition of copper onto HOPG based on the potential-current characteristics achieved during the cyclic voltammetry. Electrochemical step-edge decoration has been investigated in details for several different methods to produce nanoparticles and nanowires. The controllable production of metal electrodeposits has been shown to be possible using a multi-pulse plating method [16]. We employed two different plating pulses including single pulse and dual pulse. *Figure 7* shows SEM and AFM images of copper electrodeposited on HOPG at a distinct deposition potential of –0.1 V versus Ag/AgCl. It is seen that copper is electrodeposited in the form of particles and also wires on the HOPG surface. The general form of particles is faceted without great regularity across the whole sample. When the dual pulse technique is employed, three dimensional copper tetragons are formed with same shape and size as shown in *Figure 8*. The dual pulse technique permits the electroactive species to add to the metallic centre and grow in a regular form. The first short pulse corresponds to the nucleation stage and

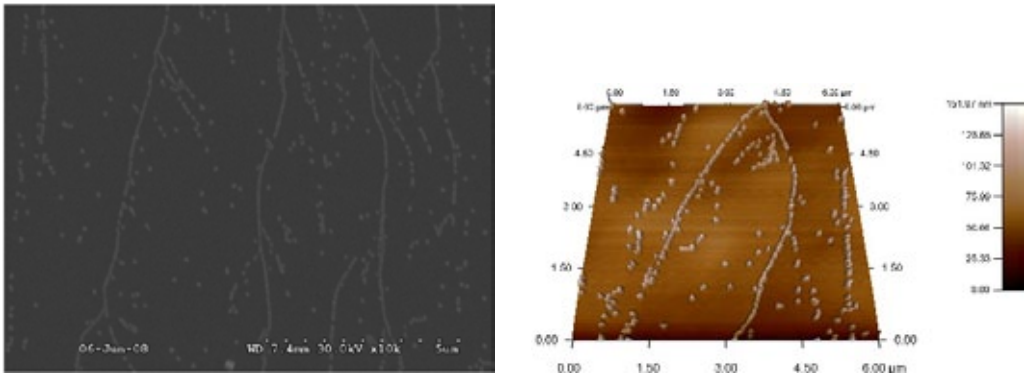

Abb. 7: REM- und AFM-Bilder von Kupfer, 60 s lang abgeschieden aus 2 mM auf HOPG bei einer charakteristischen Abscheidungsspannung von –0,1 V Ag/AgCl

Fig. 7: SEM and AFM images of copper electrodeposited from 2 mM on HOPG at a distinct deposition potential of –0.1 V Ag/AgCl for 60 s

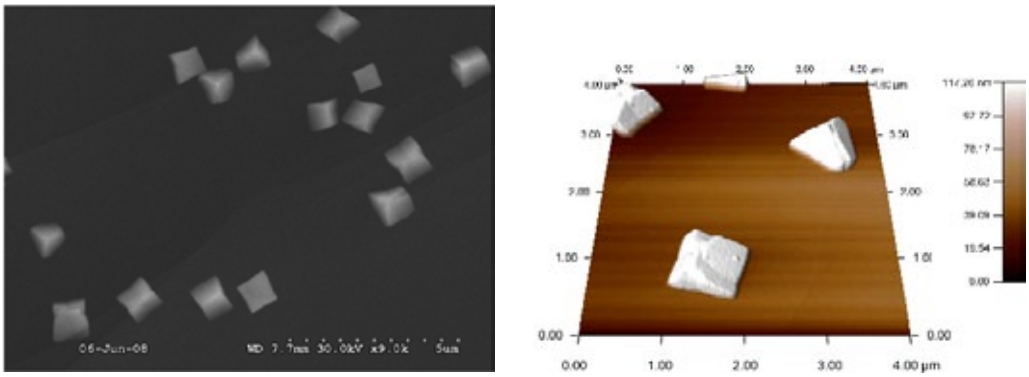

Abb. 8: REM- und AFM-Bilder für Kupfer mittels gepulster elektrolytischer Abscheidung aus 2 mM auf HOPG bei –0,1 V Ag/AgCl für 5 ms und –0,055 Ag/AgCl für 600 s

Fig. 8: SEM and AFM images of copper pulsed electrodeposited from 2 mM on HOPG at –0.1 V Ag/AgCl for 5 ms and –0.055 Ag/AgCl for 600 s

gestellt. Die Doppelintervall-Technik ermöglicht den elektroaktiven Arten, sich am metallischen Zentrum anzulagern und in gleichmäßiger Form zu wachsen. Der erste kurze Intervall entspricht der Keimbildungsstufe und der zweite lange Intervall dem Wachstum dreidimensionaler Kupfer-Mesokristalle.

Fazit

Durch elektrochemische Abscheidung wurden echte dreidimensionale Silber- und Kupfer-Mesokristalle erzielt. Als Elektrolyte wurden einfache wässrige Salzlösungen verwendet, um Metallzentren mithilfe der Einzel- und Doppelintervall-Abscheidung auf

the second long pulse corresponds to the growth of three dimensional copper mesocrystals.

Conclusion

Truly three dimensional silver and copper mesocrystals were realized by electrochemical deposition. Simple salt aqueous solutions were used as electrolytes to create metal centres using single and dual pulse electrodeposition on HOPG. Silver is elec-

HOPG zu bilden. Silber wurde auf HOPG als einzelne, nicht überlappende Inseln abgeschieden. Die Formen und Größen der Silber-Mesokristalle werden stark durch die angelegte Spannung und die Abscheidungstechnik beeinflusst.

trodeposited on HOPG as individual non-overlapping islands. The shapes and size of silver mesocrystals are highly influenced by the potential applied and the electrodeposition technique.

Literatur/References

[1] Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. Science 1996, 272, 1924–1926.

[2] Xu, Z.; Xiao, F. S.; Purnell, S. K.; Alexeev, O.; Kawi, S.; Deutsch, S. E.; Gates, B. C. Nature 1994, 372, 346–348.

[3] Bruchez, M., Jr.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. Science 1998, 281, 2013–2016.

[4] Bezryadin, A.; Lau, C. N.; Tinkham, M. Nature 2000, 404, 971–974.

[5] Péter L. und Bakonyi I., Electrodeposition as a Fabrication Method of Magnetic Nanostructures in: Nanomagnetism and Spintronics, Kapitel 5, Hrsg. F. Narirpouri und A. Nogaret, World Scientific Publisher, 2010.

[6] Penner RM, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 3339-3353.

[7] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, Academic Press, USA, 2000.

[8] Zach MP, Ng K, Penner RM, Science, 290 (2000) 2120–2123.

[9] Xiao ZL, Han Y, Kwok WK, Wang HH, Wlp U, Carbetree GW, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 2316–2317.

[10] Nasirpouri F, Bending S, Peter L, Fangohr H, , Thin Solid Films, 519 (2011) 8320–8325.

[11] Nasirpouri F, Engbarth M, Bending S, Peter L, Knittel A, Fangohr H, Milosevic M, Applied Physics Letters, 2011, 98, 222506.

[12] Gunawardena G, Hills G, Montenegro I, J Electroanalytical Chemistry, 1982, 138, 241–254

[13] Schmidt U, Donten M, Osteryoung J, J Electrochem Soc, 1997, 144, 2013–2021

[14] Simons W, Gonnissen D, Habin A, J Electroanalytical Chemistry, 1997, 433, 141–151.

[15] Milchev A, Electrochimica Acta, 1983, 28, 947–953

[16] Walter EC, Murray BJ, Favier F, Kaltenpoth G, Grunze M, Penner RM, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 11407–11411.

VAKUUM-BESCHICHTUNG UND PLASMA-OBERFLÄCHENTECHNIK

www.v-workshopwoche.net/v2013

V2013
Industrieausstellung & Workshop-Woche
Vakuumbeschichtung und Plasma-oberflächentechnik

Eine Ausstellung und sieben traditionsreiche Workshops unter einem Dach:

- Beschichtungen für Biotechnologie und Medizintechnik
- Beschichtungen für Werkzeuge und Bauteile
- Dünnschicht-Technologie für Energiesysteme – solare Anwendungen
- Dünnschicht-Technologie für Energiesysteme – Wandlung, Speicherung, Effizienz
- Beschichtungen für den optischen Gerätebau
- Qualitätssicherung, Mess- und Prüfverfahren für die Beschichtungstechnik

und das 21. Neue Dresdner Vakuumtechnische Kolloquium

Veranstalter: EFDS Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e. V. Fraunhofer IWS Fraunhofer IOF Fraunhofer FEP

Sponsoren der V2013: VAT VON ARDENNE