

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

*На правах рукописи*



**Леонтьев Алексей Павлович**

**ТЕМПЛАТНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МАССИВОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
НАНОСТЕРЖНЕЙ ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОНИКИ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

1.4.15 – химия твёрдого тела

1.4.6 – электрохимия

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Напольский Кирилл Сергеевич

Москва – 2022

## Оглавление

1.	Введение .....	5
2.	Список сокращений и обозначений .....	11
3.	Обзор литературы .....	16
3.1.	Гиперболические метаматериалы .....	16
3.1.1.	Метаматериалы .....	16
3.1.2.	Гиперболический закон дисперсии .....	17
3.1.3.	Функциональные свойства и применение гиперболических метаматериалов .....	18
3.1.4.	Получение гиперболических метаматериалов на основе металлических наностержней .....	21
3.2.	Пористые плёнки анодного оксида алюминия .....	24
3.2.1.	Морфология пористых плёнок анодного оксида алюминия .....	24
3.2.2.	Формирование и рост анодного оксида алюминия .....	25
3.2.3.	Упорядочение пористой структуры анодного оксида алюминия .....	28
3.2.4.	Применение анодного оксида алюминия .....	32
3.3.	Темплатное электроосаждение .....	34
3.3.1.	Массив заглубленных наноразмерных электродов .....	34
3.3.2.	Кинетика темплатного электроосаждения .....	36
3.3.3.	Однородность заполнения темплата .....	39
3.3.4.	Кинетика электрокристаллизации и морфология осадков .....	42
3.3.5.	Зародышеобразование .....	44
3.4.	Постановка задач исследования .....	47
4.	Теоретическая часть .....	48
4.1.	Численное моделирование хроноамперограмм и вольтамперограмм .....	48
4.1.1.	Постановка диффузионной задачи и порядок её решения .....	48
4.1.2.	Результаты численного моделирования хроноамперограмм .....	52
4.1.3.	Результаты численного моделирования вольтамперограмм .....	55
4.2.	Аналитический расчёт стационарных вольтамперограмм .....	58

4.3.	Моделирование и расчёт хроноамперограмм темплатного электроосаждения.....	62
4.3.1.	Аналитический расчёт хроноамперограмм электроосаждения.....	62
4.3.2.	Численное моделирование хроноамперограмм электроосаждения.....	63
4.4.	Расчёт оптических свойств гиперболических метаматериалов .....	65
5.	Экспериментальная часть .....	68
5.1.	Получение пористых плёнок анодного оксида алюминия .....	68
5.1.1.	Подготовка алюминия .....	68
5.1.2.	Анодирование алюминия .....	68
5.1.3.	Анодирование в условиях высокой плотности тока.....	70
5.1.4.	Частичная блокировка каналов.....	70
5.1.5.	Селективное растворение алюминия и удаление барьерного слоя.....	71
5.1.6.	Напыление токосъёмника.....	72
5.1.7.	Электроосаждение металлов в поры анодного оксида алюминия.....	72
5.2.	Методы исследования .....	74
5.2.1.	Хроноамперо/кулонометрия .....	74
5.2.2.	Вольтамперометрия .....	74
5.2.3.	Гравиметрия.....	74
5.2.4.	Спектроскопия электрохимического импеданса .....	75
5.2.5.	Растровая электронная микроскопия .....	76
5.2.6.	Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция .....	76
5.2.7.	Рентгенофазовый анализ .....	77
5.2.8.	Оптическая и магнитооптическая спектроскопия .....	77
5.2.9.	Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения .....	77
6.	Результаты и их обсуждение .....	78
6.1.	Пористые плёнки анодного оксида алюминия .....	78
6.1.1.	Образование и рост пористой структуры .....	78

6.1.2.	Влияние температуры электролита на морфологию анодного оксида алюминия .....	85
6.2.	Управление объёмной долей металла в нанокompозитах на основе анодного оксида алюминия .....	91
6.2.1.	Получение темплатов в селеновокислом электролите .....	91
6.2.2.	Блокирование каналов анодного оксида алюминия .....	92
6.2.3.	Ионное травление барьерного слоя .....	95
6.2.4.	Сравнение методов получения нанокompозитов с малой объёмной долей металла .....	99
6.3.	Массивы металлических наностержней и их кристаллическая структура	101
6.3.1.	Определение пористости темплатов электрохимическими методами	101
6.3.2.	Равномерность заполнения пор металлом .....	104
6.3.3.	Темплатное электроосаждение и морфология золотых наностержней .....	106
6.3.4.	Кристаллическая структура золотых наностержней .....	110
6.4.	Оптические и магнитооптические свойства упорядоченных массивов наностержней в матрице анодного оксида алюминия .....	112
6.4.1.	Гиперболические метаматериалы и плазмонный резонанс .....	112
6.4.2.	Аномальное двулучепреломление и магнитооптические свойства .....	113
6.4.3.	Оптические свойства градиентных массивов наностержней .....	117
7.	Выводы .....	119
8.	Список литературы .....	121
9.	Благодарности .....	133

# 1. Введение

## Актуальность

Метаматериалами называют искусственно созданные композитные материалы, характерный размер структуры которых много меньше длины волны используемого электромагнитного излучения [1]. Функциональные свойства метаматериалов определяются одновременно как химическим составом структурных элементов – «метаатомов», так и их формой, размерами и взаимным расположением, что позволяет реализовывать уникальные, практически не встречающиеся в природе эффекты, например, отрицательное преломление электромагнитного излучения и визуализацию объектов с разрешением выше дифракционного предела.

Интересными и перспективными для нанофотоники оптическими свойствами обладают гиперболические метаматериалы [2]. Их отличительной особенностью является высокая одноосная анизотропия структуры и функциональных свойств. Главные компоненты тензора диэлектрической (или магнитной) проницаемости, соответствующие направлениям вдоль и поперек оптической оси, имеют противоположные знаки,  $\epsilon_{\parallel}\epsilon_{\perp} < 0$ , вследствие чего изочастотная поверхность представляет собой однополостный или двуполостный гиперboloид. Для реализации подобной анизотропии необходимо ограничить свободное движение электронов вдоль одного или двух направлений, поэтому гиперболические метаматериалы формируют на основе многослойных металл/диэлектрических наноструктур или массивов ориентированных металлических наностержней в диэлектрической матрице. Последние сложнее в изготовлении, однако обладают рядом преимуществ, в частности, бóльшим коэффициентом пропускания в оптическом диапазоне, что значительно снижает потери [3]. В данной конфигурации оптические свойства гиперболических метаматериалов во многом определяются длиной наностержней и объёмной долей металла. Отдельной амбициозной задачей остаётся синтез гиперболических метаматериалов, функциональными свойствами которых можно управлять не только на стадии формирования, но и непосредственно в процессе использования [2].

Эффективным способом изготовления массивов металлических наностержней является темплатное электроосаждение [4]. Данный метод сочетает в себе простоту темплатного синтеза и широкие возможности электрохимического осаждения: диаметр наностержней и плотность их упаковки определяются структурой темплата, длина пропорциональна протекшему заряду, а потенциал осаждения позволяет управлять микроструктурой металла [5]. Однако, инструментальная простота метода не гарантирует равномерное заполнение темплата металлом [6]: формирующиеся наностержни часто

характеризуются значительной дисперсией по длине. Отметим, что общепринятой причины неравномерного роста металла в литературе не описано, а представленные методы уменьшения дисперсии наностержней по длине нуждаются в обосновании и дальнейшем улучшении.

Учитывая диэлектрическую природу анодного оксида алюминия (АОА), возможность формирования плёнок с упорядоченным расположением цилиндрических пор с узким распределением по размерам, а также высокую термическую, механическую и химическую стабильность [7], данный материал является наиболее подходящим темплатом для получения гиперболических метаматериалов.

**Целью данной работы** является разработка методики получения металл-оксидных нанокompозитов на основе пористых плёнок анодного оксида алюминия, проявляющих свойства гиперболических метаматериалов, функциональными характеристиками которых можно управлять непосредственно в процессе использования.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Теоретическое моделирование оптических свойств гиперболических метаматериалов для определения требований к геометрическим параметрам темплата и металлических наностержней.
2. Оптимизация условий формирования темплатов на основе анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой.
3. Разработка методики подготовки темплатов для получения нанокompозитов с заданной объёмной долей металла.
4. Теоретическое моделирование темплатного электроосаждения и экспериментальное изучение его кинетики для выбора условий, обеспечивающих узкое распределение наностержней по длине.
5. Исследование зависимости функциональных свойств гиперболических метаматериалов от химического состава и геометрических параметров массивов металлических наностержней.
6. Разработка и экспериментальная демонстрация способов *in situ* управления оптическими свойствами гиперболических метаматериалов непосредственно в процессе их использования.

#### **Научная новизна**

1. Впервые продемонстрирована возможность использования метода спектроскопии электрохимического импеданса для *in situ* изучения эволюции границы раздела металл/оксид/электролит на начальных стадиях роста пористой плёнки анодного оксида алюминия.

2. Систематизировано влияние температуры электролита и толщины оксидной плёнки на морфологию пористой структуры анодного оксида алюминия.
3. Впервые продемонстрирован способ получения нанокомпозитов на основе анодного оксида алюминия с объёмной долей металла меньше, чем пористость темплата.
4. Разработана численная модель темплатного электроосаждения, результаты использования которой подтверждены экспериментально. С помощью разработанного комплекса аналитических выражений формальной кинетики электроосаждения предложены электрохимические приёмы, позволяющие определить параметры темплата непосредственно в процессе электроосаждения или перед его началом.
5. Впервые получен градиентный гиперболический метаматериал и показана возможность выбора необходимых оптических свойств материала непосредственно в процессе его использования.

### **Практическая и теоретическая значимость работы**

В результате выполнения работы разработана эффективная методика синтеза гиперболических метаматериалов на основе массивов металлических наностержней в темплатах из анодного оксида алюминия. Получение образцов с заданным составом и структурой, основанное на результатах теоретического моделирования, позволило экспериментально изучить уникальные оптические, магнитооптические и нелинейно-оптические свойства гиперболических метаматериалов, многие из которых долгое время оставались лишь предсказаниями. В ходе выполнения работы для *in situ* исследования процесса анодирования алюминия был успешно применён метод спектроскопии электрохимического импеданса, показана эффективность ионного травления барьерного слоя для получения темплатов с минимально возможной пористостью. Систематизировано влияние температуры электролита на кинетику анодирования и морфологию формирующихся плёнок. Разработана и экспериментально подтверждена численная модель, описывающая кинетику темплатного электроосаждения и других электрохимических процессов на модифицированном пористой плёнкой электроде. Впервые получены градиентные гиперболические метаматериалы, с помощью которых можно в широком диапазоне варьировать положение оптического резонанса, перемещая зондирующий пучок света по поверхности образца. Продемонстрированная взаимосвязь между хроноамперограммами темплатного электроосаждения и эволюцией морфологии металлических наноструктур в порах темплата может лечь в основу новых теоретических моделей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (гранты № 14-13-00809, № 18-73-10151) и РФФИ (гранты № 18-33-01241, № 20-33-90277).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. В ходе анодирования алюминия на дне пор присутствует барьерный слой, морфология которого не изменяется после завершения анодной поляризации электрода. Локальный максимум тока в процессе первого анодирования обусловлен экстремумом площади электроактивной поверхности алюминия, возникающим в ходе перестройки пористой структуры.
2. В процессе анодирования алюминия при постоянном напряжении в кинетическом режиме увеличение температуры электролита приводит к росту доли диффузионного тока и, при одинаковой толщине формирующихся плёнок анодного оксида алюминия, уменьшению степени упорядочения их пористой структуры. Диффузионный режим анодирования является недостаточным условием упорядочения пор.
3. Увеличение напряжения анодирования в процессе формирования анодного оксида алюминия позволяет контролируемо блокировать поры и изменять объёмную долю металла в нанокompозитах на основе получаемых таким образом темплатов.
4. Ионное травление барьерного слоя в вакууме является воспроизводимым методом подготовки темплатов анодного оксида алюминия с минимально возможной пористостью.
5. Хроноамперограммы темплатного электроосаждения могут быть использованы для определения произведения пористости темплата на долю активных пор непосредственно в процессе роста наностержней.
6. При формировании токосъёмника методами вакуумного напыления металл осаждается в том числе на стенки пор темплата. Такая морфология токосъёмника является причиной образования нанотрубок на ранних стадиях темплатного электроосаждения. Особенности морфологии основания растущих наноструктур приводят к локальному максимуму тока на хроноамперограммах, регистрируемых на первом этапе темплатного электроосаждения. В случае электроосаждения Au, у основания наноструктур размер кристаллитов металла существенно меньше диаметра пор, в то время как с ростом длины он возрастает до сотен нанометров.
7. Модификация нанокompозитов ферромагнетиком – напыление тонкой ферромагнитной плёнки или формирование на торце золотых наностержней дополнительного ферромагнитного сегмента – позволяет управлять положением точки нулевого значения диэлектрической проницаемости с помощью внешнего магнитного поля.
8. Приложение к токосъёмнику латеральной разности потенциалов позволяет создавать массив металлических наностержней переменной длины и градиентный гиперболический метаматериал на его основе, оптические свойства которого можно



контролируемо настраивать в широком диапазоне непосредственно в процессе использования.

### **Достоверность результатов работы**

Представленные в работе результаты получены с помощью комплекса современных теоретических подходов для моделирования физико-химических процессов и экспериментальных методов исследования материалов и подтверждаются их воспроизводимостью, внутренней непротиворечивостью и соответствием общим физико-химическим законам. Морфологию барьерного слоя изучали *ex situ* и *in situ* с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. Кинетику анодирования и темплатного электроосаждения исследовали с помощью метода вольтамперометрии, подкрепляя выводы данными гравиметрии, хроноамперо- и кулонометрии. Морфологию темплатов анодного оксида алюминия и нанокompозитов на его основе изучали методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Для определения качественного состава массивов металлических наностержней использовали методы порошковой рентгеновской дифракции, электронной дифракции и локального рентгеноспектрального микроанализа. Оптические свойства гиперболических метаматериалов изучали методами оптической спектрометрии и эллипсометрии. Выводы, основанные на теоретических расчётах, подтверждали экспериментальными наблюдениями.

### **Личный вклад соискателя**

Соискатель принимал активное участие в постановке цели и задач исследования, планировал, подготавливал и лично, а также в сотрудничестве с руководимыми им студентами участвовал в получении образцов плёнок анодного оксида алюминия и металлооксидных нанокompозитов на их основе. Применял метод спектроскопии электрохимического импеданса для *in situ* изучения морфологии барьерного слоя в процессе формирования пористых плёнок. Самостоятельно получил и обработал бóльшую часть данных растровой электронной микроскопии. Проанализировал данные рентгеновской и электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии. Освоил теоретическое моделирование оптических свойств материалов в рамках модели эффективной анизотропной среды. Самостоятельно разработал программное обеспечение для численного моделирования электрохимических процессов и вывел комплекс аналитических уравнений для верификации полученных результатов. Принимал участие в научно-исследовательских конференциях. Готовил тексты научных статей и отчётов, а также иллюстрировал их графиками и схемами.

### **Публикации и апробация работы**

По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных статей в международных журналах, индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены на 33 конференциях в виде стендовых и устных докладов, в том числе: «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2021), Science & Progress 2021 (Санкт-Петербург, 2021), METANANO (онлайн, 2021, Санкт-Петербург, 2019, Сочи, 2018), «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плёт, 2021), «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов» (Москва, 2020), «Актуальные проблемы неорганической химии» (онлайн, 2020, Звенигород, 2018, 2015, 2014), «КоМУ» (Ижевск, 2020, 2018), «Енисейская фотоника – 2020» (Красноярск, 2020), Физикохимия (Москва, 2019, 2018), IX и V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019, 2015), 53-я, 52-я, 51-я, 49-я, 48-я Школы ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (Санкт-Петербург, 2019, 2018, 2017, 2015, 2014), «ICLO 2018» (Санкт-Петербург, 2018), «Нанопизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2018), «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2017), Общемоковский семинар по электрохимии (Москва, 2017), «НАНО 2016» (Москва, 2016), «Фундаментальные химические исследования XXI-века» (Москва, 2016), Менделеевская конференция молодых ученых (Самара, 2016, Волгоград, 2014), Международный молодежный научный форум «Ломоносов» (Москва, 2016, 2014).

### **Объем и структура работы**

Работа состоит из введения, списка сокращений и обозначений, обзора литературы, теоретической части, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и благодарностей. Работа изложена на 133 страницах, содержит 81 рисунок, 4 таблицы и 197 ссылок на литературные источники.

## 2. Список сокращений и обозначений

АОА	анодный оксид алюминия;
АСМ	атомно-силовая микроскопия
ГММ	гиперболический метаматериал;
МУРР	малоугловое рентгеновское рассеяние;
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия;
РЭМ	растровая электронная микроскопия;
СЭИ	спектроскопия электрохимического импеданса;
ENP	полос действительной части главной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, соответствующей направлению поперек оптической оси (epsilon-near-pole);
ENZ	нулевое значение действительной части главной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, соответствующей направлению вдоль оптической оси (epsilon-near-zero);
MPS	(3-меркаптопропил)триметоксисилан;
UPD	дофазовое осаждение (underpotential deposition);
$A$	геометрическая площадь электрода;
$A_p$	кажущаяся площадь поры;
$A_0$	площадь поперечного сечения канала, в котором расположен заглубленный электрод;
$C$	ёмкость конденсатора;
$c$	скорость света в вакууме; концентрация ионов;
$c^*$	объёмная концентрация реагента;
$c_i$	концентрация ионов $i$ -го типа;
$c_i^*$	объёмная концентрация ионов $i$ -го типа;
$c_i^S$	приповерхностная концентрация ионов $i$ -го типа;
$c_i^\phi$	концентрация ионов $i$ -го типа в устье пор;
$c'_{i,j}$ и $c_{i,j}$	концентрации ионов $i$ -го типа в $j$ -й точке пространственной сетки в настоящий момент времени и на предыдущем шаге
$D$	коэффициент диффузии;
$D_i$	коэффициент диффузии ионов $i$ -го типа;
$D_S$	коэффициент диффузии реагента в порах темплата;
$D_{S,i}$	коэффициент диффузии ионов $i$ -го типа в порах темплата;

$d_p$	диаметр пор;
$d_{int}$	расстояние между центрами пор;
$E$	потенциал электрода;
$E_{Ox/Red}^0$	стандартный потенциал пары $Ox/Red$ ;
$E_{Ox/Red}^{0'}$	формальный потенциал пары $Ox/Red$ ;
$E_{Ox/Red}^{eq}$	равновесный потенциал пары $Ox/Red$ ;
$E_{st} (E_{rev})$	потенциал начала (изменения направления) развёртки потенциала при циклической вольтамперометрии;
$F$	число Фарадея (96485 Кл/моль);
$H$	точка на координатной сетке, соответствующая поверхности темплата;
$h$	толщина барьерного слоя;
$I$	ток;
$I_0$	ток обмена;
$I_m$	смешанный стационарный ток;
$I_k$	кинетический ток;
$I_d (I_{d,lim})$	(предельный) диффузионный ток;
$I_d^{int}$	внутренний диффузионный ток в каналах темплата в отсутствие внешних диффузионных ограничений;
$I_d^{ext}$	внешний диффузионный ток к поверхности темплата, равный по величине диффузионному току к гладкому электроду той же площади;
$I_{dep}$	плотность тока электроосаждения;
$I_\phi$	предельный диффузионный ток в тонкослойной ячейке;
$I_r$	предельный диффузионный ток на микроэлектроде;
$I_{Ox}$	коттрелловский ток к поверхности гладкого электрода;
$i$	плотность тока;
$i_0$	плотность тока обмена;
$i_p$	плотность тока пика на циклической вольтамперограмме;
$i_{max}$	плотность тока максимума в процессе прогрессирующего зародышеобразования;
$J_i$	поток ионов $i$ -го типа;
$k$	отношение плотности заряда анодирования к толщине сформированной пористой плёнки;

$k_{\parallel}$ ( $k_{\perp}$ )	параллельная (перпендикулярная) оптической оси компонента волнового вектора;
$k_0$	стандартная гетерогенная константа скорости;
$k_f$ ( $k_b$ )	константа скорости прямой (обратной) реакции;
$k_n$	константа зародышеобразования;
$L$	индуктивность катушки;
$l$	длина нанонити;
$M$	молярная масса осаждаемого металла;
$m$	масса;
$N$	количество электродов; количество зародышей; последняя точка координатной сетки;
$N_0$	предельное количество зародышей;
$n$	количество электронов, участвующих в реакции;
$n_{crit}$	размер критического зародыша;
$n_o$ ( $n_e$ )	показатели преломления для $s$ - ( $p$ -) поляризованного электромагнитного излучения;
$p$	пористость;
$Q$	заряд, протекший во время анодирования или электроосаждения;
$q$	плотность заряда, протекшего во время анодирования или электроосаждения; вектор обратного пространства;
$R$	универсальная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ); сопротивление резистора;
$r_p$	радиус пор;
$r_0$	радиус микроэлектрода;
$S$	площадь электроактивной поверхности электрода;
$T$	абсолютная температура;
$T_+$ и $T_-$	коэффициенты пропускания, измеренные при противоположных направлениях внешнего магнитного поля;
$t$	время;
$t_{max}$	время максимума тока в процессе прогрессирующего зародышеобразования;

$t_{sp}$	время перехода от радиальной диффузии к линейному массопереносу во внешнем диффузионном слое;
$U$	разность потенциалов при анодировании;
$U_{high}$	увеличенное напряжение анодирования, при котором происходит контролируемое блокирование пор;
$U_{low}$	напряжение анодирования для формирования прямых каналов;
$u_i$	подвижность ионов $i$ -го типа;
$V_m$	молярный объём металла;
$x$	координата точки в нормальном по отношению к электроду направлении;
$Y$	адмиттанс;
$Y'$ и $Y''$	действительная и мнимая части адмиттанса;
$Z$	импеданс;
$Z'$ и $Z''$	действительная и мнимая части импеданса;
$z_i$	заряд ионов $i$ -го типа;
$\alpha$	коэффициент переноса;
$\alpha_{i,j}$ и $\beta_{i,j}$	прогоночные коэффициенты для ионов $i$ -го типа в $j$ -й точке пространственной сетки;
$\Gamma$	отношение потока ионов к поверхности темплата и гладкого электрода той же площади;
$\gamma$	угол поворота плоскости поляризации;
$\gamma_i$	коэффициент активности ионов $i$ -го типа;
$\Delta t$	шаг по временной сетке;
$\Delta x$	шаг по координатной сетке;
$\Delta E_{pp}$	разность между потенциалами пиков на циклической вольтамперограмме;
$\delta$	толщина диффузионного слоя для гладкого электрода и толщина внешнего диффузионного слоя для модифицированного электрода;
$\delta_{eff}$	эффективная толщина диффузионного слоя;
$\delta_d$	эффективная толщина внешнего диффузионного слоя;
$\delta_k$	«кинетическая» длина, которую можно представить как дополнительную длину пор, обусловленную кинетикой переноса заряда;
$\varepsilon$	относительная диэлектрическая проницаемость;
$\varepsilon_0$	диэлектрическая постоянная ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ );

$\varepsilon'$ и $\varepsilon''$	действительная и мнимая части относительной диэлектрической проницаемости;
$\varepsilon_{\parallel}$ ( $\varepsilon_{\perp}$ )	главная компонента тензора диэлектрической проницаемости, соответствующая направлению вдоль (поперек) оптической оси;
$\zeta$	объёмная доля металла в нанокompозите;
$\eta$	перенапряжение;
$\theta$	угол падения света на образец;
$\kappa$	коэффициент распределения, связывающий концентрации ионов внутри плёнки и за её пределами;
$\kappa_{AOA}$ ( $\kappa_{Au}$ )	выход по току в процессе анодирования (электроосаждения золота);
$\lambda$	длина волны электромагнитного излучения;
$\lambda_i$	параметр, связывающий шаг по координатной сетке, шаг по временной сетке и коэффициент диффузии ионов $i$ -го типа;
$\lambda_{S,i}$	параметр, связывающий шаг по координатной сетке, шаг по временной сетке и коэффициент диффузии ионов $i$ -го типа в каналах темплата;
$\mu$	относительная магнитная проницаемость;
$\nu$	скорость движения электролита; скорость развёртки потенциала;
$\xi$	коэффициент наклона линейного участка графика зависимости обратного квадрата тока от времени;
$\rho$	плотность осаждаемого металла; магнитный контраст;
$\tau$	момент перехода от внутренней диффузии к внешней;
$\phi$	толщина пористого слоя или темплата;
$\varphi$	доля доступных для электроосаждения каналов анодного оксида алюминия;
$\chi$	эффективность формирования анодного оксида алюминия;
$\psi$	параметр, связывающий стандартную гетерогенную константу скорости, скорость развёртки потенциала и коэффициент диффузии;
$\omega$	частота электромагнитного излучения; частота модуляции потенциала; массовая доля примесей;

### 3. Обзор литературы

#### 3.1. Гиперболические метаматериалы

##### 3.1.1. Метаматериалы

Любой материал, параметры структуры которого много меньше длины волны взаимодействующего с ним электромагнитного излучения  $\lambda$ , может быть представлен как эффективная среда. В этом случае его оптические свойства определяются значениями диэлектрической ( $\epsilon$ ) и магнитной ( $\mu$ ) проницаемостей, которые зависят от состава структурных элементов и их расположения. В природных объектах структурными элементами обычно являются атомы. Однако можно составить материал и из более крупных частиц – метаатомов – и управлять параметрами  $\epsilon$  и  $\mu$ , изменяя их химический состав, размер и взаимное расположение. Искусственно созданные материалы с конструируемыми физическими свойствами, состоящие из повторяющихся элементов, размер которых много больше размеров атомов или молекул, но много меньше длины волны электромагнитного излучения интересующего диапазона, называют метаматериалами [1].

Началом бурного развития метаматериалов стала разработка в 2000 году образца,  $\epsilon$  и  $\mu$  которого в определённом диапазоне частот одновременно принимали отрицательное значение (рис. 3.1) [9]. В соответствии с теоретическими предсказаниями В.Г. Веселаго 1967 года [10], образец продемонстрировал отрицательный показатель преломления, составивший  $-2,7$  для излучения частотой 10,5 ГГц [8]. Среди множества других уникальных физических



Рисунок 3.1. Фотография метаматериала, состоящего из массива разомкнутых кольцевых резонаторов и металлических полосок [8]. Период структуры в латеральном направлении – 5 мм.

эффектов, которые были реализованы с помощью метаматериалов, можно выделить возможность получения изображений со сверхвысоким разрешением. Рассеянные на объекте волны можно условно поделить на две категории [11]. Информацию о крупных особенностях объекта несут в себе низкочастотные волны, они слабо затухают в средах с положительным показателем преломления и поэтому распространяются на большие расстояния, переходя из так называемого ближнего поля объекта в дальнее. Напротив, тонкая структура передаётся с помощью коротких волн, которые экспоненциально затухают и не выходят за пределы ближнего поля. Суперлинза из метаматериала с



отрицательным показателем преломления способствует увеличению амплитуды коротковолнового излучения, что позволяет преодолеть дифракционный предел [12].

Серьёзным препятствием для получения метаматериалов с отрицательным показателем преломления в видимом диапазоне электромагнитного излучения ( $\sim 10^{15}$  Гц) является масштабирование резонаторов достаточно сложной морфологии (см. рис. 3.1) до структур размером порядка десятков нанометров [13]. Поэтому большой интерес представляет подкласс гиперболических метаматериалов (ГММ), которые также проявляют необычные и перспективные для различных приложений оптические свойства, но гораздо проще в изготовлении [2].

### 3.1.2. Гиперболический закон дисперсии

Главной особенностью гиперболических метаматериалов является высокая одноосная оптическая анизотропия. В тензоре диэлектрической (или магнитной) проницаемости:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

главные компоненты, соответствующие направлениям вдоль и поперек оптической оси, имеют противоположные знаки:  $\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp} < 0$  [14]. В результате поверхность постоянной частоты в соответствии с законом дисперсии:

$$\frac{k_{\parallel}^2}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{k_{\perp}^2}{\varepsilon_{\parallel}} = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (3.2)$$

принимает вид однополостного или двуполостного гиперboloида (рис. 3.2). В уравнении 3.2  $k_{\perp}$  и  $k_{\parallel}$  – перпендикулярная и параллельная оптической оси компоненты волнового вектора,  $\omega$  – частота,  $c$  – скорость света в вакууме.

Для реализации гиперболической дисперсии необходимо ограничить свободное движение электронов вдоль одного или двух направлений [14]. Поэтому наиболее

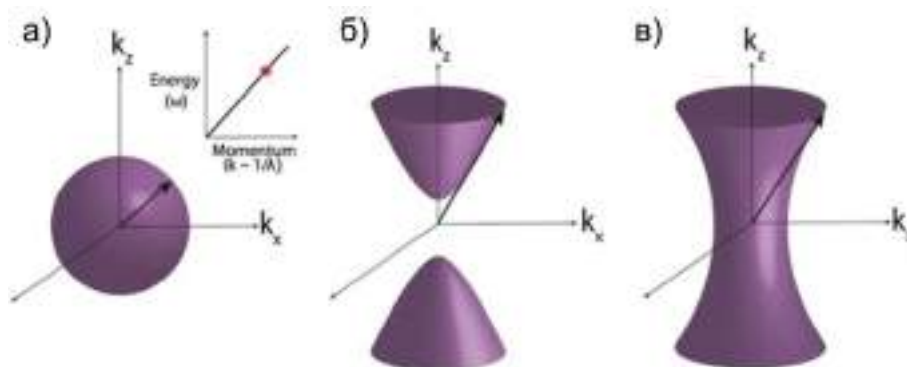


Рисунок 3.2. Поверхность постоянной частоты для изотропного диэлектрика (а) и гиперболической среды с одним (б) и двумя отрицательными главными компонентами тензора диэлектрической (магнитной) проницаемости [3].

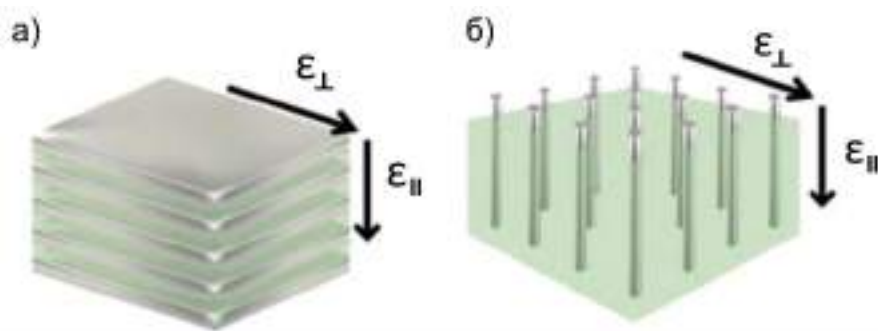


Рисунок 3.3. Схематичное изображение гиперболического метаматериала на основе многослойной металл-диэлектрической структуры (а) и массива металлических наностержней в диэлектрической матрице (б) [3].

естественными конфигурациями ГММ являются многослойные металл-диэлектрические структуры и массивы металлических наностержней в диэлектрической матрице (рис. 3.3). Материалы для создания нанокомпозита подбираются, исходя из целевого диапазона длин волн. Например, для работы в ультрафиолетовом диапазоне используют Al, Ag и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве диэлектрика [2]. Для видимого диапазона применяют Au, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>.

### 3.1.3. Функциональные свойства и применение гиперболических метаматериалов

Расчётные спектры диэлектрической проницаемости гиперболических метаматериалов представлены на рисунке 3.4. Наибольший интерес представляют две особенности: полюс (epsilon-near-pole, ENP) и нулевое значение (epsilon-near-zero, ENZ) действительных частей главных компонент тензора диэлектрической проницаемости. В этих точках происходит изменение режима дисперсии, что сопровождается значительным

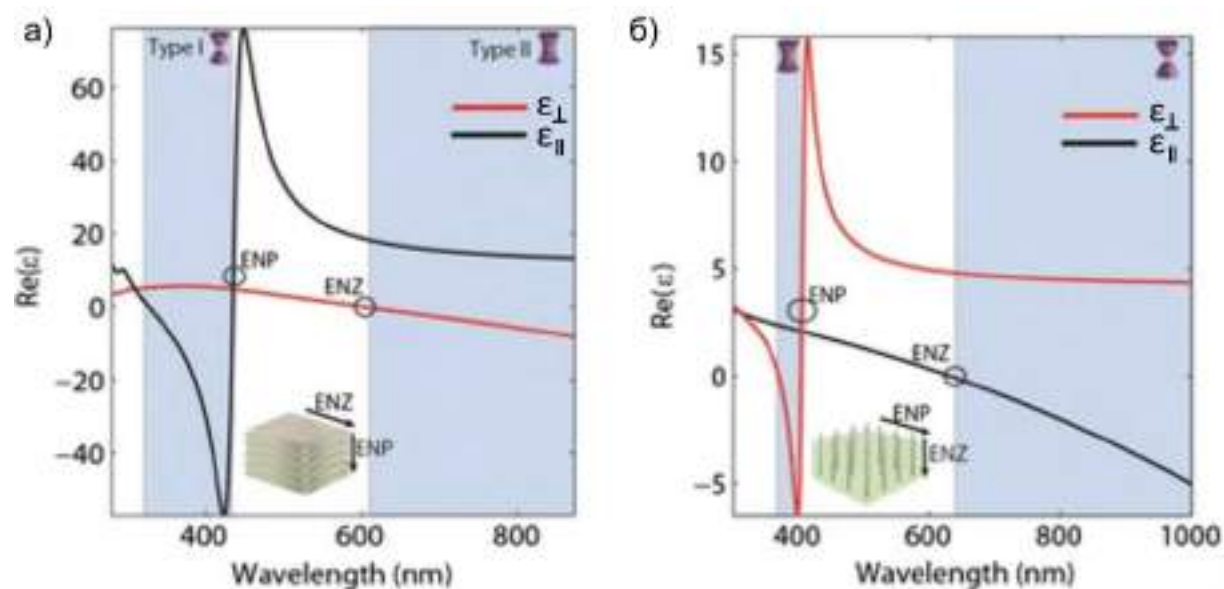


Рисунок 3.4. Дисперсия действительных частей диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в многослойной металл-диэлектрической структуре (а) и массиве металлических наностержней в диэлектрической матрице (б) [3]. Область гиперболической дисперсии обозначена синим цветом.

уменьшением коэффициента пропускания. С микроскопической точки зрения, поглощение в точках ENZ и ENP связано с возбуждением плазмонных резонансов – коллективных колебаний электронов в направлении вдоль и поперёк оптической оси, соответственно (рис. 3.5) [15]. Положение точки ENP в большей степени определяется химическим составом нанокompозита, а точка ENZ значительно смещается при изменении длины наностержней и объёмной доли металла [16], что позволяет управлять оптическими свойствами метаматериала, контролируя геометрические параметры его структуры.

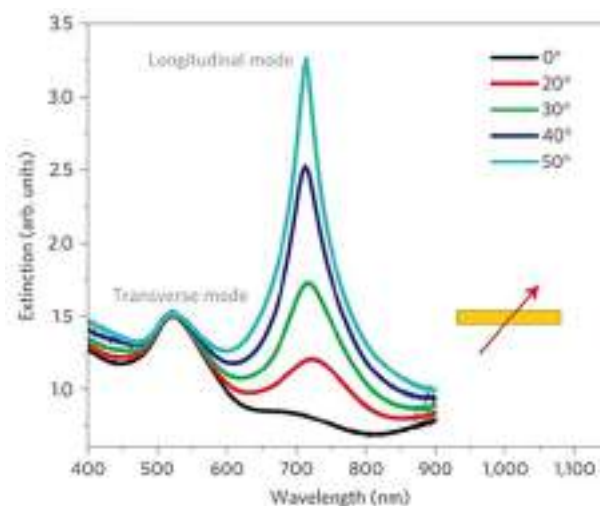


Рисунок 3.5. Спектр экстинкции гиперболического метаматериала на основе массива золотых наностержней в матрице анодного оксида алюминия, измеренный в геометрии на пропускание для разных углов падения света [15].

Продольный плазмонный резонанс в ГММ возбуждается лишь *p*-поляризованным светом при ненулевом угле падения [17], в противном случае отсутствует компонента вектора напряжённости электрического поля, сонаправленная с осью наностержней. Поэтому ГММ можно использовать как фильтр с узким угловым диапазоном пропускания [18]. Если совместить такой фильтр со щелью, которая используется в оптической схеме для формирования изображения, ГММ способен эффективно поглощать свет, отклоняющийся от нормали, благодаря чему в значительной степени подавляется рассеяние и дифракция света, позволяя реализовать безлинзовую передачу изображения на значительные расстояния.

Как и метаматериалы с отрицательным показателем преломления, ГММ усиливают волны, затухающие в среде с положительным показателем преломления [2]. Суперлинза из ГММ позволяет получать изображения с чрезвычайно высоким разрешением (например,  $\lambda/20$  [19]) в видимом диапазоне электромагнитного спектра. С помощью ГММ была также решена задача преобразования ближнего поля объекта в дальнее. В работе [20] была представлена гиперлинза, которая состоит из слоёв серебра и оксида алюминия толщиной 35 нм, напылённых на поверхность кварца с углублением в форме полуцилиндра (рис. 3.6а). Сверхдифракционное изображение объекта формируется на интерфейсе кварц/ГММ, увеличивается в ГММ и распространяется далее с гораздо меньшими потерями. В качестве экспериментального подтверждения авторы получили изображение двух параллельных щелей шириной 50 нм, расположенных на расстоянии 80 нм (рис. 3.6б). Добавим, что

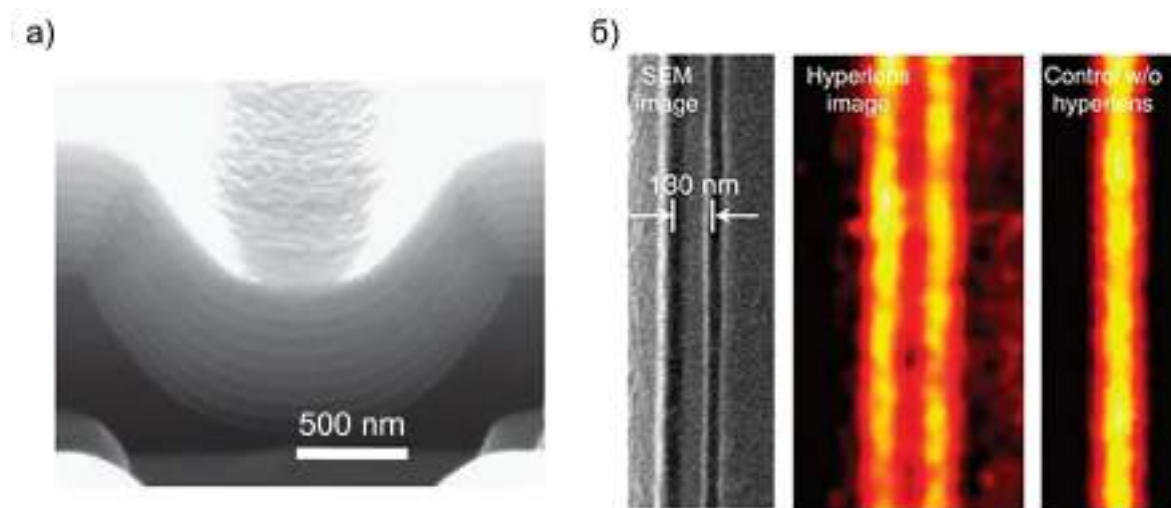


Рисунок 3.6. (а) РЭМ-изображение гиперлинзы, состоящей из слоёв серебра и оксида алюминия [20]. (б) Изображения двух линейных щелей шириной 35 нм, полученные при помощи растровой электронной (слева) и оптической микроскопии с использованием гиперлинзы (в центре) и без неё (справа) [20].

инвертированная геометрия эксперимента позволяет реализовать фотолитографию с разрешением выше дифракционного предела [21].

Стоит отдельно сказать, что с помощью ГММ впервые реализовали отрицательное преломление видимого электромагнитного излучения. В данном случае магнитная проницаемость и, как следствие, показатель преломления остаются больше нуля, то есть тангенциальная составляющая волнового вектора не изменяет своего направления. Однако из-за отрицательной диэлектрической проницаемости вдоль оптической оси изменяется знак тангенциальной составляющей вектора Умова-Пойнтинга. То есть групповая ( $\vec{v}_{gr}$ ) и фазовая ( $\vec{v}_{ph}$ ) скорости в ГММ разнонаправлены (рис. 3.7) [2, 14]. Впервые эффект продемонстрировали в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн на примере

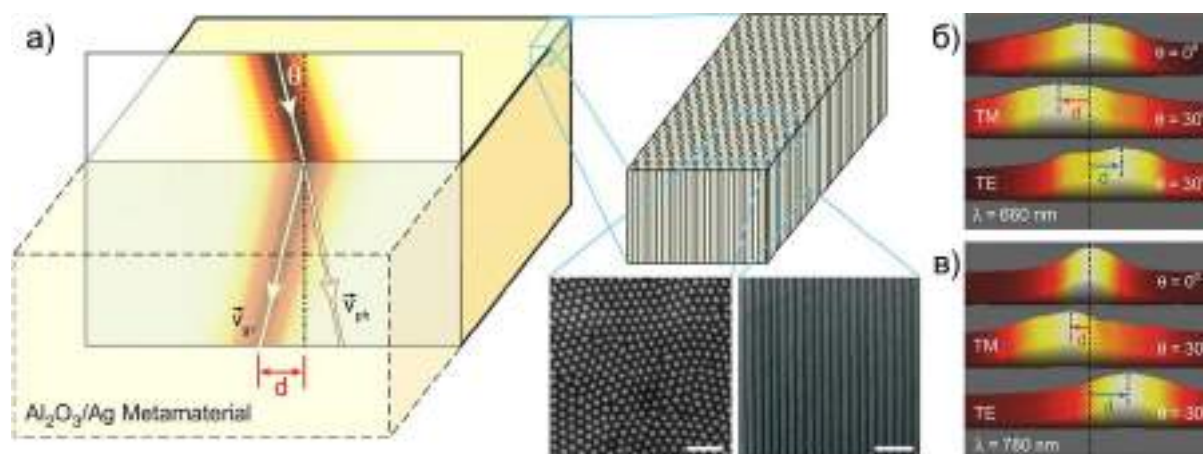


Рисунок 3.7. Схема преломления света в массиве серебряных нанонитей в матрице анодного оксида алюминия (а) и профиль интенсивности прошедшего через массив света с длиной волны 660 (б) и 780 нм (в) [22]. Размер масштабной метки 500 нм.

многослойной структуры, состоявшей из чередующихся слоёв  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  и  $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$  толщиной 80 нм [23]. В видимом диапазоне отрицательная рефракция была экспериментально подтверждена с помощью сверхрешёток  $\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$  [24] и массива серебряных нанонитей в матрице анодного оксида алюминия (АОА) (рис. 3.7) [22].

Отметим, что несмотря на относительную простоту получения многослойных наноструктур, ГММ на основе массивов металлических наностержней обладают рядом преимуществ. Например, отрицательное преломление света реализуется в условиях гиперболической дисперсии типа I (двуполостной гиперболоид). Для многослойных структур это достаточно узкий диапазон (рис. 3.4а), который к тому же сопровождается значительными потерями из-за сильного отражения света [3]. В ГММ на основе металлических наностержней необходимый режим реализуется в широком диапазоне длин волн (рис. 3.4б). С другой стороны, оптические свойства массивов металлических наностержней крайне чувствительны к показателю преломления окружающей среды, что позволяет создавать сверхчувствительные (более  $3 \cdot 10^4$  нм на единицу показателя преломления) биосенсоры [15] и детекторы водорода [25].

#### *3.1.4. Получение гиперболических метаматериалов на основе металлических наностержней*

Размер структурных элементов гиперболического метаматериала и расстояние между ними должны быть много меньше длины волны видимого света. Это значит, что методы фотолитографии, хорошо зарекомендовавшие себя при структурировании различных материалов на субмикронном уровне, в данном случае не применимы. Мощным инструментом наноструктурирования является электронная литография, однако данный метод достаточно сложно поддаётся масштабированию.

В последнее время активно развиваются методы физического напыления массивов одномерных металлических наноструктур в диэлектрической матрице [26-28]. Их перспективы связаны с высокой воспроизводимостью вкупе с возможностью масштабирования и настройки геометрических параметров материала. Кроме того, уже на сегодняшний день доступен широкий выбор материалов как для металлической, так и диэлектрической компонент нанокомпозиата. Например, авторам работы [26] с помощью одновременного магнетронного распыления мишеней серебра и оксида алюминия удалось сформировать массив  $\text{Ag}$  наностержней в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.8а). В спектрах пропускания полученных образцов наблюдаются достаточно узкие полосы продольного плазмонного резонанса, а их положение коррелирует с мощностью распыления  $\text{Ag}$  мишени (рис. 3.8б). Ключевой особенностью предложенной методики является дополнительная

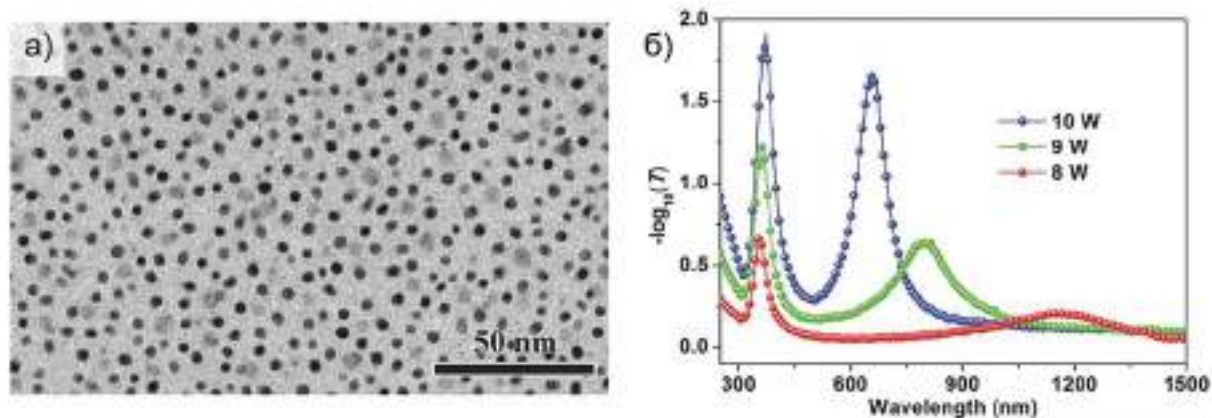


Рисунок 3.8. (а) ПЭМ-изображение нанокompозита Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом магнетронного напыления с дополнительной радиочастотной модуляцией потенциала подложки. (б) Спектры пропускания образцов, полученных при различной мощности распыления Ag мишени [26].

радиочастотная модуляция потенциала подложки, которая способствует равномерному зарождению металла в том числе и на аморфных непроводящих подложках.

На данный момент гораздо более распространенными остаются ГММ, полученные методом темплатного электроосаждения [15, 22, 25]. В рамках этого подхода можно независимо управлять геометрическими параметрами ГММ и его морфологией. Например, диаметр наностержней и плотность их упаковки определяются темплатом, а длина – зарядом, протекшим во время электроосаждения [4]. С помощью темплатного электроосаждения было получено множество разнообразных анизотропных наноструктур: массивы нанотрубок [29], интерметаллических и бисегментных наностержней [16], одномерных наноструктур типа ядро-оболочка [16, 30].

Благодаря упорядоченной структуре с узким распределением пор по размерам (рис. 3.9) [32], а также высокой термической, механической и химической стабильности, в качестве темплата для ГММ используют пористые плёнки анодного оксида алюминия, которые получают с помощью электрохимического окисления алюминия в кислых растворах электролитов. Диэлектрическая проницаемость АОА подходит для получения метаматериалов с гиперболической дисперсией в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн.

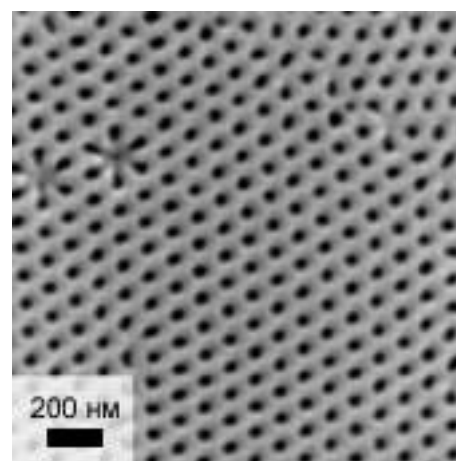


Рисунок 3.9. РЭМ-изображение поверхности пористой плёнки анодного оксида алюминия [31].

Для создания ГММ требуются массивы достаточно коротких (зачастую, менее 1 мкм) металлических наностержней [16], поэтому иногда используют не свободно стоящие

плёнки, а тонкие темплаты, сформированные на наиболее подходящей под конкретную задачу подложке, например, на поверхности стекла (рис. 3.10) [15, 17]. Для этого последовательно напыляют адгезионный слой  $Ta_2O_5$ , слой Au и Al. Далее Al электрохимически окисляют, травят в растворе щёлочи барьерный слой (подробнее о подготовке темплатов на основе АОА написано в главе 5.1.5), и осаждают в поры темплата необходимый металл. Подобный подход позволяет совместить производство ГММ с тонкоплёночными технологиями.



Рисунок 3.10. Схема сформированного на стекле темплата анодного оксида алюминия [17].

Если положение продольного плазмонного резонанса определяется диаметром наностержней, длиной и расстоянием между их центрами, то его добротность – распределением этих величин. Следовательно, в рамках методики получения ГММ необходимо обеспечить как можно меньшую дисперсию наноструктур по размеру. Отметим, что с помощью анодирования напылённых слоёв алюминия (рис. 3.10), получают достаточно тонкие темплаты, пористая структура которых остаётся разупорядоченной. Кроме того, необходимый для анодирования и электроосаждения слой золота вносит в работу ГММ дополнительные потери.

## 3.2. Пористые плёнки анодного оксида алюминия

### 3.2.1. Морфология пористых плёнок анодного оксида алюминия

На рисунке 3.11 приведены РЭМ-изображения анодного оксида алюминия, структура которого образована параллельными друг другу и перпендикулярными подложке цилиндрическими порами. В некоторых условиях они самоупорядочиваются в двумерный гексагональный массив, что обеспечивает их узкое распределение по диаметру ( $d_p$ ) и расстоянию между центрами ( $d_{int}$ ). На данный момент в литературе накоплена информация о достаточно большом количестве режимов, способствующих упорядочению пористой структуры [7, 34]. Известны способы получения плёнок с расстоянием между каналами в диапазоне от нескольких десятков нанометров до единиц микрометров [35-38]. Некоторые режимы анодирования приведены в Таблице 3.1.

Плёнки АОА образуются на поверхности алюминия или сплавов на его основе при их анодном окислении (анодировании). В зависимости от растворяющей способности электролита формируются пористые плёнки или плёнки барьерного типа [33]. При использовании кислых, так называемых порообразующих электролитов, параметры морфологии АОА определяются напряжением анодирования, составом электролита, его концентрацией и температурой. Например, известно, что расстояние между центрами пор линейно зависит от напряжения [7, 39]. При прочих равных, чем выше концентрация электролита, тем меньше напряжение, способствующее упорядочению пористой структуры [40]. На диаметр каналов и, соответственно, пористость ( $p$ ) большое влияние оказывает рН электролита и толщина плёнки ( $\phi$ ): чем больше  $\phi$ , тем больше времени требуется на формирование АОА, а следовательно стенки пор сильнее утоняются из-за постепенного растворения при контакте с кислотой [34]. Толщиной АОА можно управлять независимо, ограничивая плотность протекшего во время анодирования заряда ( $q$ ). Отметим, однако, что отношение толщины к заряду в общем случае зависит от условий анодирования и может варьироваться в достаточно широком диапазоне (например,

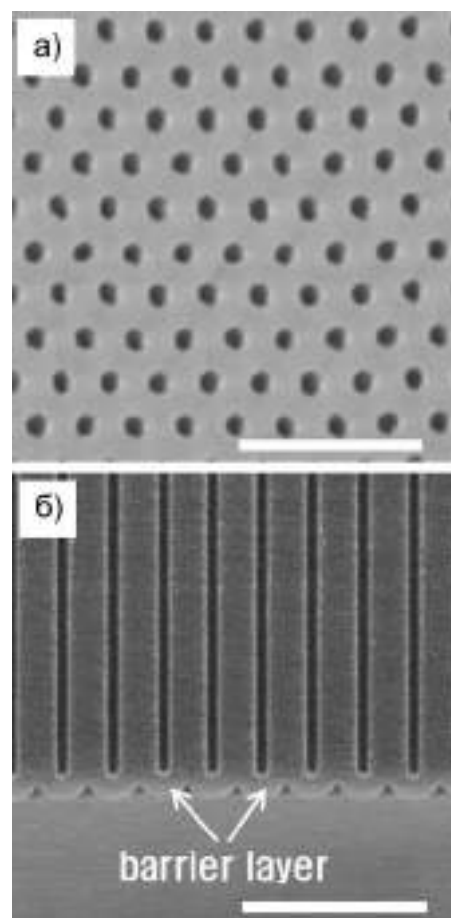


Рисунок 3.11. РЭМ-изображения верхней поверхности (а) и поперечного среза (б) пористой плёнки анодного оксида алюминия [33]. Размер масштабной метки 1 мкм.



Таблица 3.1. Условия анодирования, при которых наблюдается упорядочение каналов АОА, и геометрические параметры пористой структуры формирующихся плёнок.

Электролит	Напряжение анодирования ( $U$ ), В	Температура электролита, °С	Расстояние между порами ( $d_{int}$ ), нм	Диаметр пор ( $d_p$ ), нм	Пористость ( $p$ ), %	Ссылка
9,4 М $H_2SO_4$	10	60	25	12	21	[35]
2 М $H_2SO_4$	20	1 – 2	-	-	-	[40]
0,3 М $H_2SO_4$	25	-	66,3	24	12	[43]
0,3 М $H_2C_2O_4$	40	0	105	31	8	[32, 43]
0,3 М $H_2SeO_4$	48	0	112	10	1	[44]
0,3 М $H_2C_2O_4$	120	1	250	50	3,3	[45]
0,1 М $H_3PO_4$	195	-	501	158,4	9	[43]
1 М $CH_3C(OH)[PO(OH)_2]_2$	200	35	500	-	-	[36]

от 0,45 до 0,826  $\mu\text{м} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{К}^{-1}$  при анодировании в 0,3 М  $H_2SeO_4$  [41]). Кроме того, из-за химического растворения стенок пор концентрация кислоты и температура анодирования накладывают ограничение на максимальную толщину плёнки [42].

Наиболее противоречивым фактором остаётся температура электролита. Традиционно во время анодирования стараются поддерживать температуру близкой к 0 °С [46] или ниже, разбавляя водные электролиты этиловым спиртом или другими растворителями с низкой температурой замерзания [47]. Однако при этом значительно замедляется скорость анодирования. Увеличение температуры существенно ускоряет формирование плёнок, однако, сообщается, что при этом уменьшается степень упорядочения их пористой структуры [48-55]. С другой стороны, согласно результатам работы [35], при напряжении 10 В в 9,4 М  $H_2SO_4$  каналы самоорганизуются, наоборот, лишь при температуре 60 °С. Отметим, что зачастую авторы фиксируют не толщину плёнки, а время анодирования, что затрудняет сравнение полученных ими экспериментальных данных.

### 3.2.2. Формирование и рост анодного оксида алюминия

В обычных условиях на поверхности алюминия всегда присутствует сплошной оксидный слой барьерного типа [42]. При анодной поляризации его толщина увеличивается, что при постоянном приложенном напряжении приводит к падению

плотности тока (рис. 3.12). Если для получения АОА используют порообразующий электролит, ток проходит через минимум, соответствующий моменту зарождения пор, увеличивается и достигает стационарного значения. На транзIENTах может также наблюдаться локальный максимум тока. Авторы статьи [33] сообщают, что он появляется вследствие

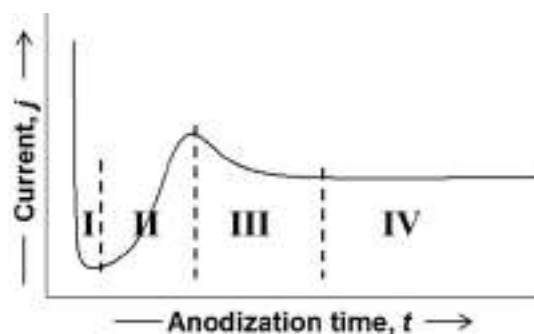


Рисунок 3.12. Характерная зависимость тока от времени в процессе анодного окисления алюминия при постоянном напряжении в порообразующих электролитах [33].

уменьшения плотности каналов за счёт объединения соседних пор, однако это неверное утверждение. Среднее расстояние между порами на верхней поверхности плёнки действительно меньше, чем на нижней, но поры не могут объединяться друг с другом – уменьшение плотности каналов происходит за счёт тупикования определённой доли пор [31].

Много лет общепринятой остаётся модель роста пористой плёнки АОА, предложенная О'Салливаном и Вудом в 1970 году [39]. Согласно модели, скорость роста АОА определяется соотношением между скоростями формирования барьерного слоя и его растворения, ускоренного за счёт поляризации связей Al – O и локального разогрева электролита на дне каналов. Плотность тока анодирования при этом определяется толщиной барьерного слоя ( $h$ ). Кроме того, величина  $h$  является важнейшим параметром с точки зрения морфологии пористой плёнки, так как, исходя из геометрических соображений, определяет  $d_{int}$  и  $d_p$ . С момента публикации работы О'Салливана и Вуда накопилось множество экспериментальных фактов, которые ей противоречат. В частности, теоретически предсказанная скорость роста пористых плёнок АОА значительно отличается от наблюдаемой экспериментально [56], модель не описывает немонотонное распределение примесей в стенках пор [57], а также не может объяснить существование узких окон упорядочения пористой структуры [40, 43].

Авторы работы [58] для уточнения механизма роста АОА анодировали напылённый на подложку алюминий с внедрённым слоем атомов вольфрама. Согласно модели О'Саливана и Вуда, так как расположенные вблизи центра поры атомы W раньше встраиваются в барьерный слой, в любой момент времени они должны быть ближе других к интерфейсу оксид/электролит. В эксперименте же W метки, попадая в барьерный слой, начинают двигаться не в направлении электролита, а к стенкам пор (рис. 3.13а). Для интерпретации наблюдаемого явления была предложена модель вязких потоков [59].

Авторы утверждают, что в сильном электрическом поле материал барьерного слоя становится пластичным, и под действием механических напряжений выталкивается в направлении стенок пор. Выводы модели вязких потоков были подтверждены с помощью численного моделирования потоков заряженных частиц в барьерном слое АОА [60]. Стоит, однако, сказать, что распределения ионных потоков в работе [60] были смоделированы без учёта механических напряжений в барьерном слое.

Мирзоев и соавторы сформулировали аналитическую трёхмерную модель для описания скоростей и траекторий ионов и инертных меток в барьерном слое АОА [56, 61]. Модель, основанная лишь на том, что внутри барьерного слоя не происходит накопления заряда, позволила объяснить множество экспериментальных фактов, включая скорость формирования пористой плёнки, распределение в стенках пор меток, внедрённых в алюминиевую подложку [58, 62], и анионов кислоты [57, 63] (рис. 3.13). Фактически предложенная модель дала вторую жизнь предположениям О’Салливана и Вуда.

Модель О’Салливана и Вуда и её модификации, как и модель вязких потоков постулирует существование на дне пор барьерного слоя, толщина которого не изменяется после выключения анодной поляризации (рис. 3.11). Однако на этот счёт существуют и альтернативные мнения. Например, Томпсон и Вуд для объяснения формирования двухслойных стенок пор предположили, что часть барьерного слоя, свободная от примесей, образуется электрохимически, а загрязнённый примесями слой оксида формируется из осаждающихся под действием электрического поля коллоидных частиц оксида алюминия, которые увлекают за собой анионы кислот [63]. Более радикальную модель предложили Пасчанка и Шнейдер [64, 65]. Их работы основываются на сходстве структуры АОА с конвективными ячейками Релея-Бенара и утверждают, что на дне пор в процессе роста АОА

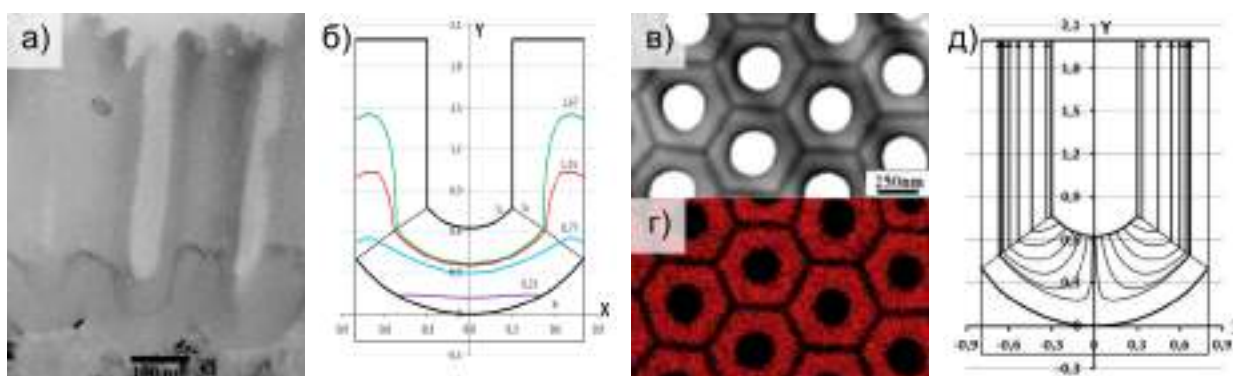


Рисунок 3.13. (а) ПЭМ-изображение среза плёнки анодного оксида алюминия, сформированной за 240 с в 0,4 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре 293 К [58]. (б) Теоретически рассчитанное расположение внедрённых в алюминиевую подложку атомов W на разных этапах анодирования [56]. (в, г) ПЭМ-изображение среза пористой плёнки, полученной в 0,1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и соответствующая карта распределения фосфора [57]. (д) Теоретически рассчитанные траектории движения анионов кислоты с подвижностью в 2 раза меньшей, чем у анионов  $\text{O}^{2-}$  [61].

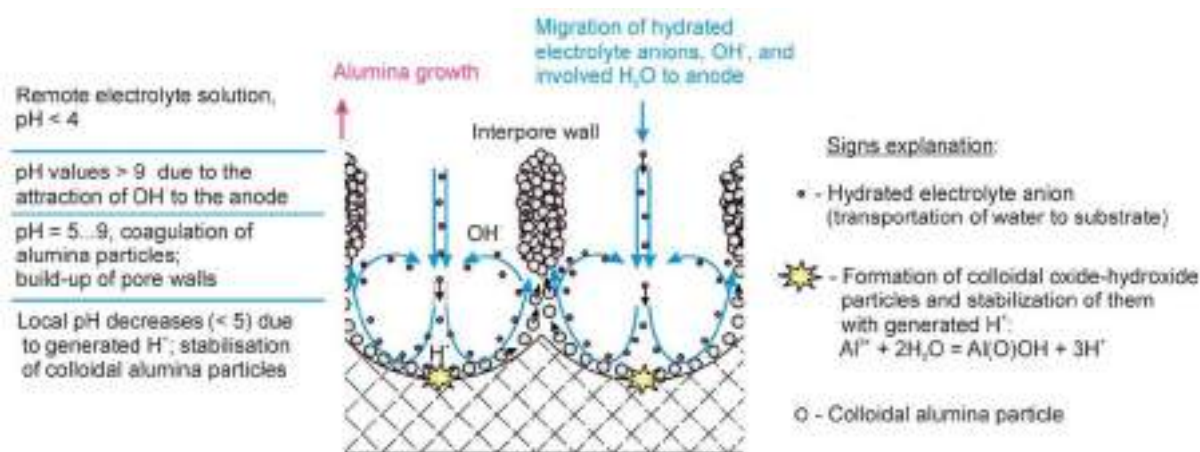


Рисунок 3.14. Схема формирования анодного оксида алюминия пористого типа, основанная на сходстве с конвективными ячейками Релея-Бенара [64].

барьерного слоя вовсе не существует. Стенки пор при этом формируются вследствие осаждения коллоидных частиц оксо-гидроксида алюминия, образующихся на границе раздела алюминий/электролит и распространяющихся от дна поры к её стенкам в виде торообразных потоков (рис. 3.14). При этом, так как масса коллоидных частиц больше, чем масса гидратированных анионов, значительно отличается радиус кривизны их траекторий, что позволило авторам объяснить формирование двухслойных стенок пор (рис. 3.13в,г). В рамках предложенной модели авторам также удалось интерпретировать транзиенты анодирования и объяснить некоторые особенности пористой структуры АОА. Однако попытки предсказать условия упорядочения пор не увенчались успехом как с количественной, так и с качественной точек зрения.

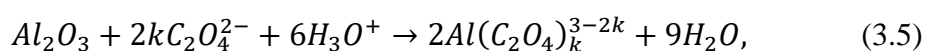
В каждой модели формирования АОА так или иначе обсуждается морфология барьерного слоя и, в частности, его толщина. В то же время наиболее широко применяемыми методами изучения морфологии барьерного слоя остаются растровая (РЭМ) [62] и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [58, 62]. Данные методы не могут быть использованы *in situ*, а, значит, не могут ни подтвердить, ни опровергнуть основные предположения описанных выше моделей.

### 3.2.3. Упорядочение пористой структуры анодного оксида алюминия

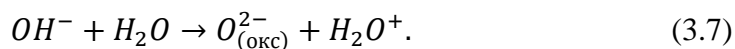
В процессе анодирования можно предложить следующую схему химических и электрохимических реакций, которые происходят на дне пор (рис. 3.15) [66]. Помимо электрохимического окисления алюминия на границе металл/оксид:



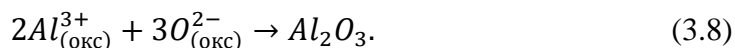
и химического растворения/комплексобразования оксида на границе с электролитом:



важнейшей стадией роста АОА является миграция через барьерный слой кислород содержащих анионов, которые образуются на дне каналов за счёт депротонирования молекул воды:



Встречаясь с мигрирующими в противоположную сторону катионами  $Al^{3+}$ , анионы  $O^{2-}$  образуют оксид:



Процессы 3.3 – 3.8 лимитируют рост пористой плёнки при малом напряжении анодирования и значительно ускоряются при его увеличении. При высоком напряжении скорость формирования АОА ограничивается массопереносом продуктов и/или реагентов – реализуется диффузионный режим [47]. Кинетика формирования пористой структуры оказывает непосредственное воздействие на процесс её самоорганизации. Экспериментально показано, что плёнки с наиболее высокой степенью упорядочения каналов формируются вблизи верхней границы кинетического режима и в условиях диффузионного контроля (рис. 3.16а) [40, 47].

Эффективным инструментом определения границ кинетического и диффузионного режимов является линейная вольтамперометрия. На рисунке 3.16б представлены вольтамперограммы анодирования, измеренные в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при температуре 1 °С на подложках с разной толщиной предварительно сформированного пористого оксидного слоя. До 55 В происходит экспоненциальный рост тока, его величина не зависит от толщины плёнки, кривые практически совпадают друг с другом, что свидетельствует о кинетическом контроле. Изменение наклона вольтамперограммы наблюдается в области 100 В, анодирование выходит на диффузионный режим. Увеличение плотности тока в этой области связано с разогревом поверхности электрода, а её уменьшение – с ростом толщины диффузионного слоя. Таким образом, вольтамперометрия позволяет определить границы кинетического и диффузионного

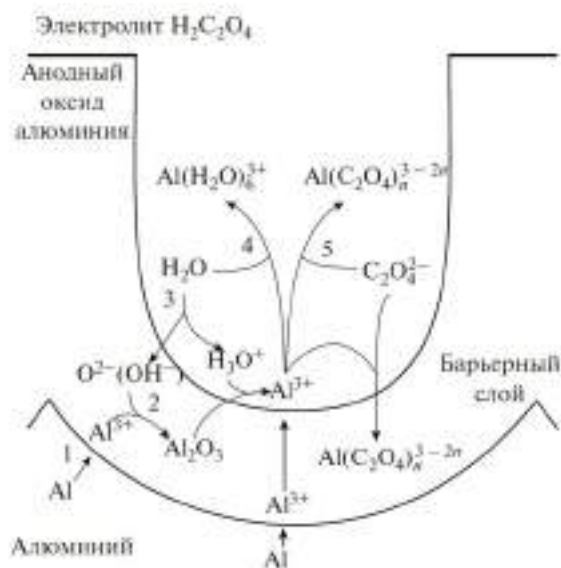


Рисунок 3.15. Схема реакций, протекающих при анодировании алюминия в растворе щавелевой кислоты [66].

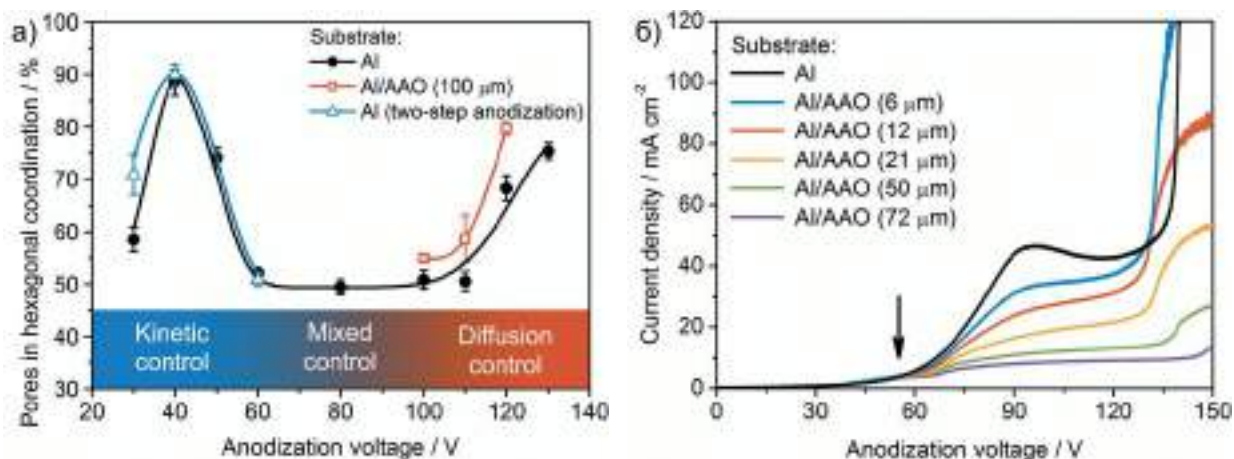


Рисунок 3.16. Зависимость степени упорядочения (доли пор в гексагональном окружении) от напряжения анодирования в 0,3 М Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> при температуре электролита 1 °С (а). Линейные вольтамперограммы, измеренные в 0,3 М Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> при температуре электролита 1 °С на алюминии с разной толщиной пористого оксидного слоя, сформированного на его поверхности [40] (б).

режимов, то есть систематически подойти к поиску условий упорядочения пористой структуры [41].

Кинетический контроль является необходимым, но не достаточными условиями упорядочения пористой структуры. Об этом свидетельствует, например, низкая доля пор в гексагональном окружении в плёнках, полученных при 30 В (рис. 3.16а). Авторы модели вязких потоков важным фактором самоорганизации пор считают эффективность формирования оксида – долю окисленных атомов Al, которые не перешли в раствор, а образовали оксидную плёнку [67]. Согласно их расчётам, она должна составлять 65-70%. Альтернативной мерой движущей силы процесса упорядочения называют сжимающие напряжения в плоскости плёнки [68-70], которые характеризуются параметром объёмного расширения – отношением объёма сформированной оксидной плёнки, включая поры, к объёму окисленного алюминия. Экспериментальные данные указывают на то, что высокие механические напряжения в плоскости плёнки действительно играют важную роль в упорядочении каналов. Доля пор в гексагональном окружении велика при коэффициенте объёмного расширения выше 1,4, что соответствует 60% эффективности формирования оксида [66].

Формирование разупорядоченных структур в диапазоне от 55 до 100 В (рис. 3.16) авторы работы [40] связывают с непрерывным ветвлением пор (рис. 3.17). В смешанном режиме концентрация реагентов и продуктов на дне пор с разным количеством ветвлений может значительно отличаться. В этих условиях скорость роста прямых каналов оказывается выше. В определённый момент более «быстрая» прямая пора опережает ветвящуюся настолько, что начинается боковой рост. Это приводит к ветвлению прямой поры и, соответственно, замедлению её роста. Тогда преимущество получает уже соседний,

ранее более «медленный» канал. Из раза в раз ситуация повторяется, что препятствует упорядочению пористой структуры. В кинетическом и диффузионном режимах концентрация продуктов и реагентов на дне пор одинаковая.

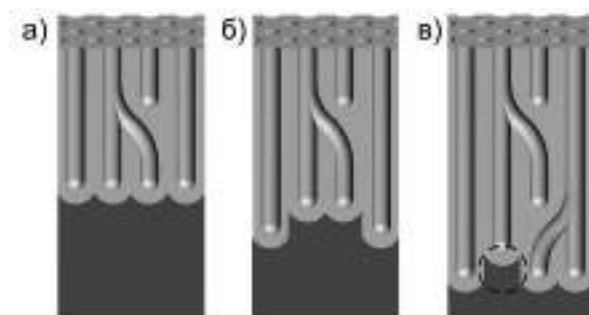


Рисунок 3.17. Схема ветвления пор при смешанном режиме анодирования: прямые и ветвящиеся пор в пористой плёнке анодного оксида алюминия (а), увеличение скорости роста прямых каналов вследствие замедленного массопереноса в ветвящихся (б), ветвление более «быстрой» поры (в) [40].

Ветвящиеся каналы присутствуют и в плёнках с упорядоченной структурой. Поры зарождаются на поверхности алюминия хаотично (рис. 3.18а) [31]. Со временем среднее расстояние между

каналами увеличивается и выходит на постоянное значение. При этом образуются домены – области идеального упорядочения. Ориентация некоторых доменов оказывается более предпочтительной, поэтому они увеличиваются в размерах, поглощая соседние участки за счёт ветвления пограничных каналов. Как следствие, скорость упорядочения пористой структуры зависит от длины границ доменов и поэтому со временем уменьшается [71].

Приоритетная ориентация доменов, по-видимому, связана с кристаллографией Al подложки [72]. Для пористой структуры, как и для грани Al(111) характерна симметрия шестого порядка, в результате чего на её поверхности образуются большие домены с ярко

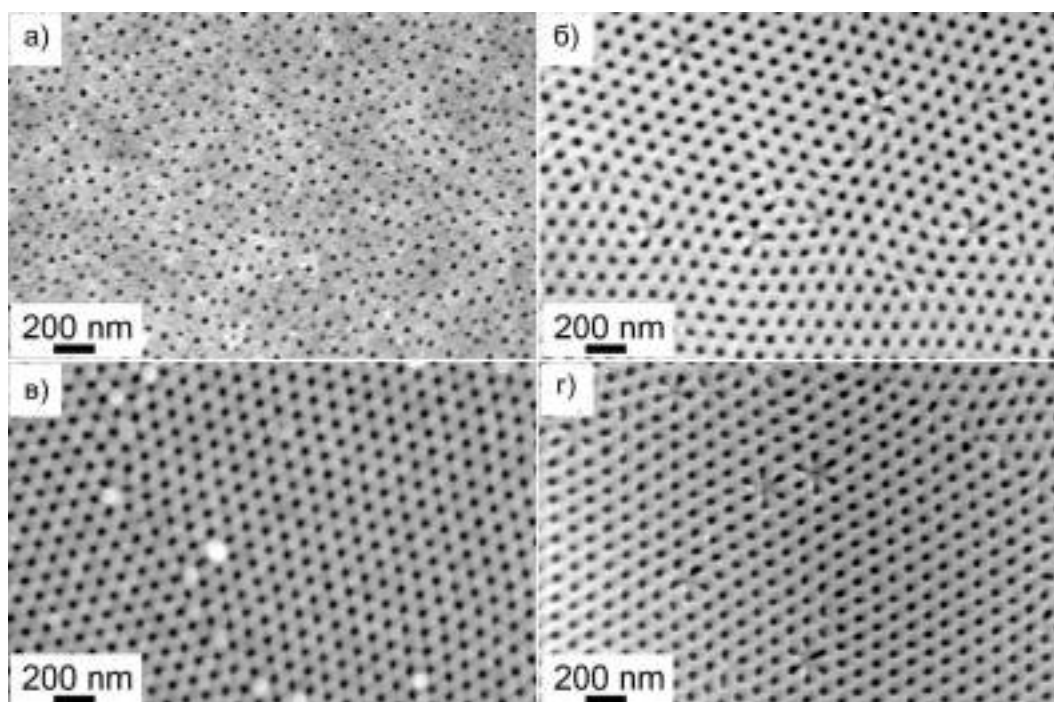


Рисунок 3.18. РЭМ-изображения верхней (а, в) и нижней (б, г) поверхностей плёнок анодного оксида алюминия, сформированных в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при температуре 2 °С и напряжении 40 В методом одно- (а, б) и двухстадийного (в, г) анодирования [31].

выраженным выделенным направлением рядов пор. Грань Al(100) обладает симметрией четвёртого порядка, поэтому, согласно данным малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), образуются полностью разориентированные домены меньшего размера. Однако в этом случае поры растут вдоль более стабильных плотноупакованных атомарных плоскостей, поэтому наблюдается наименьшее отклонение каналов от нормали.

При необходимости формирования АОА с упорядоченным расположением пор по всей толщине пленки применяют метод двухстадийного анодирования [73]. После селективного удаления оксида на поверхности алюминия остается массив периодически расположенных лунок – реплика нижней поверхности пористой плёнки. Во время повторного анодирования в тех же условиях лунки на поверхности служат зародышами пор, поэтому пористая структура изначально упорядочена (рис. 3.18в). При этом разбиение анодирования на несколько стадий позволяет избежать формирования слишком толстой пористой плёнки, в порах которой могут возникать диффузионные ограничения. В этом случае анодирование переходит в смешанный режим, который приводит к нарушению гексагонального упорядочения пор [43, 74].

#### *3.2.4. Применение анодного оксида алюминия*

Благодаря уникальной морфологии и электрофизическим свойствам анодный оксид алюминия применяют с начала XX века. Первый известный нам патент [75] предполагает использование АОА для производства своеобразных диодов (вентилей). Если алюминиевый контакт, погружённый в нейтральный раствор, является катодом, то ничего не мешает протеканию тока. Напротив, в условиях анодной поляризации на поверхности алюминия образуется оксид барьерного типа, характеризующийся высоким электрическим сопротивлением. В этом случае диэлектрическая плёнка АОА не пропускает заряд, а накапливает его, то есть может использоваться ещё и в качестве электролитического конденсатора. Кроме того, пористые плёнки АОА исторически активно используют для антикоррозионной защиты и декорирования алюминия и сплавов на его основе [76, 77]. Чтобы получить на поверхности металла защитный слой толщиной в десятки микрон, покрытия подвергают дополнительной процедуре уплотнения, которая позволяет заполнить каналы АОА бёмитом [78]. Стадию уплотнения также применяют, чтобы предотвратить вымывание красителя из пор. На современном этапе развития науки и техники плёнки АОА активно используют в качестве шаблонов для получения одномерных наноструктур [4, 15, 79], высокопроницаемых и термически стабильных газовых и жидкостных мембран [31, 80], носителей для высокоселективных мембран на основе двумерных структур [81, 82], платформ для микро- и нанoeлектромеханических устройств [83, 84]. Циклическое



изменение параметров анодирования позволяет получать одномерные фотонно-кристаллические структуры с узкой фотонной стоп-зоной [85, 86].

Для применения АОА, например, в качестве темплата или мембраны необходимо предварительно удалить барьерный слой, блокирующий поры на нижней поверхности плёнки, со стороны алюминия (см. рис. 3.11). Чаще всего для этого применяют методику химического травления, а момент открытия пор детектируют электрохимически [87]. Плёнку помещают в двухсекционную электрохимическую ячейку между кислотой и нейтральным электролитом и подают постоянное напряжение. При растворении барьерного слоя резко уменьшается электрическое сопротивление между катодом и анодом, на электродах увеличивается перенапряжение, и происходит скачкообразный рост тока. Недостатком химического травления является неизбежный контакт кислоты со стенками пор, который приводит к значимому увеличению пористости темплата. Кроме того, сообщается, что барьерный слой часто растворяется неравномерно, а проводимый при комнатной температуре эксперимент обладает низкой воспроизводимостью [88, 89]. Для высоковоспроизводимого получения темплатов с минимально возможной пористостью более предпочтительным является метод ионного травления барьерного слоя [88-90], однако он требует гораздо более сложного инструментального оформления. Добавим, что для проведения как химического, так и ионного травления необходимо предварительно удалить неокисленный в процессе анодирования алюминий.

Процедуру травления барьерного слоя и отделения пористой плёнки от алюминиевой подложки можно совместить. Подобные методики в англоязычной литературе объединяют под термином «detachment». Наиболее часто для этого между пористой плёнкой и подложкой формируют дополнительный слой с высокой пористостью с помощью уменьшения напряжения анодирования [91-93] или увеличения концентрации кислоты в электролите [94, 95]. При помещении полученной плёнки в кислоту слой с высокой пористостью растворяется значительно быстрее, и темплат отделяется от подложки. Альтернативным способом отделения является изменение анодной поляризации алюминиевой фольги на катодную [96, 97] или импульсы анодного тока в водных растворах  $\text{HClO}_4$  [98]. Отметим, что при отделении плёнки перечисленными выше способами, как и в случае химического травления, контакт кислых растворов со стенками каналов приводит к значимому увеличению пористости.

### 3.3. Темплатное электроосаждение

#### 3.3.1. Массив заглубленных наноразмерных электродов

Для темплатного электроосаждения на одну из сторон диэлектрической плёнки анодного оксида алюминия наносят слой металла, выступающего в качестве токосъёмника. Металлизированный с одной стороны темплат представляет собой модифицированный пористой плёнкой электрод или, иначе говоря, массив заглубленных наноразмерных электродов. На сегодняшний день аналитической модели, которая описывала бы данную систему, не существует. Численное моделирование небольших массивов нанoelectродов чаще всего проводят с использованием коммерческого пакета Comsol Multiphysics [99-101]. Более общие, численные подходы представлены в литературе весьма ограничено [102-105].

Особенности электрохимического эксперимента на массиве заглубленных наноразмерных электродов можно предсказать, исходя из теоретического и экспериментального описания родственных систем. На первом этапе потенциостатических хроноамперограмм диффузионный фронт над каждым электродом независимо развивается внутри соответствующего канала (рис. 3.19). В этом случае предельный диффузионный ток подчиняется уравнению Коттрелла:

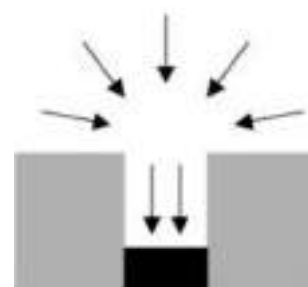


Рисунок 3.19. Направление диффузионных потоков к поверхности заглубленного микроэлектрода [106].

$$I = A_0 N n F D \frac{c^*}{\sqrt{\pi D t}} \quad (3.9)$$

где  $A_0$  – площадь поперечного сечения единичного электрода,  $N$  – количество электродов,  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции,  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль),  $D$

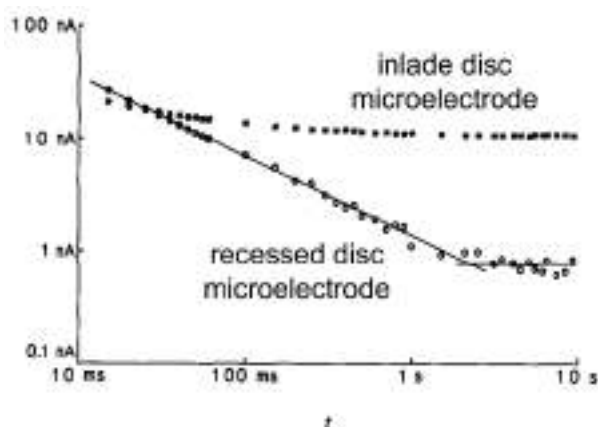


Рисунок 3.20. Транзиенты предельного диффузионного тока окисления 0,98 мМ ферроцена в ацетонитриле при использовании дискового и заглубленного микроэлектродов [107].

и  $c^*$  – коэффициент диффузии и объёмная концентрация реагента (рис. 3.20) [107-109]. Далее диффузионный фронт достигает поверхности, начинает увеличиваться вклад радиальной диффузии [110-112]. Если электроды в массиве расположены достаточно далеко друг от друга, и их диффузионные зоны не перекрываются, то трёхмерная диффузия обеспечивает выход тока на стационарное значение (рис. 3.20) [106]. В этом случае

для расчёта величины тока комбинируют формулы для тонкослойной ячейки ( $I_\phi$ ) и единичного микроэлектрода ( $I_r$ ):

$$\frac{1}{I_{\text{стац}}} = \frac{1}{I_\phi} + \frac{1}{I_r} = \frac{\phi}{A_0 n n F D c^*} + \frac{1}{4r_0 n F D c^*}, \quad (3.10)$$

где  $r_0$  – радиус микроэлектрода. Напротив, если массив достаточно плотный, то диффузионные слои отдельных электродов перекрываются и образуют единый фронт линейной диффузии. Диффузионный ток в этом случае вновь подчиняется уравнению Коттрелла и пропорционален видимой площади всего массива ( $A$ ) [113]:

$$I = A n F D \frac{c^*}{\sqrt{\pi D t}}. \quad (3.11)$$

Характер вольтамперограмм на массиве заглубленных наноэлектродов, по-видимому, сильно зависит от скорости развёртки потенциала. При высоких скоростях, когда эффективная толщина диффузионного слоя не превышает глубину залегания электродов, можно ожидать обычные нестационарные вольтамперограммы с катодным и анодным пиками [115]. В случае более низких скоростей развёртки, диффузионный фронт за время цикла успевает распространиться за пределы каналов, в которых расположены микроэлектроды. Форму вольтамперограмм при этом можно предсказать обратившись, например, к зонной диаграмме для электродов с частично заблокированной поверхностью (рис. 3.21) [114]. При относительно высокой скорости развёртки и низкой доле активной

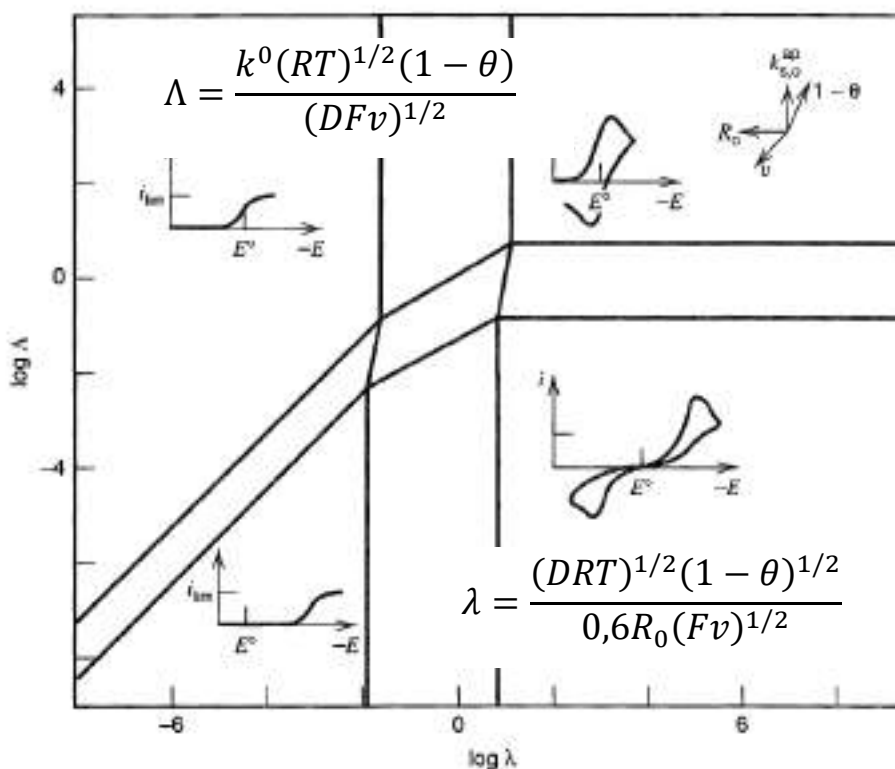


Рисунок 3.21. Зонная диаграмма, иллюстрирующая зависимость формы вольтамперограммы от доли неактивной поверхности  $\theta$ , радиуса микроэлектродов  $R_0$ , константы скорости  $k^0$ , коэффициента диффузии  $D$  и скорости развёртки  $v$  [114].

поверхности определяющим является вклад радиальной диффузии, поэтому диффузионный ток выходит на стационарное значение (ур. 3.10), и могут наблюдаться вольтамперограммы в форме обратимой или необратимой полуволны (правая часть рис. 3.21). При дальнейшем уменьшении скорости развёртки диффузионные зоны отдельных микроэлектродов объединяются, и вольтамперограммы приобретают форму, идентичную кривым для плоского электрода (левая часть рис. 3.21) [116].

Каналы АОА располагаются в плотном гексагональном массиве с достаточно малым периодом. Поэтому вкладом радиальной диффузии, по-видимому, можно пренебречь. Следовательно, на хроноамперограммах следует ожидать двух коттрелловских участков. Форма вольтамперограмм, по всей видимости, будет близка к классической картине для гладкого электрода. В зависимости от скорости развёртки ток будет пропорционален площади сечения каналов АОА или площади всего массива. Отметим, что распространение диффузионного слоя в объём раствора всегда ограничено естественной или принудительной конвекцией [113, 117]. Поэтому коттрелловский участок падения тока может наблюдаться лишь на достаточно малых временах, а форма вольтамперограмм при относительно низких скоростях развёртки может оказаться стационарной не только из-за большого вклада радиальной диффузии, но и вследствие установления линейного профиля концентрации ионов.

### *3.3.2. Кинетика темплатного электроосаждения*

Процесс темплатного электроосаждения осложнён не только пространственными ограничениями, но и непосредственно фазообразованием. Как и на гладкой подложке зародыши теоретически могут образоваться неодновременно, что приведёт к локальному максимуму тока на первых этапах электроосаждения (рис. 3.22). После образования фазы растущие наностержни начинают интенсивно расходовать электроактивные ионы у поверхности электрода, что приводит к изменению концентрационного профиля, возникновению нестационарной диффузии и уменьшению плотности тока, которая, как было показано ранее, описывается уравнением Коттрелла (ур. 3.9) [6, 118-121]. Достаточно быстро фронт диффузии достигает верхней поверхности темплата и выходит за его пределы. Диффузионные зоны отдельных каналов перекрываются, и образуется внешний диффузионный слой. Диаметр каналов обычно достаточно мал, чтобы рассматривать конвективный массоперенос внутри темплата. Однако снаружи темплата принудительная или, в её отсутствие, естественная конвекция ограничивают толщину диффузионного слоя. По достижении предела, устанавливаются линейные профили концентрации, и плотность тока выходит на стационарное значение.

Рост металла в порах приводит к уменьшению длины каналов и, как следствие, эффективной толщины диффузионного слоя. Поэтому в процессе темплатного электроосаждения наблюдается увеличение плотности тока (рис. 3.22). В определённый момент в единичных каналах осадок достигает поверхности темплата, выходит за пределы поры и начинает разрастаться во всех направлениях, что сопровождается значительным ростом плотности тока. При этом не достигшие поверхности нанонити практически останавливают свой рост [6], вследствие чего степень заполнения темплата металлом может быть существенно ниже 100%. Отметим, что на данный момент неизвестно, в каких именно каналах металл растёт быстрее, чем в остальных, и почему.

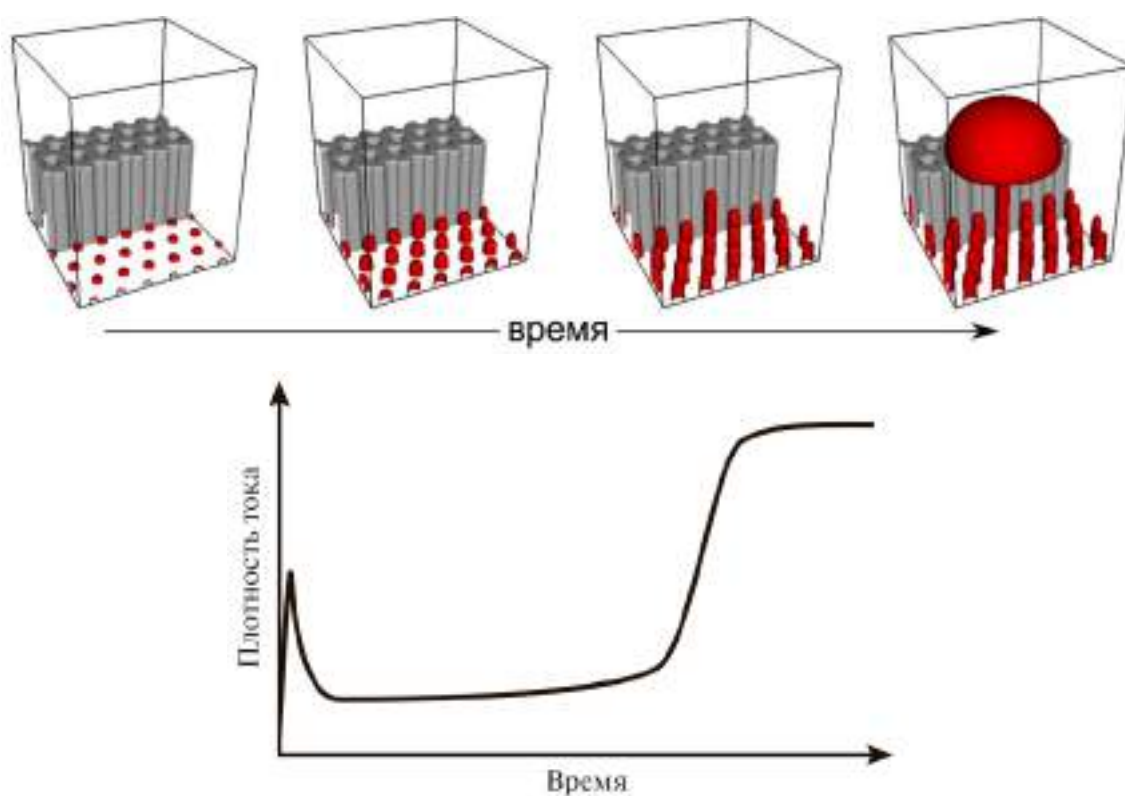


Рисунок 3.22. Схема зарождения наностержней, их роста и выхода на поверхность [122] и характерный вид зависимости плотности тока от времени при потенциостатическом темплатном электроосаждении [6].

В литературе достаточно ограничено представлены модели, описывающие кинетику темплатного электроосаждения. В качестве критерия для их классификации будем использовать предлагаемый ими подход к описанию внешнего диффузионного слоя. Например, в работе [123] авторы пренебрегают массопереносом вне темплата и для решения одномерной диффузионной задачи используют два крайних условия: 1) концентрация ионов в устьях пор равна объёмной, и 2) в соответствии с законом Фарадея, плотность тока электроосаждения пропорциональна скорости роста нанонити и определяется градиентом концентрации ионов на её поверхности:

$$\frac{I_{dep}}{A_0 n n F} = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=l(t)} = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{dl(t)}{dt}, \quad (3.12)$$

где  $l(t)$  – длина нанонити,  $\rho$  и  $M$  – плотность металла и его молярная масса. Своей целью авторы работы ставили аналитическое описание «полностью нестационарного» случая, когда металл в порах растёт настолько быстро, что ток не выходит на стационарное значение. Однако, в реальных системах параметр  $Mc^*/\rho$  – критерий нестационарности – оказывается много меньше единицы, и профиль концентрации ионов, согласно представленному аналитическому выражению, практически не отличается от линейного. Выражения, полученные в работе [123], хорошо описывают рост металла в единичной поре, но стоит оговориться, что авторы проводили эксперимент с использованием достаточно крупного единичного канала сечением  $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>. В этом случае при интенсивном перемешивании электролита толщиной внешнего диффузионного слоя действительно можно пренебречь, так как она много меньше размера поры. Однако это достаточно нереалистичное приближение для темплатного электроосаждения с использованием АОА.

Авторы большинства моделей, напротив, не накладывают ограничений на распространение плоского диффузионного фронта в объём раствора, а для описания хроноамперограмм в том или ином приближении используют уравнение Коттрелла [118, 120, 121, 124, 125]. Более того, в некоторых случаях внутри каналов темплата постулируют стационарное, линейное распределение концентрации электроактивных ионов, а за их пределами – нестационарное распространение диффузионного слоя [120, 121], что, строго говоря, является весьма спорным утверждением. При сравнении подобного рода моделей с экспериментальными данными значительное расхождение наблюдается уже на достаточно малых временах, так как падение тока, соответствующее уравнению Коттрелла, останавливает естественная конвекция электролита [120].

Зачастую модели темплатного электроосаждения значительно усложняют, рассматривая радиальный массоперенос ионов вблизи устьев пор [118, 120, 121, 125], а для описания переходного участка адаптируют известные для массива микроэлектродов выражения. Бланко и соавторы используют следующее уравнение для оценки времени перехода от радиальной диффузии к линейному массопереносу во внешнем диффузионном слое [120]:

$$t_{sp} = \frac{(1 - \pi r_p^2 N/A)^2}{\pi D (\pi r_p N/A)^2}, \quad (3.13)$$

где  $r_p$  – радиус пор. При осаждении меди в трековые мембраны с радиусом пор 50 нм и плотностью  $5,8 \cdot 10^8$  пор/см<sup>2</sup> время переходного участка составляет менее 2 мс, что

пренебрежимо мало по отношению к характерным временам процесса. Таким образом, радиальным переносом за пределами темплата, по-видимому, можно пренебречь.

Простая и эффективная аналитическая модель темплатного электроосаждения описана в работах Бограчёва и соавторов [126-128]. Если зафиксировать толщину внешнего диффузионного слоя ( $\delta$ ) и рассматривать систему в приближении линейного, стационарного профиля концентрации, то можно записать следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial(\phi - l)}{\partial t} = - \frac{MD_S c^*}{\rho(\phi - l + \delta_d + \delta_k)}, \quad (3.14a)$$

$$\delta_d = \frac{pD_S \delta}{\Gamma D}, \quad (3.14б)$$

$$\delta_k = \frac{nFD_S c^*}{i_0} \exp \left[ - \frac{\alpha F(E_{eq} - E)}{RT} \right], \quad (3.14в)$$

где  $D_S$  – коэффициент диффузии реагента в порах темплата, который в общем случае может отличаться от объёмного,  $\Gamma$  – отношение потока ионов к поверхности темплата и гладкого электрода той же площади,  $i_0$  – плотность тока обмена,  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $E$  – потенциал электрода,  $E_{eq}$  – равновесный потенциал,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)),  $T$  – абсолютная температура,  $\delta_d$  – эффективная толщина внешнего диффузионного слоя,  $\delta_k$  – «кинетическая» длина, которую можно представить как дополнительную длину пор, обусловленную кинетикой переноса заряда. Интегрирование уравнения 3.14а позволяет получить уравнение для зависимости длины нанонитей и плотности тока от времени:

$$l = \phi + \delta_d + \delta_k - \sqrt{(\phi + \delta_d + \delta_k)^2 - 2 \frac{MD_S c^*}{\rho} \cdot t}, \quad (3.15a)$$

$$i = \frac{pnFD_S c^*}{\phi - l + \delta_d + \delta_k}. \quad (3.15б)$$

Отметим, что модель, предложенная Бограчёвым, позволяет описать основную, наиболее продолжительную стадию стационарного роста металла в порах темплата, причём как в диффузионном, так и в смешанном и кинетическом режимах. Кроме того, введение в модель параметра  $\Gamma$  позволяет учитывать вклад радиальной диффузии в устьях пор. Однако она заведомо неприменима для описания начальных стадий осаждения, протекающих в условиях нестационарной диффузии.

### 3.3.3. Однородность заполнения темплата

Хорошо известно, что в некоторых условиях электроосаждения степень заполнения темплата металлом далека от 100% [123, 129]. Проблема заключается в том, что единичные

наностержни достигают поверхности темплата значительно быстрее других и начинают экранировать рост металла в порах [122]. Причины столь высокой дисперсии наностержней по длине на данный момент неизвестны, однако считается, что диффузионные ограничения могут значительно усугубить неоднородность заполнения темплата. Действительно, в диффузионном режиме скорость восстановления ионов металла обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя (ур. 3.15б). Значит, более длинные нанонити всегда растут быстрее коротких. То есть если в начале электроосаждения по какой-то причине возникает дисперсия наностержней по длине, то ширина распределения со временем будет лишь увеличиваться. Согласно работе [123], пятипроцентная разница в начальной длине наностержней к моменту окончания темплатного электроосаждения увеличивается до 32%. Возможной причиной стартовой дисперсии наностержней по длине часто называют неодновременное образование зародышей [123], однако экспериментального подтверждения данной гипотезы на данный момент не существует.

Для различных пор знаменатель в уравнении 3.15 может изменяться в диапазоне от  $(\phi + \delta_d + \delta_k)$  до  $(\delta_d + \delta_k)$ . Следовательно, при прочих равных, чем меньше  $\phi$  относительно  $(\delta_d + \delta_k)$ , тем более однородно металл будет заполнять темплат. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными: для уменьшения дисперсии нанонитей по длине предлагают использовать достаточно тонкие темплаты [130] и уменьшать перенапряжение осаждения металла  $\eta = E^{eq}_{Ox/Red} - E$  [124, 129, 131], что, согласно уравнению 3.14в, соответствует увеличению кинетической длины. С точки зрения электрохимической кинетики рост параметра  $\delta_k$  означает уменьшение скорости переноса электрона и переход от диффузионного к смешанному или кинетическому режиму осаждения. Так как скорость электроосаждения ( $I$ ) определяется более медленной стадией, чем меньше кинетический ток ( $I_k$ ), тем меньше вклад диффузионного тока ( $I_d$ ):

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d}. \quad (3.16)$$

Благодаря тому, что значение нестационарного диффузионного тока всегда выше стационарного (ур. 3.9), уменьшить долю диффузионного тока можно также при использовании импульсных режимов электроосаждения [131, 132].

Чтобы ослабить «диффузионные преимущества» более длинных нанонитей авторы работы [123] предложили создать вдоль темплата градиент температур, охлаждая электролит и нагревая токосъёмник. В этой ситуации, чем ближе нанонить к поверхности темплата, тем меньше температура вблизи её растущей поверхности и, следовательно, меньше коэффициент диффузии ионов. Описанная методика позволила существенно увеличить степень заполнения темплата металлом (рис. 3.23), однако выводы её авторов



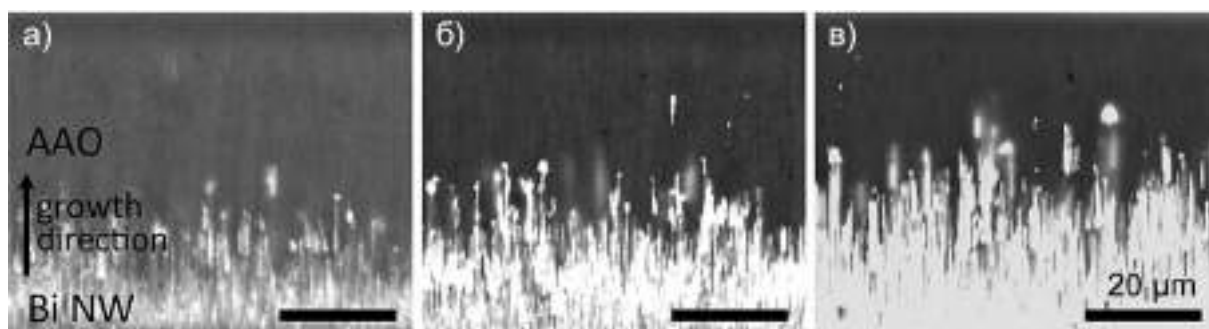


Рисунок 3.23. РЭМ-изображения поперечных сколов темплатов анодного оксида алюминия, заполненных нанонитями висмута, при формировании которых температура электролита составляла 10,1 °С, а температура электрода 10,1 °С (а), 17,1 °С (б) и 28,8 °С (в) [123].

подверглись критике в работе Бограчёва и Давыдова [133]. С помощью теоретического моделирования было показано, что уменьшение дисперсии длины висмутовых нанонитей связано скорее с уменьшением кинетической составляющей скорости роста наиболее «быстрых» наностержней, так как энергия активации переноса заряда значительно выше энергии активации диффузии. То есть перенос электрона для более длинных наностержней медленнее, а значит доля диффузионного тока – меньше.

В соответствии с выводами работы [133] уменьшение температуры электролита также позволяет существенно увеличить однородность заполнения темплата [134, 135], так как уменьшается ток обмена, и электроосаждение переходит в кинетический режим (ур. 3.14в). Авторам работы [134] с помощью уменьшения температуры электролита от 60,5 до –2,4 °С удалось увеличить степень заполнения темплата медью от 65% до 95% (рис. 3.24а,б). Такой же эффект наблюдали при электроосаждении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в импульсном режиме. Полученные при температуре 1 – 4 °С нанонити характеризовались узким распределением по длине и заполняли около 93% объёма пор (рис. 3.24в,г).

Заметим, что как стадия массопереноса, так и стадия переноса электрона являются реакциями первого порядка по концентрации металлсодержащих ионов [113, 117]. Следовательно, при постоянном потенциале осаждения степень заполнения темплата металлом не должна зависеть от концентрации электролита. По всей видимости, экспериментально проверить данное утверждение в широком диапазоне концентраций достаточно сложно. Так, в работе [136] наблюдают значительное увеличение степени заполнения темплата при уменьшении концентрации  $\text{CuSO}_4$  в диапазоне от 0,24 до 0,08 М в электролите, дополнительно содержащем 0,2 М  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  и 0,034 М  $\text{NaCl}$ . Но как отмечают сами авторы, из-за низкой концентрации фонового электролита нельзя пренебречь миграционными эффектами, что затрудняет интерпретацию полученных результатов. Добавим, что значительный эффект может также оказывать омический скачок потенциала: вследствие низкой проводимости электролита реальный потенциал осаждения

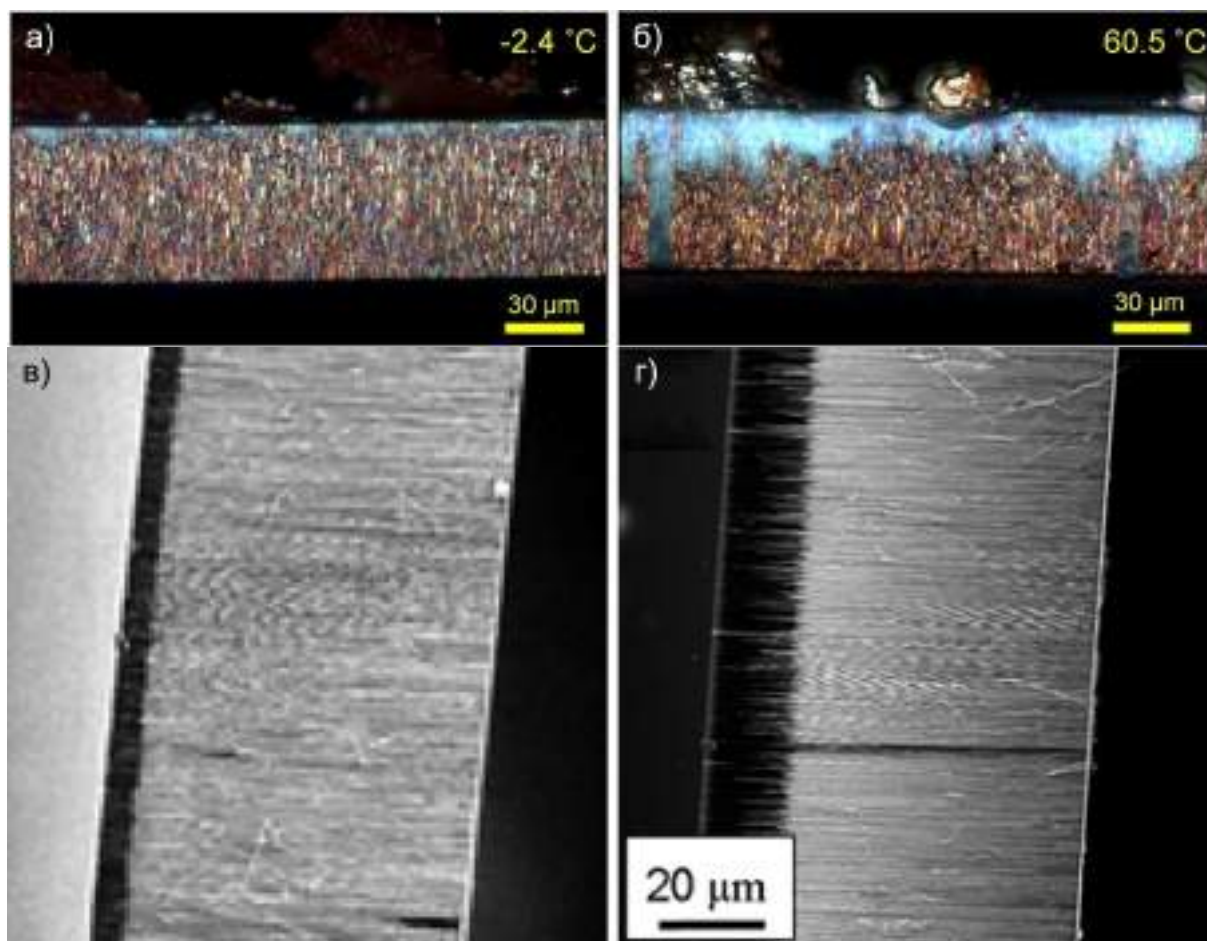


Рисунок 3.24. Влияние температуры на степень заполнения темплата металлом. Микрофотографии (а, б) и РЭМ-изображения (в, г) сколов нанокompозитов на основе анодного оксида алюминия, полученных при темплатном электроосаждении Cu при температуре  $-2,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) и  $60,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б) [134] и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при температуре  $1 - 4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в) и  $22 - 23\text{ }^{\circ}\text{C}$  (г) [135].

металла мог быть тем выше, чем ниже концентрация  $\text{CuSO}_4$ . Из-за конечной растворимости индифферентного электролита сложно обеспечить высокую проводимость и низкий вклад миграционных эффектов в широком диапазоне концентрации металлсодержащих ионов.

#### 3.3.4. Кинетика электрокристаллизации и морфология осадков

Восстановленной формой в процессе электроосаждения является не растворимый продукт, а твёрдая фаза, поэтому описание его кинетики значительно затруднено. Чаще всего выделение металла – это многостадийный и многоэлектронный процесс, а в некоторых случаях, например, при электроосаждении серебра из цианидных электролитов, могут параллельно реализовываться несколько стадийных схем [137]. Анодная часть процесса может осложняться пассивацией поверхности электрода. В этих условиях кинетический ток электроосаждения вдали от равновесного потенциала формально описывают уравнением Тафеля:

$$I_k = SnFk_f c_{Ox} = SnFk_0 c_{Ox} \exp\left[-\frac{\alpha nF(E - E^{0'})}{RT}\right] = I_0 \exp\left[-\frac{\alpha nF(E - E_{eq})}{RT}\right], \quad (3.17)$$

где  $S$  – площадь электроактивной поверхности электрода,  $k_f$  – константа скорости электроосаждения,  $c_{Ox}$  – концентрация окисленной формы,  $I_0$  – ток обмена,  $E^{0'}_{Ox/Red}$  – формальный потенциал пары  $Ox/Red$ :

$$E^{0'}_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{Ox}, \quad (3.18)$$

где  $E^0_{Ox/Red}$  – стандартный потенциал пары  $Ox/Red$ , а  $\gamma_{Ox}$  – коэффициент активности окисленной формы. Аналогичное уравнению 3.17 выражение можно формально записать и для анодного процесса. В общем случае экстраполяция анодной и катодной ветви приводят к разным значениям тока обмена, что можно рассматривать как критерий нескольких различных стадий переноса заряда [137]. Дополнительным признаком стадийности процесса является то, что «катодный» и «анодный» коэффициенты переноса в сумме не дают единицы. С ростом перенапряжения лимитирующая стадия переноса заряда может измениться, что сопровождается переломами на анодной или катодной тафелевской прямой.

Дополнительно процесс электроосаждения осложняется образованием новой фазы. В общем случае можно выделить три стадии фазообразования: 1) образование на родственной или инородной подложке адатомов металла, 2) образование двумерных или трёхмерных зародышей и 3) трёхмерный рост металлической фазы [138]. Как следствие, при малом отклонении от равновесия лимитирующей стадией электроосаждения может быть поверхностная диффузия адатомов, разряд ионов непосредственно в точках роста кристалла и формирование кристаллической решётки [137, 139]. В рамках данной работы мы не будем останавливаться на достаточно сложных аналитических выражениях, описывающих эти процессы.

Механизм кристаллизации определяется сродством металла к инородной подложке и различием параметров кристаллической решётки [138]. Если сродство металла к инородной подложке меньше, чем к родственной, происходит трёхмерный островковый рост по механизму Фольмера-Вебера. Напротив, если энергия адгезии адатомов к инородной подложке велика, они могут образовать один или несколько атомарных слоёв на поверхности электрода [140]. Это явление называют дофазовым осаждением (underpotential deposition, UPD), так как благодаря выигрышу в энергии атомы адсорбируются в том числе при потенциалах положительнее равновесного. При небольших различиях параметров кристаллической решётки подложки и металлической фазы послойное осаждение по механизму Франка-ван дер Мерве может происходить вплоть до исчезновения

взаимодействия между адатомами и подложкой. В противном случае реализуется механизм Странского-Крастанова: на поверхности двумерной фазы образуются трёхмерные зародыши.

Перенапряжение в процессе электроосаждения определяет не только скорость реакции и природу лимитирующей стадии, но и оказывает значительное влияние на микроструктуру осадка (рис. 3.25) [140]. При малых перенапряжениях ионы металла могут, с

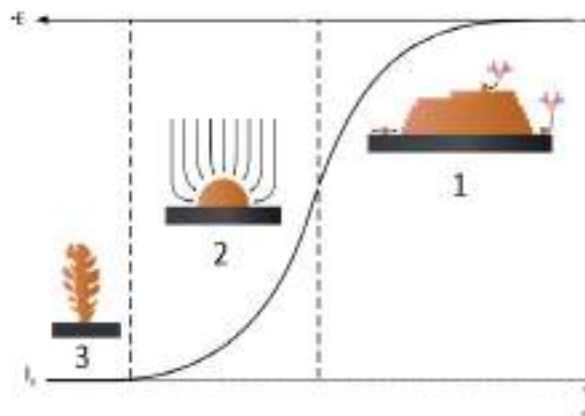


Рисунок 3.25. Зависимость тока электроосаждения металла и его морфологии от перенапряжения. 1 – кинетический режим, 2 – смешанный и 3 – диффузионный [140].

одной стороны, восстанавливаться непосредственно на активных центрах зародыша: вакансиях, атомарных ступенях, изломах, а с другой – на поверхности подложки, диффундируя к наиболее энергетически выгодным позициям. В этих условиях формируются осадки с ярко выраженной огранкой. При увеличении перенапряжения и переходе в смешанный или диффузионный режимы поток ионов металла становится настолько большим, что затрудняет возможность реконструкции граней. Вследствие радиальной симметрии диффузионного тока поликристаллические зародыши приобретают полусферическую форму. При высоких перенапряжениях для ряда металлов свойственно образование дендритов [141].

### 3.3.5. Зародышеобразование

Если зародыши формируются на поверхности электрода случайно, с постоянной вероятностью, то их количество определяется следующим уравнением [139]:

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-k_n t)], \quad (3.19)$$

где  $N_0$  – количество зародышей,  $k_n$  – константа зародышеобразования. Если константа велика и  $k_n t \gg 1$ , то даже на малых временах  $N = N_0$ . В этом случае говорят о мгновенном зародышеобразовании. Напротив, если  $k_n t \ll 1$ , происходит прогрессирующая нуклеация, а число зародышей линейно увеличивается со скоростью  $N_0 k_n$ .

Увеличение количества зародышей и их размеров приводит к росту площади электроактивной поверхности, что непосредственно отражается на величине тока. Так, в случае трёхмерного роста в условиях мгновенной нуклеации и кинетического контроля плотность тока пропорциональна квадрату времени [138]:

$$i_k = 2A\pi \frac{nF}{V_m} N_0 v^3 t^2, \quad (3.20)$$

а при прогрессирующей нуклеации – времени в кубе:

$$i_k = \frac{2}{3} A\pi \frac{nF}{V_m} N_0 k_n v^3 t^3, \quad (3.21)$$

где  $V_m$  – молярный объём металла,  $v$  – скорость увеличения зародыша. В некоторых случаях анализ зависимости тока от времени с помощью уравнений типа 3.20 и 3.21 позволяет определить режим электроосаждения и тип нуклеации.

Величины  $N_0$  и  $k_n$  в общем случае зависят от потенциала осаждения. Так, в рамках атомистической модели:

$$N_0 k_n = C(N_0, n_{crit}) \exp \left[ \frac{(\beta^* + n_{crit})nF\eta}{RT} \right], \quad (3.22)$$

где  $n_{crit}$  – размер критического зародыша,  $C(N_0, n_{crit})$  – предэкспоненциальный множитель, а параметр  $\beta^*$  принимает значение единицы, если зародыш растёт за счёт прикрепления адатомов, или равен коэффициенту  $\alpha$ , если восстановление ионов металла происходит непосредственно на зародыше [138]. Из-за сильной зависимости скорости нуклеации от перенапряжения в одной и той же системе может наблюдаться как мгновенная, так и прогрессирующая нуклеация [142]. Размер критического зародыша также может изменяться с ростом перенапряжения, что сопровождается изменением наклона зависимости  $\log(N_0 k_n)(\eta)$ .

Рано или поздно зародыши начинают срастаться, площадь их поверхности уменьшается, и кинетический ток проходит через максимум (рис. 3.26а) [143]. В диффузионном режиме также наблюдается максимум плотности тока (рис. 3.26б), однако в этом случае он связан с перекрыванием не самих зародышей, а их диффузионных зон [144]. Хроноамперограммы электроосаждения принято анализировать в координатах  $i/i_{max}(t/t_{max})$ , сравнивая экспериментальные данные с теоретической кривой. Отметим, что для

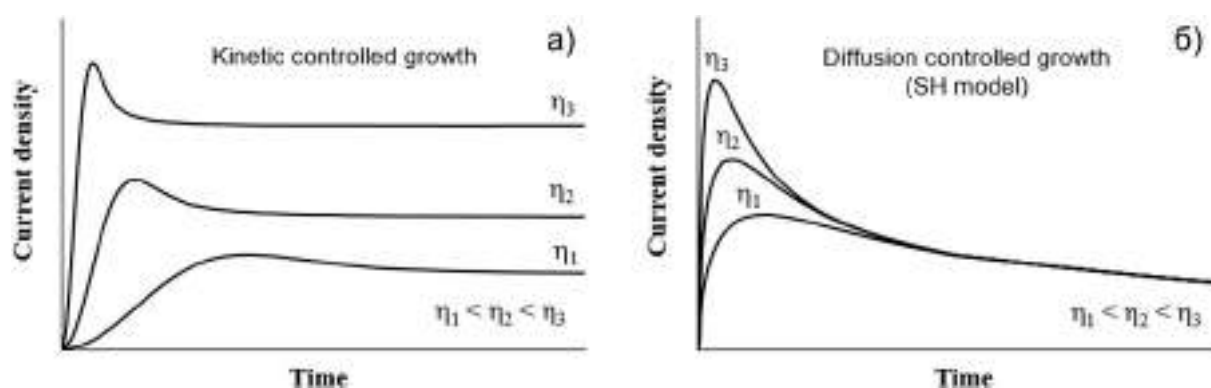


Рисунок 3.26. Теоретические зависимости тока от времени при мгновенном зародышеобразовании в условиях кинетического (а) и диффузионного (б) режимов электроосаждения [143].

корректного использования той или иной модели должны выполняться соответствующие диагностические критерии. Например, в модели Шарифкера-Хиллса при мгновенном зародышеобразовании должно быть справедливо равенство  $i_{\max}^2 t = 0,1629(nFc^*)^2 D$ , где  $c^*$  и  $D$  – объёмная концентрация и коэффициент диффузии металлсодержащих ионов [144].

Величины  $i_{\max}$  и  $t_{\max}$  – плотность тока и время максимума используют для определения скорости нуклеации и концентрации зародышей. Однако к полученным данным стоит относиться с большой осторожностью. Например, известно, что модель Шарифкера-Хиллса во многих случаях хорошо описывает хроноамперограммы электроосаждения, но расчётное количество зародышей может быть на порядки меньше, чем экспериментально наблюдаемое значение [142]. Большие расхождения с моделью чаще проявляются в случае стадийного электроосаждения, осложнённого переносом нескольких электронов или химическими процессами. Авторы работы [145] одни из первых наблюдали за процессом нуклеации с помощью *in situ* просвечивающей электронной микроскопии. По их данным, количество зародышей меди на поверхности золотого электрода на три порядка выше, чем предсказанное моделью Шарифкера-Хиллса значение, а скорость их роста на порядок меньше. Анализируя транзиенты тока и динамику нуклеации, Радисик и соавторы [145] пришли к выводу, что на первом этапе осаждения происходит активное формирование адатомов, высокая концентрация которых приводит к образованию бóльшего числа критических зародышей. Скорость их роста невелика, потому что обусловлена поверхностной диффузией адатомов, а не объёмным массопереносом ионов. Добавим, что обычно концентрация зародышей варьируется в диапазоне от  $10^6$  до  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> [140].

### 3.4. Постановка задач исследования

Представленный в работе обзор литературы показывает, что гиперболические метаматериалы находятся на переднем крае развития фотоники и демонстрируют удивительные, не встречающиеся в природе оптические свойства. Большой интерес представляют гиперболические метаматериалы на основе массивов металлических наностержней, эффективным способом получения которых является темплатное электроосаждение. Важно, чтобы структурные элементы гиперболического метаматериала характеризовались узким распределением по размерам. Поэтому темплат должен обладать не только пригодными для получения ГММ геометрическими параметрами, но и высокоупорядоченной пористой структурой, обеспечивающей узкое распределение каналов по диаметру и расстоянию между их центрами. Наиболее подходящим темплатом являются пористые плёнки анодного оксида алюминия. Условия темплатного электроосаждения должны быть оптимизированы для получения массива наностержней с узким распределением по длине. На современном этапе данного научного направления важнейшей задачей остаётся дизайн структур, оптическими свойствами которых можно эффективно управлять *in situ* непосредственно в процессе их использования.

Таким образом в ходе разработки эффективной методики получения гиперболических метаматериалов на основе пористых плёнок анодного оксида алюминия необходимо уделить особое внимание решению следующих задач:

1. Определение геометрических параметров, которыми должен характеризоваться темплат анодного оксида алюминия, пригодный для получения гиперболического метаматериала.
2. Оптимизация условий формирования темплатов с высокоупорядоченной пористой структурой.
3. Разработка методики подготовки темплатов анодного оксида алюминия для получения нанокompозитов с заданной объёмной долей металла.
4. Определение особенностей темплатного электроосаждения, изучение его кинетики и выбор условий, обеспечивающих узкое распределение наностержней по длине.
5. Исследование зависимости функциональных свойств гиперболических метаматериалов от химического состава и геометрических параметров массивов металлических наностержней.
6. Разработка и экспериментальная демонстрация способов *in situ* управления оптическими свойствами гиперболических метаматериалов.

## 4. Теоретическая часть

### 4.1. Численное моделирование хроноамперограмм и вольтамперограмм

#### 4.1.1. Постановка диффузионной задачи и порядок её решения

Пористая плёнка анодного оксида алюминия на поверхности электрода может быть представлена как массив заглубленных электродов [146], расстояние между центрами  $d_{int}$  которых определяется условиями анодирования. Электроды находятся на дне пор, поэтому глубина их залегания равна толщине используемой пористой плёнки  $\phi$  (рис. 4.1).

Диаметр каждого электрода равен диаметру поры  $d_p$ , в которой он находится. Внутри каналов происходит линейная диффузия. После достижения

диффузионным фронтом поверхности темплата, его дальнейшее развитие на расстояние  $(d_{int} - d_p)/2$  приводит к началу перекрывания диффузионных зон отдельных каналов. В переходной области, толщину которой можно оценить сверху как  $d_{int}$ , частицы от границы ячейки непосредственно к поре переносятся в том числе с помощью радиальной диффузии. Время распространения диффузионного фронта  $\tau$  от поверхности электродов до верхней поверхности плёнки можно оценить с помощью уравнения Коттрелла:

$$\delta_{eff} = \sqrt{\pi D_{Ox} \tau}, \quad (4.1)$$

где  $\delta_{eff}$  – эффективная толщина диффузионного слоя,  $D_{Ox}$  – коэффициент диффузии реагента. При  $\phi = 50$  мкм и  $D_{Ox} = 1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> эффективная толщина диффузионного слоя становится равной толщине темплата за 795,8 мс. Если в уравнении 4.1 в качестве  $\delta_{eff}$  использовать сумму толщин темплата и переходного слоя  $(\phi + d_{int})$ , то при  $d_{int} = 100$  нм значение  $\tau$  составляет 799,0 мс, то есть лишь на 3,2 мс (0,4%) больше. Следовательно, можно пренебречь вкладом радиальной диффузии и не усложнять модель введением переходного слоя.

Для моделирования электрохимических процессов рассматривали линейную диффузию, причём как внутри каналов пористой плёнки, так и за её пределами, упрощая таким образом задачу до одномерной. Помимо диффузии в процессе массопереноса также участвуют миграция и конвекция:

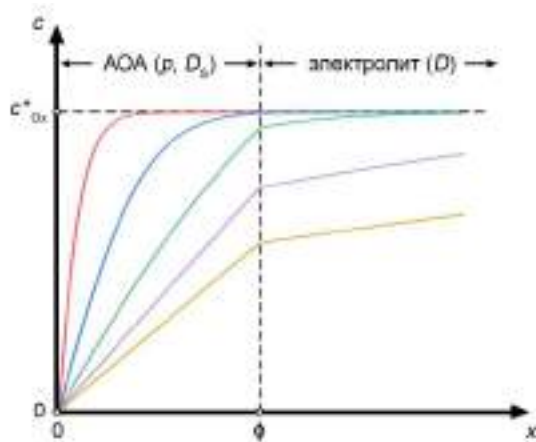


Рисунок 4.1. Эволюция профилей концентрации электроактивных ионов в процессе электрохимического эксперимента на модифицированном пористой плёнкой электроде.



$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} + c_i v(x), \quad (4.2)$$

где  $J_i$ ,  $D_i$ ,  $u_i$ ,  $z_i$ ,  $c_i$  – поток ионов  $i$ -го типа, их коэффициент диффузии, подвижность, заряд и концентрация,  $\varphi$  – потенциал,  $v$  – скорость движения электролита [117]. Вкладом миграции в ходе работы пренебрегали, а конвекцию рассматривали как фактор, ограничивающий сверху толщину диффузионного слоя (подробнее в разделе 4.2.1).

Для решения диффузионной задачи об одноэлектронном восстановлении реагента  $Ox$  до продукта  $Red$  использовали второй закон Фика:

$$\begin{aligned} x < \phi: \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} &= D_{S,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \\ x > \phi: \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

где  $c_i$  – концентрация реагента и продукта ( $i = Ox, Red$ ), а  $D_{S,i}$  и  $D_i$  – коэффициенты диффузии реагента и продукта внутри каналов ( $x < \phi$ ) и в объёме электролита ( $x > \phi$ ), соответственно,  $x$  – координата в нормальном к поверхности электрода направлении (рис. 4.1). Для расчёта использовали равномерные сетки как по пространственной, так и по временной координатам с шагом  $\Delta x$  и  $\Delta t$ , соответственно. Производные заменяли конечными разностями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &\approx \frac{c'_{i,j} - c_{i,j}}{\Delta t} \\ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &\approx \frac{c'_{i,j+1} - 2c'_{i,j} + c'_{i,j-1}}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

где  $c'_{i,j}$  и  $c_{i,j}$  – концентрации продуктов и реагентов ( $i = Ox, Red$ ) в  $j$ -й точке пространственной сетки в данный момент времени и на предыдущем шаге, соответственно. Применяли устойчивый неявный (implicit) подход и на основе выражения 4.3 получали следующую систему линейных уравнений [113]:

$$\begin{aligned} 0 < j < H: \quad c_{i,j} &= -\lambda_{S,i} c'_{i,j-1} + (2\lambda_{S,i} + 1) c'_{i,j} - \lambda_{S,i} c'_{i,j+1} \\ H < j < N: \quad c_{i,j} &= -\lambda_i c'_{i,j-1} + (2\lambda_i + 1) c'_{i,j} - \lambda_i c'_{i,j+1} \end{aligned} \quad (4.5)$$

где  $\lambda_{(S),i} = D_{(S),i} \Delta t / \Delta x^2$ , точка  $H$  соответствует поверхности темплата:  $H = [\phi / \Delta x]$ , а  $N$  – последняя точка координатной сетки. В рамках численного моделирования, результаты которого представлены в разделе 4.1, не накладывали ограничения на распространение диффузионного слоя, поэтому размер  $N$  и шаг  $\Delta x$  координатной сетки выбирали следующим образом. Максимальную за время толщину эффективного диффузионного слоя  $\delta_{\max}$  оценивали по уравнению Коттрелла (ур. 4.1), используя наибольший коэффициент диффузии в системе. В качестве времени подставляли длительность моделируемой хроноамперограммы или продолжительность развёртки потенциала  $|E_{st} - E_{rev}|/v$ , где  $v$  – скорость развёртки потенциала,  $E_{st}$  – потенциал начала развёртки, а  $E_{rev}$  – потенциал

изменения направления развёртки. Для расчёта использовали координатную сетку длиной  $3\delta_{\max}$ , чего достаточно для получения хроноамперограмм, с высокой точностью описываемых уравнением Коттрелла. В случае, если  $3\delta_{\max} > \phi$ , шаг сетки  $\Delta x$  составлял 100 нм, а размер сетки рассчитывали как  $N = [3\delta_{\max}/\Delta x]$ . Если  $3\delta_{\max} < \phi$ , то есть эффективная толщина диффузионного слоя за время эксперимента не превышает толщины темплата, то использовали  $N = 1000$ , а  $\Delta x = [3\delta_{\max}/N]$ . Такой подход позволяет значительно уменьшить продолжительность расчётов и избежать ошибок, связанных с закруглением координатной сетки.

Систему линейных уравнений 4.5 решали методом прогонки [113, 147], используя следующие начальные и граничные условия [147]:

$$t \leq 0: \quad c_{Ox} = c_{Ox}^*, c_{Red} = c_{Red}^*, \quad (4.6a)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad c_{Ox} = c_{Ox}^*, c_{Red} = c_{Red}^*, \quad (4.6b)$$

$$t > 0, x = 0: \quad -\frac{I}{ApnF} = D_{S,Ox} \left. \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = -D_{S,Red} \left. \frac{\partial c_{Red}}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (4.6b)$$

$$t > 0, x = 0: \quad -\frac{I}{ApnF} = D_{S,Ox} \left. \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = k_f c_{Ox}|_{x=0} - k_b c_{Red}|_{x=0}, \quad (4.6г)$$

$$t > 0, x = \phi: \quad AD_i \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\phi+0} = ApD_{S,i} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\phi-0}, \quad (4.6д)$$

где  $c_i^*$  – объёмная концентрация реагентов и продуктов ( $i = Ox, Red$ ),  $I$  – ток,  $A$  – геометрическая (видимая) площадь электрода,  $p$  – пористость темплата, которая в приближении гексагональной упаковки каналов может быть рассчитана, исходя из диаметра пор ( $d_p$ ) и расстояния между их центрами ( $d_{int}$ ):

$$p = \frac{\pi d_p^2}{2\sqrt{3}d_{int}^2}. \quad (4.7)$$

$k_f$  и  $k_b$  – константы скорости прямой и обратной реакции, которые рассчитывали в соответствии с уравнением Батлера-Фольмера:

$$\begin{aligned} k_f &= k_0 \cdot \exp \left[ -\frac{\alpha F}{RT} (E - E^{0'}_{Ox/Red}) \right], \\ k_b &= k_0 \cdot \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E - E^{0'}_{Ox/Red}) \right], \end{aligned} \quad (4.8)$$

где  $k_0$  – стандартная гетерогенная константа скорости (электростатическими эффектами и адсорбцией в рамках модели пренебрегали),  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)),  $F$  – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль),  $T$  – температура, значение которой принимали равным 298,15 К,  $E$  – потенциал электрода,  $E^{0'}_{Ox/Red}$  – формальный потенциал пары  $Ox/Red$ :

$$\begin{aligned}
E_{Ox/Red}^{eq} &= E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} = \\
&= E_{Ox/Red}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}},
\end{aligned} \tag{4.9}$$

$E_{Ox/Red}^0$  и  $E_{Ox/Red}^{eq}$  – стандартный и равновесный потенциал пары  $Ox/Red$ . Момент времени  $t = 0$  является временем скачка потенциала в случае хроноамперометрии и началом линейной развёртки потенциала при циклической вольтамперометрии. При  $t \leq 0$  величина проходящего тока равна нулю, и концентрации продуктов и реагентов во всех точках пространства равны объёмным.

По шкале времени двигались итерационно. Шаг по времени при моделировании хроноамперограмм составлял  $\Delta t = 0,01$  с, а для вольтамперограмм зависел от скорости развёртки потенциала:  $\Delta t = E_{step}/v$ , где шаг по потенциалу  $E_{step} = 1$  мВ. На каждой итерации в соответствии с граничным условием 4.6б концентрации  $Ox$  и  $Red$  в точке  $N$  приравнивали к объёмным, что позволяет последовательно, от точки  $j = N - 1$  до  $j = 1$  рассчитывать с помощью уравнений 4.5 прогоночные коэффициенты  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  для реагента  $Ox$  и продукта  $Red$ :

$$c'_{i,N-1} = \frac{2\lambda_{(S),i} + 1}{\lambda_{(S),i}} \cdot c'_{i,N} - \frac{\lambda_{(S),i}c_i^* + c_{i,N}}{\lambda_{(S),i}} = -\alpha_{i,N} \cdot c'_{i,N} + \beta_{i,N}, \tag{4.10a}$$

$$c'_{i,j-1} = \left( \frac{2\lambda_{(S),i} + 1}{\lambda_{(S),i}} + \frac{1}{\alpha_{i,j+1}} \right) \cdot c'_{i,j} - \left( \frac{\beta_{i,j+1}}{\alpha_{i,j+1}} + \frac{c_{i,j}}{\lambda_{(S),i}} \right) = -\alpha_{i,j} \cdot c'_{i,j} + \beta_{i,j}. \tag{4.10б}$$

В точке  $j = 0$  условия 4.6в и 4.6г после замены производных конечными разностями образуют систему уравнений:

$$D_{S,Ox} \frac{c'_{Ox,1} - c'_{Ox,0}}{\Delta x} = -D_{S,Red} \frac{c'_{Red,1} - c'_{Red,0}}{\Delta x}, \tag{4.11a}$$

$$D_{S,Ox} \frac{c'_{Ox,1} - c'_{Ox,0}}{\Delta x} = k_f c'_{Ox,0} - k_b c'_{Red,0}. \tag{4.11б}$$

Пары  $c_{i,1}$  и  $c_{i,0}$  связаны между собой через вычисленные на предыдущем шаге коэффициенты  $\alpha_{i,1}$  и  $\beta_{i,1}$ . Поэтому в системе уравнений 4.11 только две переменные: поверхностная концентрация реагента и продукта. Таким образом, концентрации  $Ox$  и  $Red$ , во-первых, связаны между собой (ур. 4.11а), а во-вторых, определяются потенциалом электрода (ур. 4.8 и 4.11б). В случае предельного диффузионного тока при любом  $t > 0$ ,  $c_{Ox,0} = 0$ , и для вычисления  $c_{Red,0}$  можно использовать уравнение 4.11а. После расчёта поверхностных концентраций алгоритм прогонки запускали в обратном направлении и с помощью известных прогоночных коэффициентов и уравнений 4.10 последовательно определяли концентрации продукта и реагента во всех точках пространственной сетки.

Граничное условие 4.6д отражает особенность моделируемой системы – расширение эффективного диффузионного слоя из области внутри пор (внутренняя диффузия в каналах

темплата) в область электролита над темплатом (внешняя диффузия). Так как в устье пор и на поверхности темплата не происходит накопления ионов, интегральный поток вещества к пористой плёнке справа от точки  $\phi$  должен быть равен интегральному потоку внутри каналов слева от точки  $\phi$ . После замены производных конечными разностями, данное условие выглядит следующим образом:

$$AD_i \frac{c'_{i,H+1} - c'_{i,H}}{\Delta x} = ApD_{S,i} \frac{c'_{i,H} - c'_{i,H-1}}{\Delta x}, \quad (4.12)$$

и позволяет вычислить прогоночные коэффициенты в точке  $H$ :

$$c'_{i,H-1} = \left(1 + \frac{1}{p} + \frac{1}{p\alpha_{i,H+1}}\right) \cdot c'_{i,H} - \frac{\beta_{i,H+1}}{p\alpha_{i,H+1}} = -\alpha_{i,H} \cdot c'_{i,H} + \beta_{i,H}. \quad (4.13)$$

Плотность тока рассчитывали по следующему уравнению:

$$i = -pFD_{S,Ox} \cdot \frac{c_{Ox,1} - c_{Ox,0}}{\Delta x}, \quad (4.14)$$

что соответствует нормировке экспериментально измеряемого тока на видимую поверхность электрода. Знак минус обозначает, что катодному процессу отвечают отрицательные значения тока.

#### 4.1.2. Результаты численного моделирования хроноамперограмм

На рисунке 4.2 представлены результаты численного моделирования хроноамперограмм одноэлектронного восстановления реагента в режиме предельного

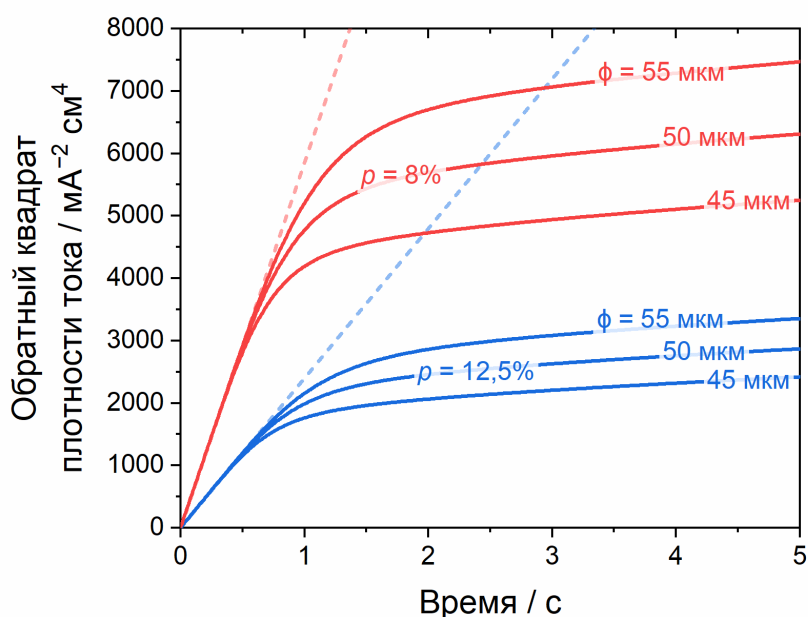


Рисунок 4.2. Численно смоделированные хроноамперограммы одноэлектронного восстановления реагента  $Ox$  в режиме предельного диффузионного тока на электродах, модифицированных темплатами с различной толщиной и пористостью. Штриховыми линиями обозначены хроноамперограммы, соответствующие уравнению Коттрелла (ур. 4.15). Параметры системы:  $c^*_{Ox} = 1 \text{ мМ}$ ,  $D_{Ox} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $D_{S,Ox} = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

диффузионного тока на электродах, модифицированных пористыми плёнками с различной толщиной и пористостью. Смоделированные зависимости приведены в координатах  $i^{-2}(t)$ , что позволяет визуализировать особенности массива заглубленных электродов, не искажая шкалу времени. На первом этапе наблюдается линейный участок, который описывается уравнением Коттрелла, если в качестве площади использовать произведение видимой площади электрода  $A$  на пористость темплата  $p$ :

$$I^{-2} = \frac{\pi}{(ApFc_{Ox}^*)^2 D_{S,Ox}} \cdot t = \xi_1 \cdot t. \quad (4.15)$$

Действительно, на первом этапе эффективная толщина диффузионного слоя не превышает длины цилиндрических каналов, а радиальная составляющая отсутствует. Поэтому электрод на дне каждой поры идентичен гладкому электроду, описываемому уравнением Коттрелла. В соответствии с уравнением 4.15 наклон линейного участка определяется пористостью темплата и не зависит от его толщины. Уменьшение наклона транзиентов связано с достижением диффузионным фронтом верхней поверхности пористой плёнки. Момент перехода ( $\tau$ ) от внутренней диффузии к внешней можно также оценить с помощью уравнения Коттрелла. Согласно уравнению 4.1,  $\tau$  зависит от толщины темплата и не зависит от его пористости.

Со временем толщина внешнего диффузионного слоя увеличивается, и вклад темплата в общую толщину диффузионного слоя уменьшается. Чем больше пористость и ближе коэффициент диффузии реагента внутри темплата ( $D_{S,Ox}$ ) к объёмному ( $D_{Ox}$ ), тем быстрее ток стремится к значению диффузионного тока на гладком электроде ( $I_{Ox}$ ):

$$I_{Ox}^{-2} = \frac{\pi}{(AFc_{Ox}^*)^2 D_{Ox}} \cdot t, \quad (4.16)$$

в пределе достигая его. Отношение наклона на линейных участках теоретически позволяет вычислить произведение  $p^2(D_{S,Ox}/D_{Ox})$  (ур. 4.15 и 4.16), что вкупе с величиной  $\tau$  можно использовать для расчёта пористости темплата и коэффициента диффузии ионов внутри его каналов. Однако, если использовать плёнки с пористостью около 10% и толщиной в десятки микрометров, снижение тока до значения  $I_{Ox}$  не происходит. Естественная конвекция достаточно быстро ограничивает толщину диффузионного слоя, и ток выходит на стационарное значение. Таким образом, в эксперименте наблюдаются лишь начальный и переходный участки, и вычислить  $p$  и  $D_{S,Ox}$  аналитически, не вводя дополнительных условий, невозможно.

К моделированию темплата с наноразмерными порами на поверхности электрода можно подойти и с другой стороны. Характерные размеры диффузионного слоя значительно превышают диаметр пор АОА и расстояние между их центрами. Например, в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при напряжении 40 В формируются темплаты с  $d_{int} \approx 100$  нм, что более чем

на порядок меньше толщины диффузионного слоя, достижимой с помощью вращающегося дискового электрода в ламинарном режиме (~5 мкм при скорости вращения 1000 рад/с [117]). Поэтому массив заглубленных наноразмерных электродов математически можно заменить неэлектроактивной, сплошной, но проницаемой для ионов плёнкой на поверхности гладкого электрода, которая не взаимодействует с электроактивными ионами, но изменяет их концентрацию и коэффициент диффузии. Исследования модифицированных электродов и их теоретическое описание активно развивались в 1980-е годы в том числе в работах Барда и соавторов [148, 149]. Если сравнить уравнения 4.3 с выражениями (A1) и (A2) [148], а также граничные условия 4.6 и (A6) [148] можно сделать вывод, что математически массив плотно упакованных заглубленных нанoeлектродов действительно идентичен сплошной, неэлектроактивной, проницаемой для ионов плёнке. Пористость темплата  $p$  в этом случае эквивалентна коэффициенту распределения  $\kappa$ , связывающему концентрацию ионов внутри плёнки и за её пределами. С помощью преобразований Лапласа в работе [148] выведено следующее уравнение хроноамперограммы в режиме предельного диффузионного тока:

$$I = I_{Ox} \cdot \kappa(D_S/D)^{1/2} \cdot \left[ 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \left( \frac{1 - \kappa(D_S/D)^{1/2}}{1 + \kappa(D_S/D)^{1/2}} \right)^j \exp(-j^2 \phi^2 / D_S t) \right]. \quad (4.17)$$

Для электродов, покрытых сплошной пленкой, Ловрич вывел более общее уравнение для хроноамперограмм обратимого окисления/восстановления при различных потенциалах [150]. Однако в его расчётах не вводится коэффициент распределения, то есть при переходе из раствора в пленку изменяются коэффициенты диффузии ионов, но не их концентрации. Поэтому выражения, приведённые в работе [150], нельзя использовать для определения  $p$  и  $D_S$  без дополнительной модификации.

Уравнение 4.17 активно использовали для определения коэффициентов диффузии и распределения ионов в полимерных плёнках. Основным препятствием для расчёта  $\kappa$  и  $D_S$  была неопределённость в толщине полимера, смоченного электролитом. Толщина пористых плёнок АОА не изменяется при контакте с электролитом и может быть измерена с высокой точностью, что значительно облегчает определение транспортных характеристик. Однако, насколько нам известно, данная методика никогда не применялась к АОА и другим пористым плёнкам. Заметим, что одинаковые уравнения и граничные условия, использующиеся в данной работе и статье [148], закономерно приводят к одному и тому же результату, и рассчитанные нами кривые полностью совпадают с кривыми, построенными с использованием уравнения 4.17. Отметим, что расчёт хроноамперограмм по уравнению 4.17 требует несопоставимо меньших вычислительных мощностей и,

поэтому, более эффективен для описания экспериментальных кривых с целью определения пористости и коэффициентов диффузии ионов внутри каналов темплата. В то же время, для измерения коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм часто используют двухступенчатую хроноамперометрию [151], описание результатов которой невозможно без применения численной модели.

#### 4.1.3. Результаты численного моделирования вольтамперограмм

Согласно разработанной численной модели на начальных участках хроноамперограмм модифицированный пористой плёнкой электрод ведёт себя как массив независимых электродов, в результате чего ток пропорционален пористости темплата. На больших временах диффузионные слои отдельных электродов перекрываются, образуя единый планарный диффузионный фронт, поэтому величина тока определяется всей площадью видимой поверхности электрода. Аналогичное влияние пористая плёнка оказывает на вольтамперограммы. При низких скоростях развёртки диффузионный фронт выходит далеко за пределы темплата, нивелируя его вклад. Плотность тока пика  $i_p$  обратимого процесса (например, красная кривая на рис. 4.3а) совпадает с аналогичным значением на плоском электроде (чёрная кривая) и в отсутствие конвективного массопереноса в соответствии с уравнением Рэндлса-Шевчика пропорциональна корню из скорости развёртки  $v$ :

$$i_p = 0,4463 \cdot \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{1/2} D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} c_{Ox}^* \quad (4.18)$$

На высоких скоростях зависимость аналогичная, с той лишь разницей, что плотность тока пика отличается от значения на плоском электроде в  $p \cdot (D_{S,Ox}/D_{Ox})^{1/2}$  раз. Как следствие, чем

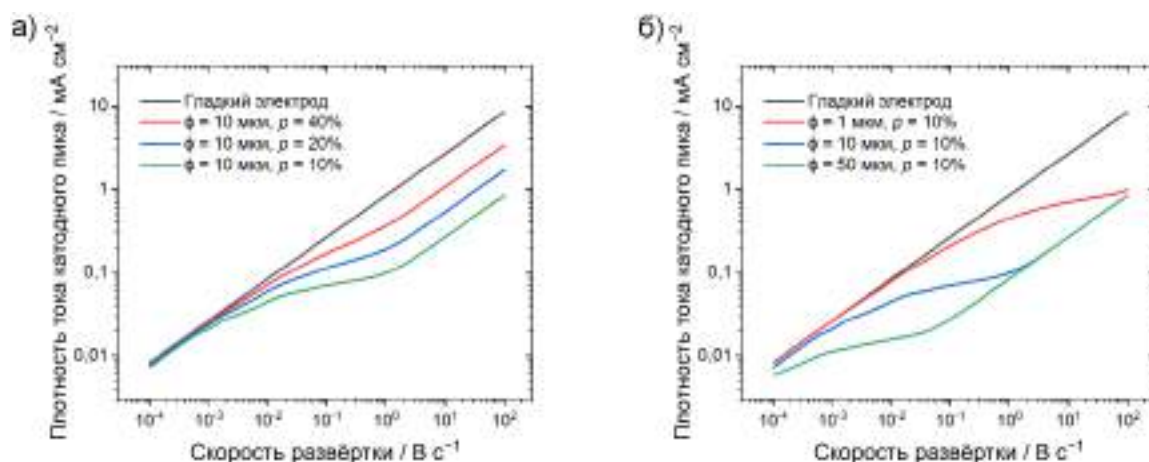


Рисунок 4.3. Зависимость плотности тока катодного пика на численно смоделированных вольтамперограммах от скорости развёртки. Вольтамперограммы смоделированы для плоского электрода (чёрные линии) и электродов, модифицированных темплатами с различной пористостью (а) и толщиной (б). Параметры моделирования:  $k_0 = 100 \text{ см с}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $E^{01}_{Ox/Red} = 0 \text{ В}$ ,  $E_{st} = 0,5 \text{ В}$ ,  $c^*_{Ox} = 1 \text{ мМ}$ ,  $D_{Ox} = D_{Red} = D_{S,Ox,S} = D_{S,Red} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

меньше пористость, тем более выражены особенности модифицированного пористой плёнкой электрода (рис. 4.3а). Между высокими и низкими скоростями развёртки в диапазоне от 1 мВ/с до 1 В/с наблюдается ярко выраженный переходный участок. В этих условиях диффузионный фронт находится вблизи верхней поверхности матрицы непосредственно в момент регистрации пика, и вклады внешней и внутренней диффузии сопоставимы. Исходя из этого предположения можно грубо оценить верхнюю границу переходного участка ( $v_{max}$ ):

$$\phi = \delta = \sqrt{\pi D t} = \sqrt{\pi D \Delta E / v_{max}}, \quad (4.19)$$

где  $\Delta E$  – расстояние от начала развёртки до потенциала пика. Если  $\Delta E$  принять за 0,5 В, то переходная скорость развёртки для плёнки толщиной 10 мкм составляет ~15 В/с. Согласно рисунку 4.3, верхняя граница переходного режима наблюдается при существенно меньших скоростях развертки потенциала. По-видимому, это связано с тем, что значимое изменение профиля концентрации начинается лишь вблизи формального потенциала. То есть значение  $\Delta E$  в нашей оценке сильно завышено. Заметим, однако, что качественно уравнение 4.19 хорошо описывает зависимость границ переходного диапазона от толщины пористой плёнки (рис. 4.3б).

Более сложным образом ведёт себя зависимость разности между потенциалами пиков циклической вольтамперограммы ( $\Delta E_{pp}$ ), приведённая на рисунке 4.4 в николсоновских координатах [152], где:

$$\psi = \frac{(D_{Ox}/D_{Red})^{1/2} k_0 \sqrt{RT}}{\sqrt{\pi n F D v}}. \quad (4.20)$$

Левые части кривых, отвечающие высоким скоростям развёртки, ложатся на единую огибающую (голубая кривая на рис. 4.4), которая совпадает с классической зависимостью разности потенциалов пиков от параметра  $\psi$  для плоских электродов [46]. В этом случае толщина диффузионного слоя в процессе развёртки потенциала не превышает длину каналов. При низких скоростях развёртки (правые части графиков) толщина темплата пренебрежимо мала по отношению к диффузионному слою. То есть кинетический ток пропорционален

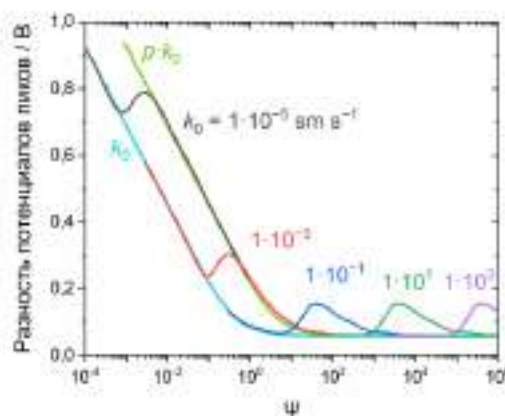


Рисунок 4.4. Зависимость разности потенциалов пиков на численно смоделированных циклических вольтамперограммах от параметра  $\psi$  для окислительно-восстановительных пар с различной константой скорости. Параметры моделирования:  $\phi = 50$  мкм,  $p = 10\%$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $E^{0}_{Ox/Red} = 0$  В,  $E_{st} = 0,5$  В,  $E_{rev} = -0,5$  В,  $c^*_{Ox} = 1$  мМ,  $D_{Ox} = D_{Red} = D_{S,Ox} = D_{S,Red} = 1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>.



площади сечения пор, а диффузионный – всей видимой площади массива. Математически это означает, что константа скорости эффективно уменьшается и составляет  $p \cdot k_0$ . Как следствие, правые участки зависимостей также ложатся на общую огибающую (салатовая кривая), которая соответствует уменьшенной константе скорости.

На переходном участке, нижнюю границу которого также можно грубо оценить по уравнению 4.19, даже для обратимых процессов ( $\psi > 1$ ) разность потенциалов пиков проходит через максимум. Чтобы понять причину этого явления, следует обратиться непосредственно к вольтамперограммам (рис. 4.5). Константа скорости  $1 \cdot 10^{-3}$  см/с и скорость развёртки 200 мВ/с соответствуют  $\psi = 6,4 \cdot 10^{-2}$ . В этих условиях вольтамперограммы для плоского и модифицированного электрода практически совпадают, но после достижения пика ток на модифицированном электроде падает значительно медленнее. По-видимому, это связано с выходом диффузионного фронта за пределы темплата и увеличением потока ионов из своеобразного буфера, которым из-за резко возросшей геометрической площади служит раствор у поверхности плёнки. На плоском электроде при уменьшении скорости развёртки и увеличении параметра  $\psi$  величина  $\Delta E_{pp}$  снижается. А в случае модифицированного электрода  $v = 5$  мВ/с и соответствующий  $\psi = 1,3 \cdot 10^{-1}$  создают условия, когда поток из буфера настолько велик, что форма вольтамперограммы стремится к стационарной, и  $\Delta E_{pp}$  увеличивается. Косвенно о стремлении к обратимой

вольтамперограмме свидетельствует значительно меньшая разность между током на прямом и обратном ходе развёртки (рис. 4.5). Таким образом, в определённом диапазоне  $\psi$  происходит инверсия: с увеличением скорости развертки потенциала  $\Delta E_{pp}$  уменьшается. Отметим, что подобные наблюдения описаны в литературе, однако оставлены авторами без интерпретации [153]. Кроме того, схожие зависимости были получены и описаны в единичных работах, посвящённых электрохимии массива микроэлектродов [116].

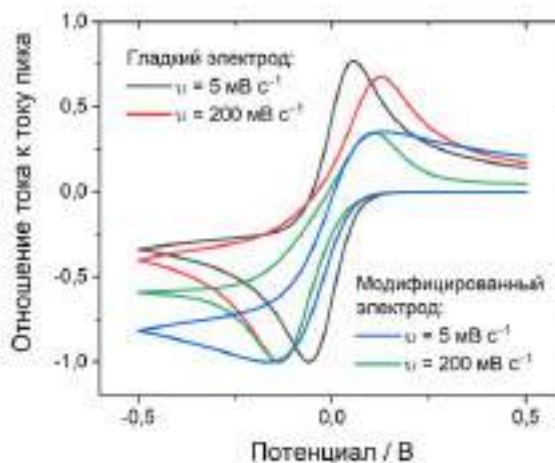


Рисунок 4.5. Циклические вольтамперограммы, численно смоделированные для плоского электрода при скоростях развёртки  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (чёрная линия) и  $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (красная) и электрода, модифицированного пористой плёнкой с толщиной 50 мкм и пористостью 10%, при скоростях развёртки  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (синяя) и  $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  (зелёная). Параметры моделирования:  $k_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $E_{\text{Ox/Red}}^0 = 0 \text{ В}$ ,  $E_{\text{St}} = 0,5 \text{ В}$ ,  $E_{\text{rev}} = -0,5 \text{ В}$ ,  $c_{\text{Ox}}^* = 1 \text{ мМ}$ ,  $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D_{\text{S,Ox}} = D_{\text{S,Red}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

## 4.2. Аналитический расчёт стационарных вольтамперограмм

Градиент концентрации в диффузионном слое неизбежно приводит к возникновению градиента плотности электролита и, как следствие, возникновению конвективного массопереноса. Как правило, конвекцию можно рассматривать как фактор, который ограничивает толщину диффузионного слоя сверху [117]. Управлять естественной конвекцией достаточно сложно, однако электролит можно перемешивать принудительно. Принудительная конвекция легла в основу так называемых гидродинамических электродов, активно используемых в аналитических целях. Наиболее известным примером подобного рода систем является вращающийся дисковый электрод [154], с помощью которого можно управлять толщиной диффузионного слоя над равнодоступной поверхностью электрода.

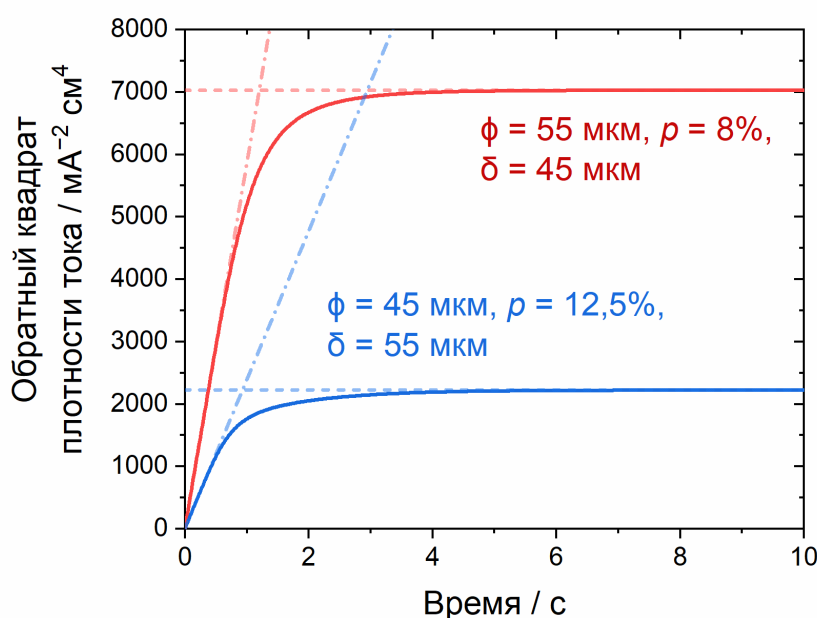


Рисунок 4.6. Расчётная хроноамперограмма одноэлектронного окисления на поверхности электродов, модифицированных пористой плёнкой с толщиной 50 мкм и пористостью 8% (толщина внешнего диффузионного слоя  $\delta = 45 \text{ мкм}$ ) и 12,5% ( $\delta = 55 \text{ мкм}$ ). Параметры моделируемой системы:  $k_0 = 10^{-4} \text{ см/с}$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $E^{0'}_{\text{Ox/Red}} = 0 \text{ В}$ ,  $D_{\text{Ox}} = D_{\text{S,Ox}} = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $c^* = 1 \text{ мМ}$ .

На рисунке 4.6 представлены численно смоделированные хроноамперограммы одноэлектронного окисления на поверхности равнодоступных электродов, модифицированных пористыми плёнками с толщиной 55 и 45 мкм и пористостью 8 и 12,5%. Толщина внешнего диффузионного слоя в ходе расчётов была ограничена сверху, благодаря чему плотность тока выходит на стационарное значение. В этом состоянии  $\partial c_i / \partial t = 0$ , следовательно, согласно второму закону Фика (ур. 4.3),  $\partial^2 c_i / \partial x^2 = 0$ , и устанавливается линейный профиль концентрации как внутри каналов темплата, так и за

его пределами (рис. 4.7). Поток ионов к поверхности темплата равен потоку ионов внутри темплата, что позволяет записать следующее уравнение непрерывности:

$$AD_i \frac{c_i^* - c_i^\phi}{\delta_i} = ApD_{S,i} \frac{c_i^\phi - c_i^S}{\phi}, \quad (4.21)$$

где  $c_i^\phi$  и  $c_i^S$  – концентрации в устье пор и на поверхности электродов, соответственно.

Уравнение 4.21 позволяет рассчитать концентрацию ионов в устье пор и записать уравнение для стационарного диффузионного тока ( $I_d$ ) на массиве заглубленных наноэлектродов:

$$c_i^\phi = \frac{D_i \phi c_i^* + D_{S,i} p \delta_i c_i^S}{D_i \phi + D_{S,i} p \delta_i} \quad (4.22)$$

$$I_d = AnFD_{S,ox} \frac{c_{Ox}^\phi - c_{Ox}^S}{\phi} = AnFD_{S,ox} D_{Ox} \frac{c_{Ox}^* - c_{Ox}^S}{D_{S,ox} p \delta_{Ox} + \phi D_{Ox}}. \quad (4.23)$$

Практически все переменные, от которых зависит стационарный ток (ур. 4.23), можно достаточно точно определить с помощью независимых методов кроме пористости темплата и коэффициентов диффузии ионов в его каналах. Заметим, что эти же величины определяют наклон ( $\xi_1$ ) транзientа тока на первом линейном участке (рис. 4.6, ур. 4.15). В предельном случае поверхностная концентрация реагентов  $c_{Ox}^S$  равна нулю. Следовательно, исходя из величины предельного стационарного диффузионного тока ( $I_{d,lim}$ ), можно определить  $p$  и  $D_{S,i}$ :

$$p = \frac{\pi(AnFD_{Ox}c_{Ox}^* - I_{d,lim}\delta_{Ox})}{(AnFc_{Ox}^*)^2 I_{d,lim} \phi D_{Ox} \xi_1}, \quad (4.24)$$

$$D_{S,ox} = \frac{(AnFc_{Ox}^*)^2 I_{d,lim}^2 \phi^2 D_{Ox}^2 \xi_1}{(AnFD_{Ox}c_{Ox}^* - I_{d,lim}\delta_{Ox})^2 \pi}. \quad (4.25)$$

Таким образом, при использовании гидродинамического электрода пористость темплата можно определить с помощью единственной хроноамперограммы, зарегистрированной в режиме предельного диффузионного тока.

Выражение 4.23 позволяет перейти от расчётов диффузионных токов к смешанным. В отсутствие адсорбции кинетический ток на поверхности электрода равен диффузионному току (ур. 4.6г) [155]:

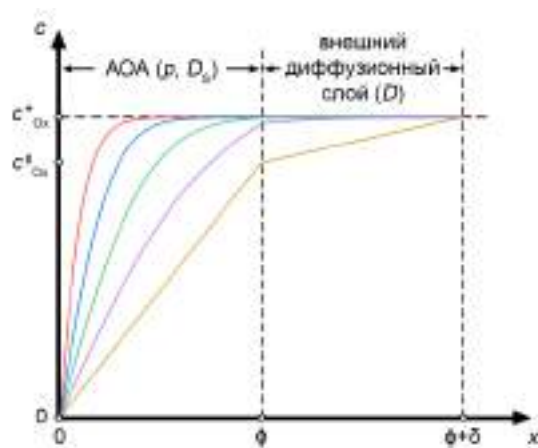


Рисунок 4.7. Эволюция профилей концентрации реагента на поверхности модифицированного пористой плёнкой электрода в условиях ограничения толщины диффузионного слоя. Жёлтый график соответствует стационарному распределению реагента.

$$\begin{aligned}
I &= ApnF(k_f c_{Ox}^S - k_b c_{Red}^*) = ApnFD_{S,Ox}D_{Ox} \frac{c_{Ox}^* - c_{Ox}^S}{D_{S,Ox}p\delta_{Ox} + D_{Ox}\phi} = \\
&= -ApnFD_{Red}D_{S,Red} \frac{c_{Red}^* - c_{Red}^S}{D_{S,Red}p\delta + D_{Red}\phi}.
\end{aligned} \tag{4.26}$$

Выражая поверхностные концентрации из уравнений диффузионного тока и подставляя их в уравнение для кинетического тока, получаем выражение для смешанного стационарного тока  $I_m$ :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{I_m} &= \frac{1}{ApnFk_0 b^\alpha (c_{Ox}^* - c_{Red}^*/b)} + \\
&+ \frac{\phi}{ApnF(c_{Ox}^* - c_{Red}^*/b)} \cdot \left( \frac{1}{D_{S,Ox}} + \frac{1}{bD_{S,Red}} \right) + \\
&+ \frac{\delta_{Ox}}{AnF(c_{Ox}^* - c_{Red}^*/b)} \cdot \left( \frac{1}{D_{Ox}} + \frac{\delta_{Red}}{b\delta_{Ox}D_{Red}} \right),
\end{aligned} \tag{4.27a}$$

где  $b$ :

$$b = \exp \left[ -\frac{F}{RT} (E - E^{0'}_{Ox/Red}) \right]. \tag{4.27b}$$

В отличие от классического уравнения Коутецкого-Левича ток разделяется не на две, а на три составляющие: 1) кинетический ток, который протекал бы на поверхности электродов в отсутствие диффузионных ограничений ( $I_k$ ), 2) внутренний диффузионный ток в каналах темплата в отсутствие внешних диффузионных ограничений ( $I_d^{int}$ ), и 3) внешний диффузионный ток к поверхности темплата, равный по величине диффузионному току к гладкому электроду той же площади ( $I_d^{ext}$ ). Таким образом, при использовании массива наноэлектродов пересечение с осью ординат в координатах Коутецкого-Левича определяется не только значением кинетического тока, но и величиной внутреннего диффузионного тока, что позволяет верифицировать определённые по уравнениям 4.24 и 4.25 параметры.

В ходе работы для сравнения численного расчёта с аналитическими выражениями моделировали хроноамперограммы одноэлектронных окислительно-восстановительных процессов с различной толщиной внешнего диффузионного слоя. Для получения более общих результатов, моделировали систему, содержащую в объёме электролита как реагент, так и продукт. Полученные значения стационарного тока отлично линейризуются в координатах  $\Gamma^{-1}(\delta)$  (рис. 4.8а). В соответствие с уравнением 4.27 при малых перенапряжениях наклон графиков зависит не только от коэффициента диффузии реагента, но и потенциала и коэффициента диффузии продукта. При больших перенапряжениях наклон постоянный, а точка пересечения стремится к значению, которое с точностью выше, чем 0,5%, совпадает с величиной  $\phi/(ApnFD_{S,Ox}c_{Ox}^*)$ , предсказанной в уравнении 4.27. К

сожалению, для определения кинетического тока недостаточно вычитать из точек пересечения предельное значение: при стремлении  $E$  к  $E^{0'}_{\text{Ox/Red}}$  внутренний диффузионный ток также зависит от потенциала и коэффициента диффузии продуктов (ур. 4.27). В соответствии с уравнениями 4.24 и 4.25 экспериментально  $D_{\text{S,Red}}$  можно определить, окисляя частицы восстановленной формы в режиме предельного диффузионного тока. В качестве альтернативы можно использовать двухступенчатую хроноамперометрию [151] с переключением потенциала до момента выхода диффузионного фронта за пределы темплата. Однако в этом случае нельзя обойтись без аппроксимации экспериментальных данных численно смоделированными кривыми.

Результаты обработки численно смоделированных стационарных хроноамперограмм приведены на рисунке 4.8б. Чёрными точками обозначена плотность смешанного тока, когда толщина внешнего диффузионного слоя равна 100 мкм. Красными – кинетический ток, рассчитанный на основе точек пересечения с учётом зависимости внутреннего диффузионного тока от потенциала. Зная объёмную концентрацию продукта и формальный потенциал, на основе кинетического тока можно рассчитать ток прямой реакции (синие точки). Все численно смоделированные точки и их производные идеально описываются аналитическим уравнением 4.27, что является доказательством самосогласованности и корректности численной модели и аналитических расчётов.

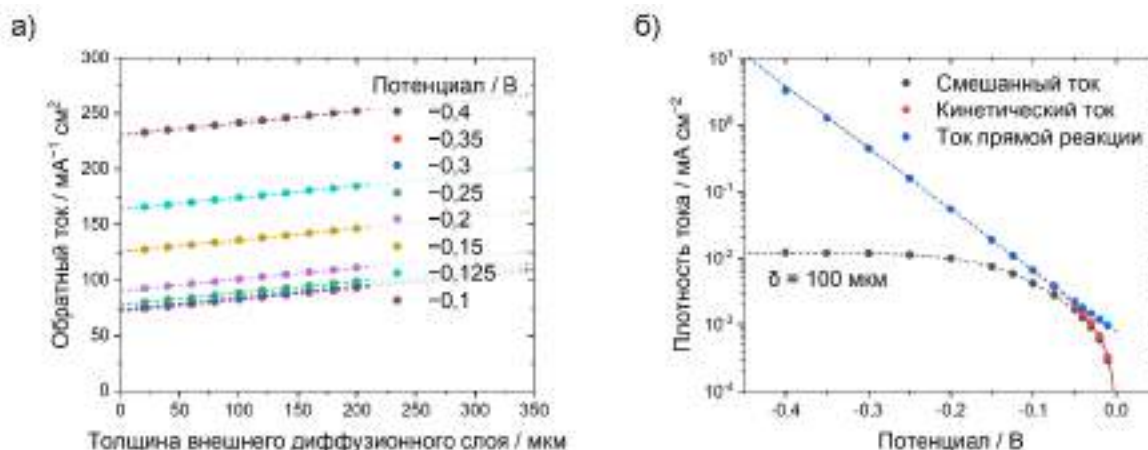


Рисунок 4.8. (а) Зависимость обратной стационарной плотности тока, полученной численным моделированием, от толщины внешнего диффузионного слоя. Пунктирные линии соответствуют линейной аппроксимации. (б) Зависимость плотности смешанного (чёрные точки) и кинетического (красные точки) тока, а также плотности тока прямой реакции (синие точки) от потенциала. Пунктирными линиями обозначены результаты аналитического расчёта соответствующих величин. Параметры системы:  $k_0 = 10^{-4}$  см/с,  $\alpha = 0,5$ ,  $E^{0'} = 0$  В,  $D_{\text{Ox}} = D_{\text{S,Ox}} = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $c^*_{\text{Ox}} = c^*_{\text{Red}} = 1$  мМ,  $\phi = 50$  мкм.

### 4.3. Моделирование и расчёт хроноамперограмм темплатного электроосаждения

#### 4.3.1. Аналитический расчёт хроноамперограмм электроосаждения

Особенностью темплатного электроосаждения является уменьшение длины каналов в процессе роста металла. То есть толщина внутреннего диффузионного слоя составляет  $(\phi - l)$ , где  $l$  – длина наностержней (рис. 4.9). Пренебрегая скоростью обратной реакции и учитывая, что в прямой реакции может участвовать  $n$  электронов, можно записать следующее уравнение для стационарного тока электроосаждения  $I_{dep}$ :

$$\frac{1}{I_{dep}} = \frac{1}{I_k} + \frac{\phi - l}{AnFD_{S,ox}c_{Ox}^*} + \frac{\delta}{AnFD_{Ox}c_{Ox}^*}. \quad (4.28)$$

Длина наностержней определяется протекшим зарядом  $Q$ :

$$I_{dep} = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{AnF\rho l}{M} \right) = \frac{AnF\rho}{M} \cdot \frac{dl}{dt} \quad (4.29)$$

где  $\rho$  и  $M$  – плотность и молярная масса осаждаемого металла. Комбинируя выражения 4.28 и 4.29, получаем дифференциальное уравнение:

$$\left( \frac{1}{I_k} + \frac{\phi - l}{AnFD_{S,ox}c_{Ox}^*} + \frac{\delta}{AnFD_{Ox}c_{Ox}^*} \right) \cdot dl = \frac{M}{AnF\rho} \cdot dt, \quad (4.30)$$

интегрирование которого позволяет получить выражения для длины наностержней и стационарного тока:

$$l = \frac{AnFD_{S,ox}c_{Ox}^*}{I_k} + p\delta \frac{D_{S,ox}}{D_{Ox}} + \phi - \sqrt{\left( \frac{AnFD_{S,ox}c_{Ox}^*}{I_k} + p\delta \frac{D_{S,ox}}{D_{Ox}} + \phi \right)^2 - \frac{MD_{S,ox}c_{Ox}^*}{\rho} \cdot t}, \quad (4.31)$$

$$\frac{1}{I_{dep}^2} = \left( \frac{1}{I_k} + \frac{\phi}{AnFD_{S,ox}c_{Ox}^*} + \frac{\delta}{AnFD_{Ox}c_{Ox}^*} \right)^2 - \frac{2M}{(AnF)^2 \rho D_{S,ox}c_{Ox}^*} \cdot t = \frac{1}{I_{dep}^2(l=0)} - \xi_2 t. \quad (4.32)$$

То есть зависимость стационарного тока электроосаждения от времени должна линейризоваться в координатах  $\Gamma^2(t)$ , угол наклона определяется пористостью темплата и свойствами осаждаемого металла, а пересечение с осью ординат равно обратному квадрату стационарного тока при нулевой длине наностержней. Отметим, что уравнения 4.31 и 4.32 согласуются с литературными данными [126], однако подобный анализ транзиентов электроосаждения в приведённых выше координатах в литературе не встречается.

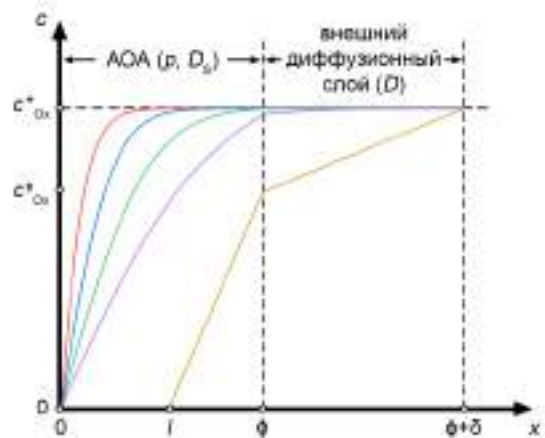


Рисунок 4.9. Эволюция профилей концентрации реагента в процессе темплатного электроосаждения в условиях ограниченной сверху толщины диффузионного слоя. Жёлтый график соответствует распределению продукта на стадии стационарного роста металла.

Таким образом, на транзидентах электроосаждения в режиме предельного диффузионного тока перед выходом металла на поверхность должно наблюдаться два линейных участка в координатах  $\Gamma^2(t)$ , первый из которых соответствует распространению фронта диффузии в каналах темплата, а второй – уменьшению длины каналов вследствие роста наностержней. Отношение коэффициентов наклона на первом и втором участке определяется осаждаемым металлом и концентрацией электролита:

$$\frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{\pi\rho}{2Mc_{Ox}^*}. \quad (4.33)$$

Согласно уравнению 4.32 хроноамперограммы стационарного электроосаждения в режиме предельного диффузионного тока также могут быть использованы для определения пористости (в приближении заполнения всех каналов металлом) и коэффициентов диффузии ионов внутри каналов темплата:

$$p = \frac{2M(AnFD_{Ox}c_{Ox}^*/I_{dep}(l=0) - \delta)}{(AnF)^2 c_{Ox}^* \rho \phi D_{Ox} \xi_2}, \quad (4.34)$$

$$D_{S,Ox} = \frac{(AnFD_{Ox}\phi)^2 \rho c_{Ox}^* \xi_2}{2M(AnFD_{Ox}c_{Ox}^*/I_{dep}(l=0) - \delta)^2}. \quad (4.35)$$

#### 4.3.2. Численное моделирование хроноамперограмм электроосаждения

Для численного моделирования хроноамперограмм электроосаждения использовали алгоритм, подробно описанный в разделе 4.1.1. Длину наностержней рассчитывали, исходя из заряда, который определяли интегрированием тока:

$$Q' = Q + I \cdot \Delta t, \quad (4.36)$$

где  $Q'$  и  $Q$  – заряды на текущем и предыдущем шаге. Длину наностержней вычитали из толщины темплата, соответственно сокращая параметры  $H$  и  $N$ . Скоростью процесса окисления пренебрегали, принудительно обнуляя параметр  $k_b$ . Ввиду значительных вычислительных затрат шаг по времени увеличили до 1 с, шаг по пространственной сетке составлял 100 нм.

Результаты численного моделирования и их сравнение с аналитическими расчётами приведены на рисунке 4.10. В соответствии с уравнением 4.32 транзиденты электроосаждения линейризуются в координатах  $\Gamma^2(t)$  (соответствующие рисунки в работе не представлены). Наклон зависимостей не зависит от потенциала и составляет  $380,71 \pm 0,05 \text{ A}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ , что с точность до ошибки совпадает с величиной  $2M/((AnF)^2 \rho D_{S,Ox} c_{Ox}^*)$  (ур. 4.32). Величину  $I_{dep}(l=0)$  определяли с помощью экстраполяции линейного участка на ось ординат. Полученные значения оказались меньше аналитических предсказаний (чёрные точки и чёрная кривая на рис. 4.10б, соответственно). Дело в том, что выражение 4.32 получено в приближении стационарного электроосаждения, что не выполняется на

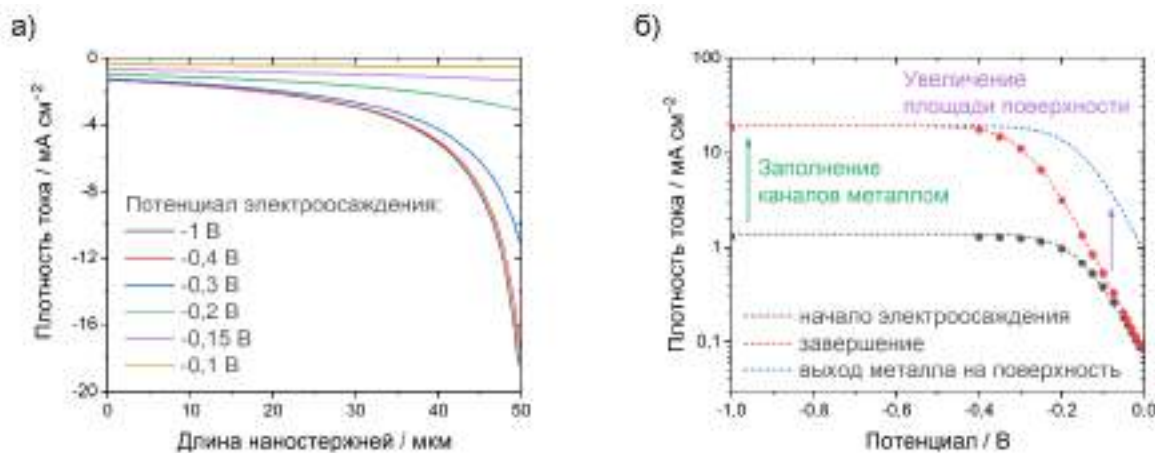


Рисунок 4.10. Смоделированные зависимости тока в процессе электроосаждения от длины формирующихся наностержней (а) и сравнение плотностей тока, полученных с помощью численного моделирования (точки) и аналитического расчёта (линии) (б). Параметры моделируемой системы:  $k_0 = 10^{-4}$  см/с,  $\alpha = 0,5$ ,  $E^{0'}_{\text{Ox/Red}} = 0$  В,  $D_{\text{Ox}} = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{\text{S,Ox}} = 0,9 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $c^*_{\text{Ox}} = 0,1$  М,  $c^*_{\text{Red}} = 0$  М,  $\phi = 50$  мкм.

начальном этапе процесса. К моменту выхода осаждения на стационарный режим длина наностержней уже отличается от нуля, поэтому результаты аналитического расчёта оказываются слегка завышены.

В рамках представленной модели каналы темплата полностью заполняются металлом, то есть для расчёта плотности тока при завершении осаждения необходимо опустить компоненту  $I_d^{\text{int}}$ , связанную с диффузией ионов в каналах пористой плёнки. Рассчитанные таким образом данные прекрасно сходятся с результатами численного моделирования (красная линия и красные точки на рис. 4.10б, соответственно).

Достигая верхней поверхности темплата, металл выходит на поверхность и разрастается на всю доступную площадь. Диффузионный ток при этом не изменяется, однако вследствие роста площади поверхности в  $1/p$  раз увеличивается плотность кинетического тока. Следовательно, чем выше доля кинетического тока, тем выше скачок при выходе металла на поверхность (рис. 4.10б). В эксперименте значительный скачок тока зачастую наблюдается и в режиме предельного диффузионного тока, что противоречит расчётным данным. Дело в том, что наблюдаемые степени заполнения темплатом далеки от 100% [156], а выход металла на поверхность происходит лишь в считанных каналах. Как только единичные нанонити достигают поверхности, рост металла внутри темплата прекращается. Математически это означает, что эффективная толщина диффузионного слоя скачком изменяется от  $\phi D_{\text{Ox}} / (p D_{\text{S,Ox}}) + \delta$  (ур. 4.23) до  $\delta$ , что и является причиной наблюдаемого явления.



#### 4.4. Расчёт оптических свойств гиперболических метаматериалов

Теоретическое моделирование оптических свойств металл-оксидных нанокompозитов проводили в рамках модели эффективной анизотропной среды Максвелла-Гарнетта [157]. Для расчёта тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon'_\perp + \epsilon''_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon'_\perp + \epsilon''_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon'_\parallel + \epsilon''_\parallel \end{pmatrix}, \quad (4.37)$$

использовали диэлектрические проницаемости Au и сапфира [158]. Расчётные спектры действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей  $\epsilon$  приведены на рисунке 4.11. Необходимо выделить две особенности тензора диэлектрической проницаемости массивов металлических наностержней. Действительная часть  $\epsilon$  в направлении поперёк наностержней ( $\epsilon'_\perp$ ) проходит через полюс (Epsilon Near Pole, ENP) в окрестности 520 нм, а в направлении вдоль наностержней ( $\epsilon'_\parallel$ ) – через нулевое значение (Epsilon Near Zero, ENZ) при  $\lambda = 820$  нм. В области  $\lambda > \lambda_{ENZ}$  возникает ситуация, когда действительные части двух диагональных компонент тензора  $\epsilon$  больше нуля, а третья – меньше. Как следствие, в соответствии с законом дисперсии (ур. 3.1), изочастотная поверхность принимает вид двуполостного гиперboloида. Соответствующий закон дисперсии света называют гиперболическим, а металл-оксидный нанокompозит – гиперболическим метаматериалом.

Ярко выраженная анизотропия АOA и нанокompозитов на его основе приводит к явлению двулучепреломления: свет с произвольной поляризацией внутри материала разделяется на обыкновенную (вектор  $\vec{E}$  перпендикулярен плоскости падения света, *s*-поляризованная волна) и необыкновенную волну (вектор  $\vec{E}$  лежит в плоскости падения, *p*-поляризованная волна). Показатели преломления для *s*- и *p*-поляризованных волн рассчитывали следующим образом [157]:

$$n_o = \sqrt{\epsilon_\perp}, \quad (4.38a)$$

$$n_e = \sqrt{\epsilon_\perp + \sin^2 \theta (1 - \epsilon_\perp / \epsilon_\parallel)}, \quad (4.38б)$$

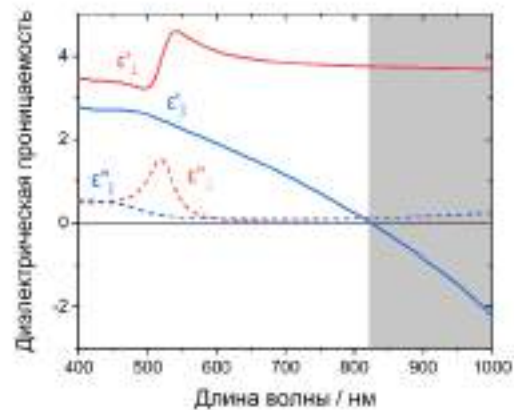


Рисунок 4.11. Расчётный спектр компонент тензора диэлектрической проницаемости в приближении эффективной анизотропной среды для гиперболического метаматериала с объёмной долей металла 8% и длиной Au наностержней 190 нм. Серым цветом обозначена область гиперболической дисперсии света.

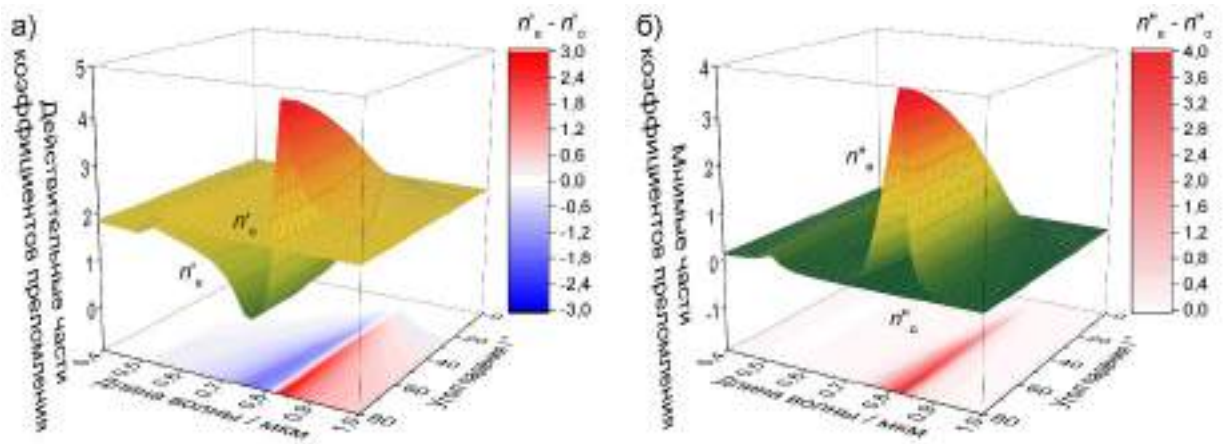


Рисунок 4.12. Рассчитанные в приближении сплошной анизотропной среды частотно-угловые спектры действительной (а) и мнимой (б) части показателя преломления для обыкновенной ( $n_o$ ) и необыкновенной ( $n_e$ ) волн, распространяющихся в гиперболическом метаматериале с объёмной долей металла 8% и длиной наностержней 190 нм. В качестве проекций приведены разности соответствующих компонент.

где  $\theta$  – угол падения света на образец. Расчётные частотно-угловые спектры для действительных и мнимых компонент показателей преломления приведены на рисунках 4.12а и б, соответственно. Разность  $n_e' - n_o'$  вблизи точки ENZ достигает трёх (рис. 4.12а), что более чем на два порядка превышает аналогичную величину, например, для кварца ( $\sim 0,01$  при  $\lambda = 820$  нм [158]). Мнимая часть показателя преломления ( $n''$ ) связана с коэффициентом поглощения:  $\mu = 2\omega n''/c$ . То есть, согласно теоретической модели, в точках ENZ и ENP следует ожидать минимумов пропускания света (рис. 4.12б). Отметим, что если

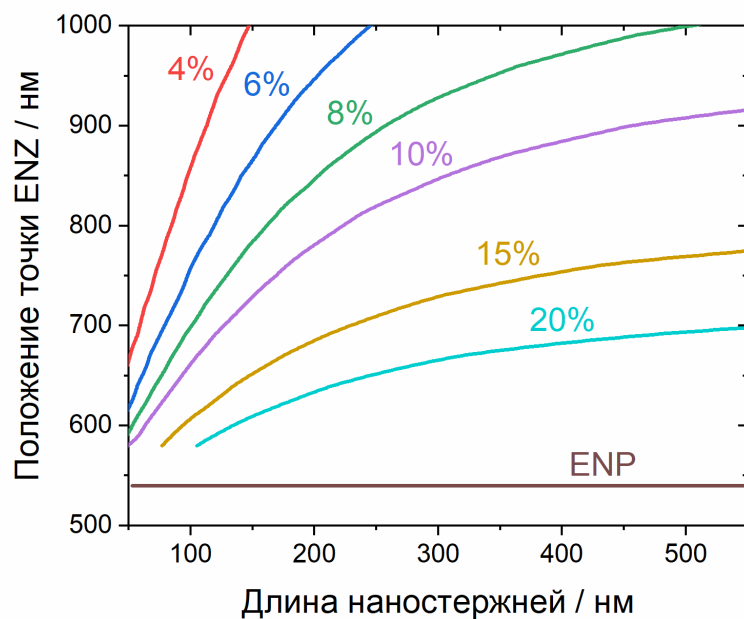


Рисунок 4.13. Теоретически рассчитанная зависимость положения точек ENZ и ENP от длины наностержней для ГММ на основе АОА с различной объёмной долей Au.

в полюсе диэлектрической проницаемости поглощается как  $s$ -, так и  $p$ -компонента, то в точке нулевого значения  $\epsilon$  – только  $p$ -поляризованный свет, причём коэффициент поглощения увеличивается с ростом угла падения.

Чтобы предсказать оптимальные параметры гиперболического материала, расчёт спектров мнимой части показателей преломления проводили для нанокompозитов с различной длиной наностержней ( $l$ ) и объёмной долей металла ( $\zeta$ ) (рис. 4.13). Положение точки ENP практически не зависит от геометрических параметров ГММ и определяется его химическим составом. В то же время, положение ENZ зависит от  $l$  и  $\zeta$ , причём чем ниже объёмная доля металла, тем более ярко выражена зависимость от длины. Чтобы контролируемо изменять положение точки нулевого значения  $\epsilon$  во всём видимом диапазоне электромагнитного излучения, варьируя длину наностержней, объёмная доля металла в нанокompозите должна быть не более 10%.

Для применения пористых плёнок АОА при темплатном электроосаждении необходимо удалить барьерный слой оксида, чтобы обеспечить сквозную пористость. При этом зародыши наноструктур могут образовываться на дне всех пор, через которые обеспечен доступ электролита к поверхности токосъёмника. Поэтому, если использовать плёнку с регулярной структурой прямых цилиндрических пор, объёмная доля металла близка к пористости темплата ( $p$ ) (рис. 4.14). Здесь и далее для расчета объёмной доли металла его объём нормируется на объём заполненной части темплата, а не на весь объём пористой пленки. Таким образом, темплат должен обладать не только упорядоченным расположением пор, но и обеспечивать низкую (менее 10%) объёмную долю металла в нанокompозитах на его основе.

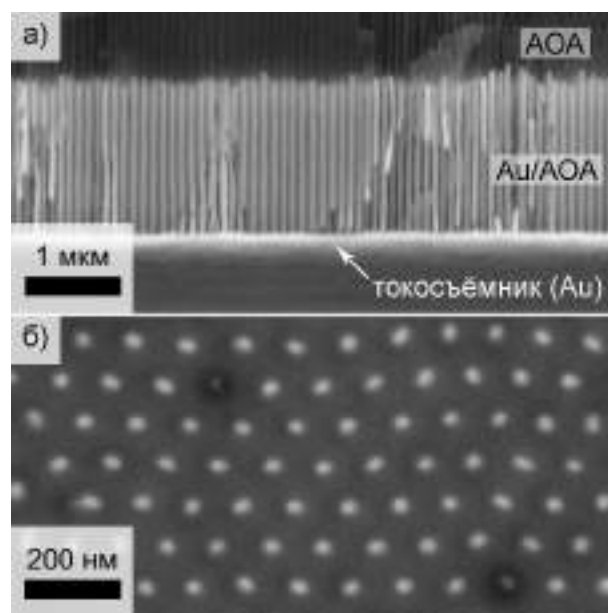


Рисунок 4.14. РЭМ-изображение поперечного скола нанокompозита Au/АОА (а) и его нижней поверхности после селективного травления токосъёмника в  $Ag^+$  плазме (б).

## 5. Экспериментальная часть

### 5.1. Получение пористых плёнок анодного оксида алюминия

#### 5.1.1. Подготовка алюминия

В работе использовали три вида алюминия: 1) фольга толщиной 100 мкм (А99т, ГОСТ 25905-83), 2) алюминиевые подложки толщиной 500 мкм (А999, Гирмет), 3) монокристаллы алюминия.

В большинстве случаев в качестве исходного материала для получения пористых плёнок анодного оксида алюминия использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм (А99, ГОСТ 25905-83). Поверхность металла электрохимически полировали до зеркального блеска в растворе, содержащем 13 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (осч, Химмед) и 1,85 М  $\text{CrO}_3$  (хч, Химмед), при температуре 80 °С. Электрополировку проводили в импульсном режиме, подавая 40 импульсов анодной поляризации при плотности тока 0,4 А/см<sup>2</sup> с длительностью 3 с и интервалом между ними 40 с.

В селеновокислом электролите анодировали крупнокристаллические алюминиевые подложки толщиной 500 мкм (А999, Гирмет), которые предварительно отжигали при температурах 150 °С (12 ч) и 550 °С (24 ч). Перед электрохимической полировкой подложек, их поверхность обрабатывали механически с помощью шлифовально-полировального станка TegraPol-11 (Struers). Последовательно использовали наждачную бумагу на основе карбида кремния марок Р400, Р800, Р1200, Р1500 и Р2500, которые соответствуют размеру абразивного зерна 35, 22, 12, 8 и 4 мкм. Затем поверхность алюминия полировали с помощью алмазной суспензии с размером абразивного зерна 3 мкм.

Для экспериментов по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения были подготовлены монокристаллы с произвольной ориентацией поверхности. Цилиндрическую алюминиевую заготовку разрезали на слои толщиной ~1 см, поверхность которых травили в смеси, содержащей 100 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (конц) + 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ (конц) + 6 мл  $\text{HNO}_3$ (конц) + 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  для визуализации зёрненной структуры. Из слоёв вырезали квадратные заготовки с размером ребра ~2 см. Поверхность заготовок полировали механически и затем электрохимически по описанным выше методикам.

#### 5.1.2. Анодирование алюминия

Пористые плёнки анодного оксида алюминия получали в двухэлектродной электрохимической ячейке с донным прижимным анодом. Электролит в процессе анодирования интенсивно перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки, а его температуру поддерживали постоянной с использованием термостата, оснащённого внешним охлаждающим контуром и внешним датчиком температуры. Для различных задач

использовали разные по объёму ячейки, оснащённые Ti или Al катодом, площадь которого была значительно больше площади анода. Область анодирования ограничивали резиновым кольцом, которое обеспечивало герметичный контакт между поверхностью анода и дном ячейки.

Таблица 5.1. Условия получения пористых плёнок анодного оксида алюминия.

Предназначение	Электролит	Напряжение анодирования, В	Температура электролита, °С	Объём ячейки, л	Площадь образца, см <sup>2</sup>	Толщина плёнки после первой стадии, мкм	Толщина плёнки после второй стадии, мкм
Ex situ исследование морфологии барьерного слоя	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	от 20 до 60	20	1	8	от 0,7 до 70	-
	0,3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	20	1	8	от 0,7 до 70	-
Исследование кинетики анодирования алюминия при различной температуре электролита	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	от 0 до 50	1	8	50 мкм	-
			от 0 до 30			10	50
	120	от 0 до 20	20	8	5	~65	
Получение темплатов с низкой пористостью	0,3 М H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	48, 50	0	1	8	1 или 50	50
Получение темплатов с частично заблокированными каналами	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	20	1	8	20	50
		40→50→40					
		40→60→40					
Исследование кинетики ионного травления барьерного слоя	0,3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	0	5	98	10	50
	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	0	5	98	10	50
	0,3 М H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	48	0	5	98	50	-

Использовали методики одно- и двухстадийного анодирования. Жертвенный слой АОА после первой стадии селективно растворяли в смеси 0,5 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,2 М  $\text{CrO}_3$  при температуре 70 °С и интенсивном перемешивании в течение 20 мин. Второе анодирование проводили в тех же условиях, что и первое. Требуемую разность потенциалов ( $U$ ) прикладывали к ячейке при помощи источников постоянного тока S2280-60-3 (Keitley) или N8741A (Agilent). Условия формирования полученных в работе плёнок приведены в таблице 5.1.

#### *5.1.3. Анодирование в условиях высокой плотности тока*

Чтобы анодирование в условиях высокой плотности тока при разной температуре происходило при близких начальных диффузионных ограничениях, использовали следующую последовательность действий:

1. Для того, чтобы текстурировать поверхность металла, алюминий анодировали при 40 В и температуре 20 °С до получения жертвенного слоя толщиной 5 мкм.
2. После селективного растворения жертвенного слоя на текстурированной поверхности алюминия в тех же условиях формировали 5 мкм пористой плёнки.
3. Напряжение линейно увеличивали до 120 В со скоростью  $0,05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ , после чего размыкали электрическую цепь.
4. Термостатировали электролит при необходимой температуре (0, 10 или 20 °С).
5. Разворачивали напряжение от 0 до 120 В со скоростью  $0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  и затем поддерживали постоянным до формирования пористой плёнки толщиной 35 мкм.

#### *5.1.4. Частичная блокировка каналов*

Плёнки с частично заблокированными каналами получали в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при температуре 20 °С. На первой стадии анодирования формировали пористый слой толщиной 10 мкм. После удаления жертвенного слоя анодирование проводили по следующему алгоритму:

1. Формировали 20 мкм пористого слоя при постоянном напряжении 40 В (шаг 1 на рисунке 5.1).
2. Линейно относительно заряда увеличивали напряжение анодирования до  $U_{\text{верх}} = 50 \text{ В}$  (образец s50) или 60 В (образец s60). Контрольный образец, полученный при постоянном напряжении 40 В, обозначали шифром s40. Для того, чтобы сформировать одинаковые переходные слои толщиной 5 мкм использовали скорость увеличения напряжения  $0,96$  и  $1,92 \text{ В} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{Кл}^{-1}$ , соответственно (шаг 2 на рисунке 5.1).
3. Анодировали алюминий при напряжении  $U_{\text{верх}}$  до достижения общей толщины плёнки величины 45 мкм (шаг 3 на рисунке 5.1).

4. Уменьшали напряжение до 40 В со скоростями 0,96 и 1,92 В·см<sup>2</sup>·Кл<sup>-1</sup> для s50 и s60, соответственно (шаг 4 на рисунке 5.1). Общая толщина плёнок составила 50 мкм.

После селективного растворения оставшегося алюминия и химического травления барьерного слоя, на верхнюю поверхность темплата с помощью магнетронного напыления наносили слой меди толщиной 200 нм (шаг 5 на рисунке 5.1). Таким образом, электроосаждение наностержней происходило в верхнюю часть пористой плёнки (шаг 6). После электроосаждения золотых наностержней медный токосъёмник селективного растворяли в 0,5 М растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, погружая образец в ультразвуковую ванну для интенсификации растворения.

### 5.1.5. Селективное растворение алюминия и удаление барьерного слоя

Оставшийся после анодирования алюминий селективно растворяли в 4 М растворе Br<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH.

Для химического травления барьерного слоя пористую плёнку зажимали вертикально в двухсекционной ячейке. Со стороны барьерного слоя ячейку заполняли 3 М



Рисунок 5.1. Схема получения металл-оксидных наноконпозитов на основе плёнок анодного оксида алюминия с частично заблокированными каналами.

раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а со стороны пористого – 0,2 М  $\text{KCl}$ . Разность потенциалов величиной 4 В подавали между двумя стеклоуглеродными электродами с видимой площадью 0,4  $\text{cm}^2$ , погружёнными в разные секции ячейки. Момент открытия пор детектировали по резкому увеличению плотности тока. После скачка тока поры дополнительно растравливали до нужного диаметра. Для увеличения однородности растворения барьерного слоя, растворы в обеих секциях интенсивно перемешивали.

Ионное травление барьерного слоя проводили ионами  $\text{Ag}^+$  с помощью установки Ionfab 300 (Oxford Instruments). Параллельный пучок ионов был направлен под углом  $45^\circ$  к подложке, энергия ионов составляла 580 эВ, плотность ионного тока – 170  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . В камере поддерживалось давление  $4 \cdot 10^{-4}$  Торр. Подложку вращали со скоростью 20 об/мин, её температуру поддерживали при 15  $^\circ\text{C}$ . Положительный заряд на поверхности образцов компенсировали с помощью электронной пушки. Электронный ток был на 3,3% выше, чем ионный.

#### *5.1.6. Напыление токоёмника*

Перед электроосаждением металла на поверхность темплата методом магнетронного напыления наносили слой  $\text{Cu}$  (200 нм) или  $\text{Au}$  (240 нм). Использовали магнетрон Leybold z400 (Polifab), камеру вакуумировали до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-6}$  мбар, и заполняли аргоном, достигая давления  $1,2 \cdot 10^{-2}$  мбар. Скорость напыления составляла 1 нм/с.

Напыление золота проводили в две стадии если в тексте не сказано иное. Перед напылением поверхность образца очищали в аргоновой плазме в течение 5 минут. Далее напыляли слой металла толщиной 30 нм, который затем стравливали в течение 30 с. На последней стадии напыляли слой золота нужной толщины. В отдельных случаях на поверхность темплата после очистки напыляли адгезионный слой титана толщиной 10 нм. Последующее напыление золота проводили в одну стадию.

#### *5.1.7. Электроосаждение металлов в поры анодного оксида алюминия*

Электроосаждение различных металлов проводили при комнатной температуре в трёхэлектродной ячейке с донным рабочим электродом прижимной конструкции. Все потенциалы в работе приведены относительно насыщенного ( $\text{KCl}$ ) хлорсеребряного  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  электрода, который использовали в качестве электрода сравнения и соединяли с рабочим объёмом ячейки с помощью капилляра Лuggина. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, свёрнутая в кольцо диаметром 3 см и расположенная в верхней части ячейки на расстоянии 4 см от рабочего электрода. Потенциал рабочего электрода задавали при помощи потенциостата PGSTAT100N (Autolab). Область пористого рабочего электрода, на которой проходило электроосаждение металла, ограничивали



силиконовым кольцом с внутренним диаметром 6 мм. Для перемешивания электролита использовали магнитную мешалку RCT Basic (IKA). Скорость перемешивания составляла 400 об/мин, если не указано иное.

Для темплатного электроосаждения золота использовали коммерчески доступный электролит золочения 04-3Г (Экомет), содержащий 0,05 М  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  в цитратном буфере (рН = 6). Перед осаждением подавали нуклеационный импульс величиной  $-1,2$  В и длительностью 0,1 с. Дальнейший рост металла проводили при потенциале  $-1$  В. Осаждение Ni из раствора, содержащего 0,6 М  $\text{NiSO}_4$ , 0,1 М  $\text{NiCl}_2$  и 0,3 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , осуществляли при потенциале  $-0,9$  В, подавая нуклеационный импульс величиной  $-1,1$  В и длительностью 0,1 с. В обоих случаях между импульсом и электроосаждением выдерживали 30-секундную паузу, чтобы избежать возможного блокирования каналов пузырьками образующегося водорода, если в тексте не указано иное.

## 5.2. Методы исследования

### 5.2.1. Хроноамперо/кулонометрия

Метод хроноамперометрии использовали для анализа кинетики анодного окисления алюминия, а также оценки скорости заполнения пор металлом при темплатном электроосаждении. Заряд, протекший во время электрохимического процесса, рассчитывали численным интегрированием зависимости тока от времени.

Толщину плёнок АОА ( $Q$ ) контролировали кулонометрически, используя соотношение:

$$Q_{\text{АОА}} = kA\Phi, \quad (3.1)$$

где  $Q_{\text{АОА}}$  – заряд, протекший во время анодирования,  $A$  – площадь электрода,  $k$  – градуировочный коэффициент:  $2,08 \text{ Кл}\cdot\text{мкм}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$  для пористых плёнок, полученных при 40 В в 0,3 М щавелевой кислоте,  $2,0 \text{ Кл}\cdot\text{мкм}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$  – для 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25 В,  $1,69 \text{ Кл}\cdot\text{мкм}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$  – для 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  при 48 В.

### 5.2.2. Вольтамперометрия

Для определения природы лимитирующей стадии при анодном окислении алюминия использовали линейную вольтамперометрию. Напряжение линейно разворачивали со скоростью 50 мВ/с и шагом 50 мВ с помощью источника постоянного тока N8741A (Agilent). Величину протекающего тока регистрировали мультиметром 34461A (Agilent) с погрешностью  $0,5 \text{ мА} + 0,05\%$  от измеряемой величины.

Потенциал осаждения металлов выбирали на основе данных циклической вольтамперометрии. Скорость развёртки потенциала составляла 20 или 50 мВ/с. Использовали потенциостат PGSTAT100N (Autolab). В ходе экспериментов электролит перемешивали со скоростью в диапазоне от 100 до 400 об/мин при помощи магнитной мешалки RCT Basic (IKA).

### 5.2.3. Гравиметрия

Метод гравиметрии использовали для определения выхода по току в процессе анодирования алюминия, эффективности формирования АОА (доли окисленных атомов алюминия, не перешедших в раствор в процессе анодирования и, следовательно, формирующих оксидную пленку), а также массовой доли примесей, содержащихся в пористых плёнках АОА. На аналитических весах GR-202 (AND) с точностью до 10 мкг измеряли массу исходной алюминиевой фольги ( $m_{\text{Al}}^1$ ), алюминиевой фольги с плёнкой АОА ( $m_{\text{Al+АОА}}$ ) и пористой плёнки АОА ( $m_{\text{АОА}}$ ) после селективного растворения алюминия. Выход по току рассчитывали согласно следующему уравнению:

$$\kappa_{\text{AOA}} = \frac{3(m_{\text{Al}}^1 - m_{\text{Al}}^2)F}{M_{\text{Al}}Q_{\text{AOA}}}, \quad (3.2)$$

где  $m_{\text{Al}}^2 = m_{\text{Al}+\text{AOA}} - m_{\text{AOA}}$  – масса неокисленного алюминия,  $F$  – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль),  $M_{\text{Al}}$  – молярная масса алюминия (26,98 г/моль).

Массовую долю примесей (воды и оксалат-анионов, встраивающихся в структуру АОА в процессе его формирования) рассчитывали как:

$$\omega = \frac{m_{\text{AOA}}^1 - m_{\text{AOA}}^2}{m_{\text{AOA}}^1}, \quad (3.3)$$

где  $m_{\text{AOA}}^1$  и  $m_{\text{AOA}}^2$  – масса пористой плёнки до и после отжига при температуре 1200 °С. Отжиг образцов проводили в алундовом тигле в течение 6 часов, скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

Эффективность формирования АОА, равную отношению количества алюминия в структуре АОА к общему количеству окисленного алюминия, рассчитывали по формуле:

$$\chi = \frac{2m_{\text{AOA}}\omega M_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}(m_{\text{Al}}^1 - m_{\text{Al}}^2)}, \quad (3.4)$$

где  $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  – молярная масса оксида алюминия (101,96 г/моль).

Выход по току при электроосаждении золота также измеряли при помощи гравиметрии:

$$\kappa_{\text{Au}} = \frac{(m_{\text{AOA}+\text{Au}} - m_{\text{AOA}})F}{Q_{\text{Au}}M_{\text{Au}}}, \quad (3.5)$$

где  $m_{\text{AOA}}$  и  $m_{\text{AOA}+\text{Au}}$  – масса пористой плёнки до и после осаждения золота,  $Q_{\text{Au}}$  – заряд, протекший в процессе осаждения золота,  $M_{\text{Au}}$  – молярная масса золота (196,967 г/моль). В одних и тех же условиях осаждали различное количество металла, результаты измерений усредняли.

#### 5.2.4. Спектроскопия электрохимического импеданса

Спектры электрохимического импеданса измеряли в трёхэлектродной электрохимической ячейке при потенциале разомкнутой цепи (*ex situ*) и в процессе анодирования (*in situ*). В качестве электролитов использовали растворы 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также фосфатный буферный раствор с  $\text{pH} = 7$  (только для *ex situ* измерений). Спектры измеряли в донной ячейке прижимного типа объёмом 100 мл при комнатной температуре. Рабочий электрод зажимали в ячейке с помощью герметизирующего кольца с внутренним диаметром 6 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновое кольцо диаметром 3,5 см, зафиксированное на расстоянии 7 см от рабочего электрода, в качестве вспомогательного – хлорсеребряный электрод. Спектры измеряли с помощью потенцио/гальваностата Solartron 1287 и анализатора частот Solartron 1255 В. В *ex situ* экспериментах частоту разворачивали в диапазоне от  $10^5$  до 10 Гц, в *in situ* – от  $10^5$

до  $10^{-2}$  Гц. Амплитуда модуляции потенциала составляла 5 мВ. Зависимость импеданса от времени записывали на фиксированной частоте  $10^4$  Гц. При этом к ячейке последовательно подключали мультиметр, параметры которого учитывали при дальнейшей обработке сигнала. In situ спектры импеданса регистрировали после 5 минут анодирования для обеспечения стационарного режима анодирования. Измерения проводили при том же потенциале, причём между измерениями и предобработкой поляризацию не снимали. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Zview.

#### *5.2.5. Растровая электронная микроскопия*

Аттестацию морфологии образцов проводили методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующих электронных микроскопов Supra 50 VP (LEO) и NVision 40 (Carl Zeiss) при увеличениях 100 – 300000 крат и ускоряющем напряжении от 1 до 21 кВ. Перед проведением анализа на поверхность непроводящих образцов методом магнетронного напыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies) наносили слой Cr толщиной 5 нм. Для получения изображений с химическим контрастом использовали внутрилинзовый детектор обратноотражённых электронов (ESB) и детектор Эверхарда-Торнли (SE2).

РЭМ-изображения обрабатывали в программном пакете ImageJ [159]: применяли БФП фильтр для выравнивания тона и переводили в чёрно-белые карты, извлекая площадь пор и координаты их центров масс. При анализе изображений пористых плёнок в качестве порогового значения выбирали максимум гистограммы, при анализе изображений нижней поверхности нанокомпозитов – среднее между уровнями наностержней и темплата. Зная положения всех пор проводили триангуляцию Делоне и с помощью разработанного в научном коллективе программного обеспечения [160] определяли расстояние между порами. Кроме того, для каждой поры строили многоугольник Воронова, количество рёбер которого равно числу ближайших соседей. Значение пористости определяли как сумму площадей пор, нормированную на площадь кадра.

#### *5.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция*

Поперечные срезы (ламели) нанокомпозитов готовили методом фокусированного ионного пучка (ФИП) в двухлучевом растровом электронно-ионном микроскопе Helios Nano Lab 600i (FEI). Вырезали ламель длиной 14 мкм и толщиной 2 мкм, а затем утоняли её до толщины ~ 100 нм. Изображения ламели нанокомпозита с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tecnai Osiris (FEI) получали при ускоряющем напряжении 200 кВ.

### 5.2.7. Рентгенофазовый анализ

Эксперименты по рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $2\Theta = 20 \div 70^\circ$ , шаг  $0,02^\circ$ , время интегрирования – 1 с). Анализ дифрактограмм проводили при помощи программного пакета WinXPow с использованием базы данных ICDD PDF2.

### 5.2.8. Оптическая и магнитооптическая спектроскопия

Спектры пропускания регистрировали оптическим спектрометром с оптоволоконной оптикой в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм. В качестве источника излучения использовали лампу накаливания, свет от которой фокусировали на образце с помощью системы линз. Спектры регистрировали для излучения с линейной  $p$ -поляризацией. Диаметр области засветки составлял около 1 мм. Прошедший через образец пучок улавливали с помощью собирающей линзы, и далее по волноводу свет попадал в спектрометр. Для измерения угловых зависимостей пропускания образец закрепляли на гониометре и вращали в диапазоне углов падения от 0 до  $90^\circ$ . Для проведения съёмки в магнитном поле образец помещали между двух постоянных магнитов. Величина магнитного поля в области образца составляла 3 кЭ.

### 5.2.9. Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения

Картины малоуглового рассеяния рентгеновского излучения под скользким углом в геометрии на пропускание (Grazing-incidence Transmission Small-Angle X-ray Scattering, GTSASX [161]) получали *in situ* в процессе анодирования монокристаллов алюминия произвольной ориентации в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при напряжении 25 В и температуре электролита  $8^\circ\text{C}$ . Чтобы снизить поглощение рентгеновского излучения изготовили двухэлектродную электрохимическую ячейку с двумя окошками, закрытыми каптоном. Эксперименты проводили на линии ID10 Европейского центра синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) в Гренобле (Франция). Пучок рентгеновского излучения с длиной волны  $0,56 \text{ \AA}$  фокусировали с помощью Ве преломляющих линз на экране двумерного детектора Махіріх  $1 \times 5$  (разрешение  $256 \times 1280$ , размер пикселя  $55 \times 55 \text{ мкм}^2$ ). Детектор размещали на расстоянии 4,26 м от образца. Калибровку установки проводили с помощью порошка бегената серебра ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$ ), помещённого в капилляр.

## 6. Результаты и их обсуждение

### 6.1. Пористые плёнки анодного оксида алюминия

#### 6.1.1. Образование и рост пористой структуры

На рисунках 6.1а,б приведены РЭМ-изображения пористой структуры плёнки анодного оксида алюминия, полученной в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В и температуре электролита 0 °С [32]. Анодное окисление Al фольги в этих условиях приводит к упорядочению каналов в двумерный гексагональный массив, что обеспечивает узкое распределение пор по диаметру ( $d_p$ ) и расстоянию между их центрами ( $d_{int}$ ). В данном случае степень упорядочения пористой структуры, которую количественно определяли как долю пор в гексагональном окружении, составляет более 83%,  $d_p = 40 \pm 4$  нм,  $d_{int} = 102 \pm 5$  нм.

Для формирования АОА использовали двухстадийную методику анодирования. Зависимости тока от толщины пористой плёнки в случае первого и второго анодирования приведены на рисунке 6.1в. Представленные кривые были пересчитаны из хроноамперограмм с помощью интегрирования тока и деления полученной величины на  $2,08 \text{ мкм} \cdot \text{Кл}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$  – предварительно измеренное отношение толщины АОА к заряду, затраченному на его формирование. На обеих кривых ток проходит через минимум, соответствующий моменту зарождения пор, увеличивается и выходит на стационарное значение. При толщине пористого слоя порядка 10 мкм наблюдается снижение плотности тока, связанное с началом перехода процесса в смешанный режим. Разбиение анодирования на несколько частей позволяет поддерживать высокую скорость массопереноса – ток

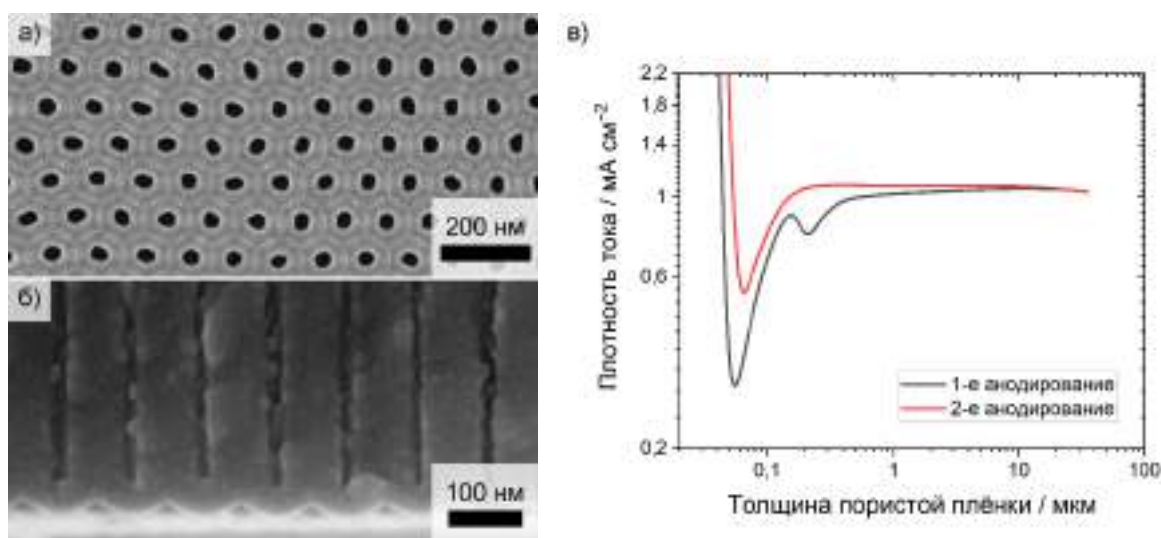


Рисунок 6.1. РЭМ-изображения нижней поверхности (а) и бокового склоа (б) пористой плёнки анодного оксида алюминия и зависимость плотности тока от толщины (в) в процессе её формирования в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В и температуре электролита 0 °С. Для получения изображения (а) барьерный слой химически растворяли в 3 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

уменьшается лишь на единицы процентов, что не приводит к снижению степени упорядочения каналов, которое свойственно анодированию в режиме смешанной кинетики [40].

Исходя из обзора литературы природа локального максимума тока, наблюдающегося в процессе первого анодирования (рис. 6.1в), на данный момент доподлинно неизвестна. Для интерпретации особенностей начальных этапов транзиев анодирования в рамках работы была поставлена задача *in situ* исследования границы раздела алюминий/оксид/электролит, которую решали с помощью метода спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [162]. Отметим, что первые попытки изучения формирования АОА пористого типа с помощью переменного тока предпринимали ещё в 1939 году [163], однако интерпретировать полученные данные было достаточно сложно, в том числе, по-видимому, из-за высокой амплитуды модуляции тока. В немногочисленных современных работах [164, 165] основное внимание авторы уделяют изучению механизма роста пористых плёнок и физических свойств барьерного слоя. Прямое сравнение параметров АОА, измеренных в процессе анодирования и после его завершения проводили

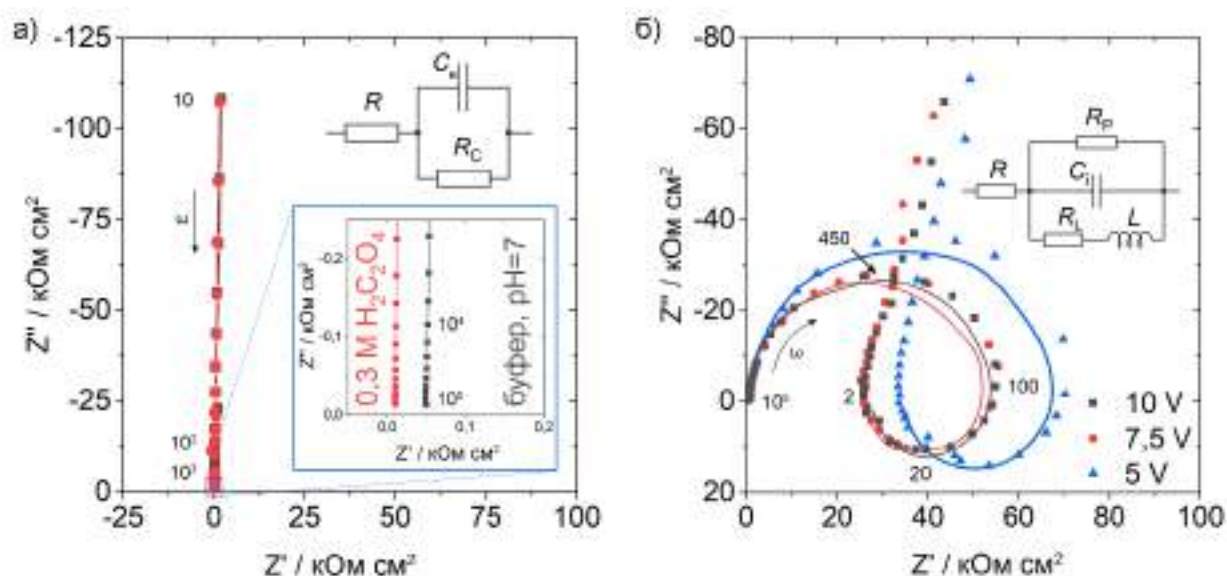


Рисунок 6.2. (а) *Ex situ* спектры электрохимического импеданса плёнки анодного оксида алюминия толщиной 7 мкм, измеренные в 0,3 М растворе щавелевой кислоты (красные круги) и фосфатном буферном растворе с  $\text{pH} = 7$  (чёрные квадраты) при потенциале разомкнутой цепи (400 мВ) и амплитуде модуляции потенциала 5 мВ. Пористая плёнка была получена в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при температуре электролита  $20^\circ\text{C}$  и напряжении 40 В. (б) *In situ* спектры электрохимического импеданса, измеренные в процессе стационарного потенциостатического анодирования алюминия при потенциале 10 (чёрные квадраты), 7,5 (красные круги) и 5 В (синие треугольники) в 0,3 М растворе серной кислоты при комнатной температуре. Амплитуда модуляции потенциала составляла 5 мВ. В обоих случаях значение частоты  $\omega$  даны в Гц. Эксперименты по СЭИ проведены в трехэлектродной ячейке, потенциалы указаны относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  электрода сравнения.

лишь с использованием алюминиевых сплавов, однако результаты этих исследований противоречивы [166].

На рисунке 6.2а приведены спектры импеданса пористой плёнки АОА толщиной 7 мкм, измеренные при потенциале разомкнутой цепи (*ex situ*) в различных электролитах. В данном диапазоне частот импеданс плёнки АОА, поры которой заполнены электролитом, описывали эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединённых конденсатора ( $C_e$ ) и резистора ( $R_C$ ), которые в свою очередь, последовательно подключены к резистору ( $R$ ) (вставка на рис. 6.2а). В диапазоне частот от 10 до  $10^5$  Гц из-за низкой ионной проводимости оксидной плёнки протеканием тока через резистор  $R_C$  можно пренебречь. Об этом свидетельствует вид спектров в координатах комплексного сопротивления: годографы представляют собой прямые линии, параллельные оси ординат. При замене 0,3 М  $C_2H_2O_4$  на фосфатный буфер (рН = 7) сопротивление резистора  $R$  увеличивается с 9 до 40 Ом·см<sup>2</sup>, в то время как ёмкость конденсатора остаётся прежней (176 нФ/см<sup>2</sup>). Таким образом, резистор  $R$  в эквивалентной схеме соответствует электролиту, а конденсатор  $C_e$  – плёнке АОА.

Для определения вкладов пористого и барьерного слоя исследовали плёнки различной толщины, полученные в 0,3 М растворах щавелевой и серной кислот при напряжениях 40 и 25 В, соответственно. В данных условиях формируется АОА с заведомо различной толщиной барьерного слоя. Для оценки толщины диэлектрика использовали уравнение ёмкости плоского конденсатора:

$$h = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C}, \quad (6.1)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup>),  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость оксида алюминия (8,5 [167]),  $S$  – площадь обкладок конденсатора,  $C$  – ёмкость. Полученные таким образом значения толщины плоского конденсатора (таблица 6.1) хорошо согласуются с приведёнными в литературе значениями толщины барьерного слоя АОА [34] и с точностью до ошибки совпадают для плёнок с различной толщиной пористого слоя в диапазоне от 0,7 до 70 мкм, полученных в одинаковых условиях. Таким образом, конденсатору  $C_e$  и резистору  $R_C$  в эквивалентной цепи соответствует ёмкость и сопротивление барьерного слоя АОА, соответственно.

Таблица 6.1. Толщина барьерного слоя, рассчитанная по формуле плоского конденсатора.

Толщина пористого слоя, $\phi$ (мкм)	Толщина барьерного слоя, $h$ (нм)	
	0,3 М $H_2SO_4$ 25 В	0,3 М $H_2C_2O_4$ 40 В
0,7	$28,0 \pm 1,6$	$43,8 \pm 2,3$
7	$27,4 \pm 1,5$	$44,4 \pm 2,8$
70	$26,3 \pm 1,3$	$44,5 \pm 2,8$



Годографы электрохимического импеданса, измеренные в ходе стационарного формирования пористой плёнки 0,3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при напряжении 5, 7,5, и 10 В (in situ), имеют более сложную форму (рис. 6.2б). Стационарный характер системы был подтверждён с помощью измерения спектров с рандомизированной развёрткой по частоте. В области низких частот (от 1 до 10<sup>2</sup> Гц) наблюдается петля индуктивности. Регистрируемый эффект, согласно литературным данным, может быть следствием линеаризации нелинейных эффектов: релаксации дефектов в барьерном слое [165] или

движения заряженных частиц против градиента электрического поля [164]. В области высоких частот (от 10<sup>2</sup> до 10<sup>5</sup> Гц) наблюдается полуокружность. Для описания полученных спектров использовали более сложную эквивалентную схему [165], в которой параллельно конденсатору (C<sub>i</sub>) подключены резистор (R<sub>p</sub>) и последовательность из резистора (R<sub>L</sub>) и индуктивности (L) (врезка на рис. 6.2б). Полученные спектры хорошо согласуются с приведёнными в литературе. В частности, отношение R<sub>p</sub> к R<sub>L</sub> равно 1,01 ± 0,13, что характерно для АОА пористого типа [165].

Несмотря на достаточно сложную форму, на высоких частотах спектр, измеренный в процессе анодирования (in situ), совпадает со спектром, полученным после выключения поляризации (ex situ), что отчётливо видно в координатах Боде (рис. 6.3). После вычитания из суммарного импеданса сопротивления раствора, которое может быть определено независимо, адмиттанс эквивалентной цепи для in situ измерений (врезка на рис. 6.2б) имеет вид:

$$\begin{aligned}
 Y = Y' + iY'' &= \frac{1}{R_p} + i\omega C_i + \frac{1}{R_L + i\omega L} = \\
 &= \frac{1}{R_p} + \frac{R_L}{R_L^2 + \omega^2 L^2} + i \left( \omega C_i - \frac{\omega L}{R_L^2 + \omega^2 L^2} \right).
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

Исходя из данных, полученных в ходе стационарных измерений, в области высоких частот  $R_L^2 \ll \omega^2 L^2$ , а  $1/(\omega L) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} 0$ . Следовательно, мнимая составляющая адмиттанса стремится к произведению частоты и ёмкости барьерного слоя:

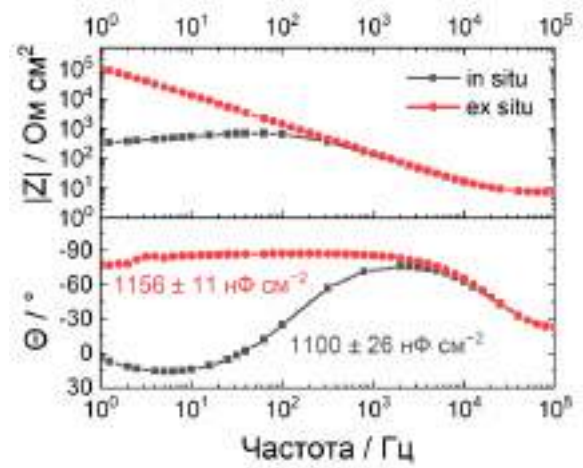


Рисунок 6.3. Спектры электрохимического импеданса, измеренные в 0,3 М серной кислоте в процессе анодирования при потенциале 5 В (чёрные квадраты) и после его завершения при потенциале разомкнутой цепи (-0,5 В) (красные круги), в координатах Боде. Амплитуда модуляции потенциала составляла 5 мВ.

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Y'' = \omega C_i \quad (6.3)$$

Таким образом, спектры совпадают из-за одинаковой ёмкости конденсаторов  $C_e$  и  $C_i$  в эквивалентных цепях, описывающих *in situ* и *ex situ* эксперименты. Стоит сказать, что, если использовать другую эквивалентную цепь [164], можно прийти к идентичному выводу. Ранее мы показали, что конденсатор в экспериментах при потенциале разомкнутой цепи соответствует барьерному слою. Следовательно, в процессе анодирования на границе алюминий/электролит присутствует барьерный слой, толщина которого не изменяется при выключении поляризации. Зависимость измеренной как в *in situ*, так и в *ex situ* экспериментах толщины барьерного слоя от напряжения анодирования хорошо описывается линейной функцией. Коэффициент пропорциональности между толщиной барьерного слоя и напряжением анодирования равен  $1,03 \pm 0,02$  нм/В, что согласуется с литературными данными [33, 34]. В свою очередь, свободный член составляет  $2,2 \pm 0,3$  нм, что близко к толщине естественного слоя оксида на поверхности алюминия [168].

Так как измеренные *in situ* и *ex situ* спектры импеданса совпадают в области высоких частот, а основной компонентой мнимой части импеданса является реактивное сопротивление конденсатора (ур. 6.3), можно, зафиксировав частоту, измерять зависимость ёмкости барьерного слоя от времени. Таким образом, спектроскопия электрохимического импеданса является одним из немногочисленных методов, которые позволяют исследовать морфологию барьерного слоя АОА *in situ* на начальных стадиях формирования пористой плёнки. Зависимость ёмкости от времени, измеренная в процессе анодирования алюминия в 0,3 М серной кислоте при напряжении 10 В, приведена на рисунке 6.4. Для её сопоставления с хроноамперограммами анодирования в цепь последовательно подключали амперметр, годограф импеданса которого описывается последовательно подключёнными катушкой индуктивности ( $L_A$ ) и резистором ( $R_A$ ). Параметры  $L_A$ ,  $R_A$  определяли независимо, и их вклад вычитали из соответствующих составляющих комплексного сопротивления.

Ёмкость барьерного слоя согласно уравнению 6.1 зависит не только от его толщины, но и от площади. На начальной стадии первого анодирования площадь поверхности алюминия увеличивается, так как на ней формируется массив углублений сферической формы от оснований пор. С другой стороны, количество пор, зародившихся на всевозможных дефектах поверхности, в последствии уменьшается, а их диаметр и расстояние между соседними каналами увеличивается [31], что приводит к уменьшению истинной площади интерфейса металл/оксид. Следовательно, поверхность электрода может изменяться немонотонно, что затрудняет анализ зависимости ёмкости барьерного слоя и тока анодирования от времени. В то же время, площадь алюминия остаётся практически постоянной в процессе второго анодирования, так как поры зарождаются в

углублениях на поверхности металла, текстурированной после первого анодирования [169]. Таким образом, корректная интерпретация хроноамперограмм анодирования с точки зрения изменения морфологии барьерного слоя возможна лишь при сравнении кривых, полученных в ходе первого и второго анодирования.

В начальный момент времени в процессе как первого, так и второго анодирования наблюдается значительное уменьшение ёмкости (рис. 6.4), связанное с увеличением толщины барьерного слоя. Это закономерно приводит к резкому падению плотности тока. После локального минимума наблюдается увеличение ёмкости и её выход на плато, что говорит об уменьшении средней толщины барьерного слоя до стационарного значения. Отметим, что минимум на хроноамперограмме связывают с моментом зарождения пор. В процессе первого анодирования рост тока после данного минимума сменяется

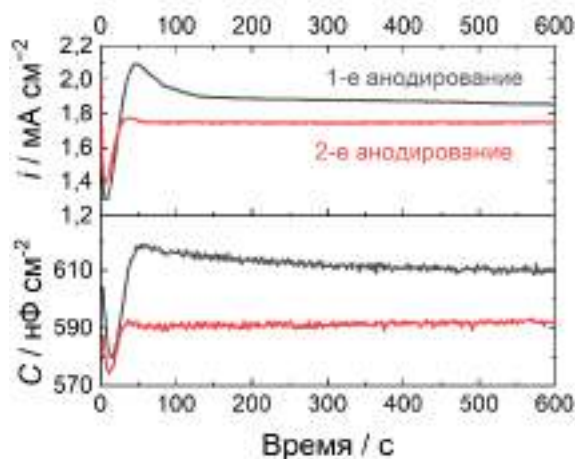


Рисунок 6.4. Зависимость плотности тока (сверху) и ёмкости барьерного слоя (снизу) от времени в процессе первого (чёрные кривые) и второго (красные кривые) анодирования в 0.3 М серной кислоте при напряжении 10 В. Величина тока и ёмкости нормирована на геометрическую поверхность электрода (0,25 см<sup>2</sup>).

локальным максимумом тока, положение которого совпадает с положением локального максимума ёмкости барьерного слоя. Исходя из зависимости для второго анодирования, толщина барьерного слоя на этом этапе уже достигает своего стационарного значения, то есть скорость миграции сравнивается со скоростью растворения оксида. Следовательно, локальный максимум на кривых  $i(t)$  и  $C(t)$ , зарегистрированных в ходе первой стадии анодирования, объясняется немонотонным изменением площади поверхности алюминия вследствие перестройки пористой структуры.

Стоит добавить, что, если используется кинетический режим анодирования, описанные выше особенности начальных стадий хроноамперограмм анодирования наблюдаются независимо от напряжения [44], состава электролита [44, 169-171] и температуры.

Другим мощным инструментом, который позволяет *in situ* следить за эволюцией пористой структуры, является малоугловое рассеяние рентгеновского излучения. В данной работе МУРПИ проводили в геометрии на пропускание при скользющем угле падения [161] (в англоязычной литературе Grazing-incidence Transmission Small-Angle X-ray Scattering, GTSAXS). Характерная для анодирования монокристалла Al картина рассеяния

представлена на рисунке 6.5а. Вдоль направления  $q_x$  наблюдается интенсивный пик на  $0,11 \text{ nm}^{-1}$  и два перекрывающихся пика на  $0,20$  и  $0,22 \text{ nm}^{-1}$ . Эти максимумы могут быть проиндексированы как рефлексы (10), (11) и (20) двумерной гексагональной решётки, что свидетельствует об упорядочении каналов АОА. Достаточно сложная картина рассеяния наблюдается вдоль направления  $q_z$ . Качественно она представляет собой набор осцилляций Фабри-Перро, возникающих в результате взаимодействия рентгеновского излучения с барьерным и пористым слоем АОА. К сожалению, количественное описание картин рассеяния затруднено так как, несмотря на низкую локальную шероховатость величиной  $2 \text{ nm}$ , монокристаллы обладали высокой макроскопической кривизной.

За динамикой изменения пористой структуры в плоскости плёнки следили, анализируя интенсивность рассеяния в окрестности  $q_z = 0,085 \text{ nm}^{-1}$ . На рисунке 6.5б приведены соответствующие профили интенсивности с временным разрешением. Положения пиков использовали для расчёта расстояния между центрами пор (чёрные точки на рис. 6.5в). Величина  $d_{\text{int}}$  резко увеличивается на начальных этапах анодирования и уже к

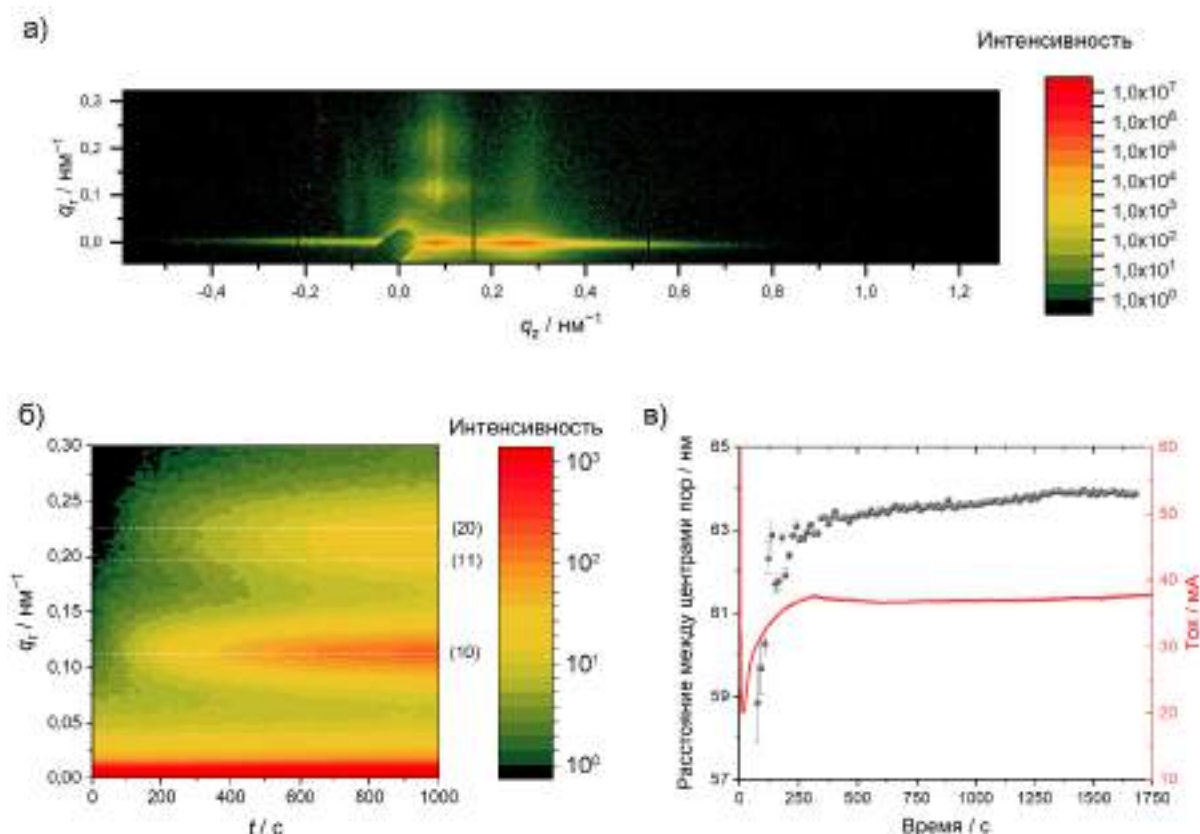


Рисунок 6.5. а) Картина малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, зарегистрированная под скользящим углом падения в геометрии на пропускание в процессе анодирования монокристалла алюминия в  $0,3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при напряжении  $25 \text{ V}$  и температуре электролита  $8 \text{ }^\circ\text{C}$ . б) Профиль интенсивности в окрестности  $q_z = 0,085 \text{ nm}^{-1}$  в зависимости от времени анодирования. в) Зависимость расстояния между центрами пор и тока от времени анодирования.

десятой минуте выходит на стационарное значение 63,5 нм, которое хорошо согласуется с данными РЭМ и результатами МУРРИ, представленными в литературе [72, 172, 173].

### 6.1.2. Влияние температуры электролита на морфологию анодного оксида алюминия

Для обеспечения узкого распределения наностержней по размеру, темплат должен обладать высокоупорядоченной структурой. Традиционно темплаты с упорядоченной структурой стремятся получать при как можно меньшей температуре [43, 45], для чего водные растворы иногда даже разбавляют спиртом [47]. Однако известно, что и при повышенной температуре каналы упорядочиваются в двумерную сетку [36, 37]. Более того, сообщается, что, например, в 8 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 12 В упорядочение происходит лишь при очень высокой (40 °С) температуре [35]. Таким образом, нагрев электролита потенциально может значительно ускорить и удешевить процесс получения темплатов. Поэтому в рамках работы была поставлена задача систематического исследования влияния температуры электролита на кинетику анодирования и морфологию формирующихся пористых плёнок.

Кинетику анодирования алюминия при различной температуре 0,3 М раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  изучали с помощью линейной вольтамперометрии (ЛВА) и хроноамперометрии [174]. Руководствуясь наклоном графика, наблюдаемые вольтамперограммы (рис. 6.6) можно условно разделить на четыре участка. При температуре 0 °С кинетический режим реализуется при напряжениях менее 50 В, смешанный – от 50 до 100 В и диффузионный при напряжениях от 100 до 150 В. Резкое увеличение наклона при больших напряжениях соответствует переходу к плазменному электролитическому окислению [175]. С увеличением температуры наклон вольтамперограмм на первом участке возрастает, что, по-видимому, связано с увеличением подвижности носителей заряда и уменьшением сопротивления барьерного слоя АОА. Действительно,  $\partial I/\partial U = 1/R$ . При этом, значение тока на границе между смешанным и диффузионным режимом с температурой изменяется в гораздо меньшей степени, чем кинетический ток. В результате наклон второго участка вольтамперограмм, наоборот, уменьшается.

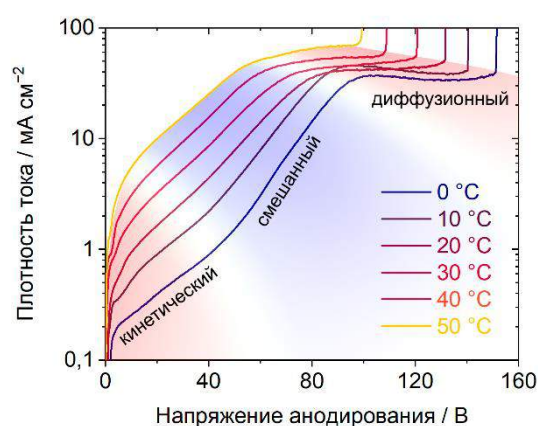


Рисунок 6.6. Линейные вольтамперограммы анодного окисления алюминия в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , измеренные при разных температурах электролита со скоростью развёртки 50 мВ/с.

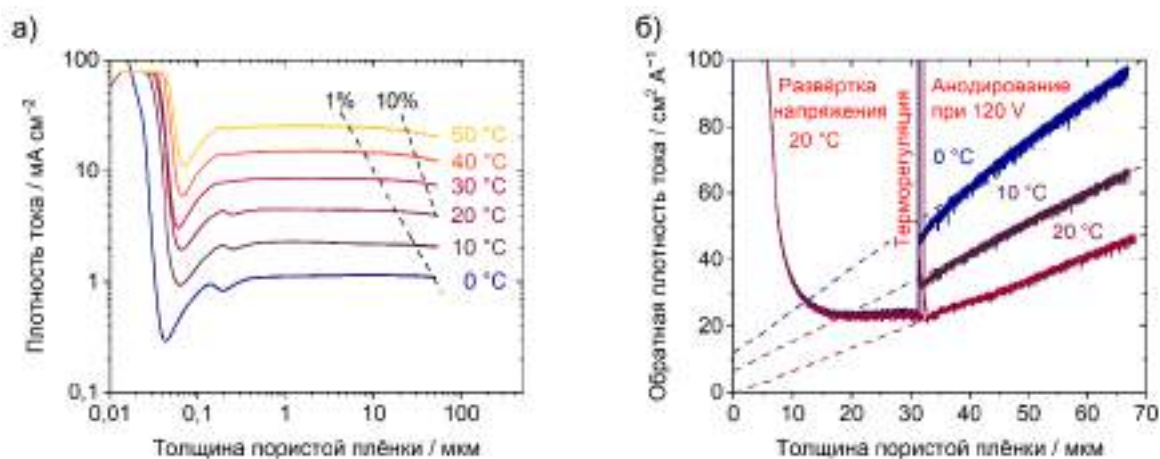


Рисунок 6.7. Зависимости тока (а) и обратного тока (б) анодирования алюминия при напряжении 40 (а) и 120 В (б) в 0,3 М Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub> от толщины формирующейся плёнки. Штриховые линии на панели (а) обозначают, при какой толщине пористой плёнки наблюдается 1% и 10% падение тока относительного стационарного значения, а на панели (б) являются экстраполяцией линейного участка в область нулевой толщины пористой плёнки.

Данные линейной вольтамперометрии хорошо согласуются с результатами хроноамперометрических измерений (рис. 6.7). Плотность тока при напряжении 40 В практически не зависит от толщины пористой плёнки (особенно при 0 °С) (рис.6.7а). Напротив, при 120 В ток существенно падает с ростом толщины АОА, и транзиенты линеаризуются в координатах  $i^{-1}(\phi)$  (рис. 6.7б).

Нагрев электролита от 0 до 50 °С приводит к более, чем десятикратному росту кинетического тока, в то время как диффузионный ток увеличивается лишь в 2 раза (рис. 6.6). Наблюдаемый эффект может быть связан со значительной разницей энергий активации анодирования алюминия при низком и высоком напряжении. Кажущуюся энергию активации процессов на дне пор, определяющих кинетический ток при напряжении 40 В ( $E_a^{40}$ ), оценивали исходя из значений тока на стационарных участках хроноамперограмм при достижении плёнкой толщины 1 мкм. Её значение составило  $E_a^{40} = 0,49 \pm 0,01$  эВ, что хорошо согласуется с литературными данными [42, 48, 72, 176]. В случае анодирования в диффузионном режиме стационарных участков на хроноамперограммах не наблюдается, поэтому нами был предложен метод вычисления кажущейся энергии активации по наклону графиков в координатах  $i^{-1}(\phi)$ . В стационарном режиме анодирования плотность диффузионного тока можно описать следующим уравнением:

$$\frac{1}{i} = \frac{\delta}{nFDc} + \frac{\phi}{pnFDc}, \quad (6.4)$$

где  $p$  – пористость АОА,  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции,  $F$  – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль),  $c$  и  $D$  – объёмная концентрация и эффективный коэффициент диффузии электроактивных частиц. Согласно уравнению 6.4 наклон

графиков в координатах  $i^{-1}(\phi)$  определяется величиной  $a^{-1} = pnFDc$ , для которой, если пренебречь изменением пористости, лишь коэффициент диффузии  $D$  является функцией температуры. Следовательно, для определения кажущейся энергии активации диффузии можно использовать следующее выражение:

$$E_a^{120} = -\frac{\partial \ln i}{\partial T^{-1}} = -\frac{\partial \ln D}{\partial T^{-1}} = -\frac{\partial \ln a^{-1}}{\partial T^{-1}}, \quad (6.5)$$

Определённая таким образом величина  $E_a^{120}$  составила  $0,19 \pm 0,02$  эВ, что более чем в два раза меньше  $E_a^{40}$ . Следовательно, смещение верхней и нижней границ смешанного режима с ростом температуры в область меньших напряжений действительно является результатом значительной разницы энергий активации.

Уравнение 6.4 означает, что вклад диффузионного тока зависит не только от условий анодирования, но и от толщины пористой плёнки. В процессе анодирования алюминия в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при напряжении 40 В и температуре 0 °С заметное уменьшение плотности тока происходит при толщине плёнки свыше 20 мкм (рис. 6.1в, рис. 6.7а). При повышении температуры аналогичное падение наблюдается при значительно меньших толщинах пористого слоя (см. штриховые линии на рисунке 6.7а), что связано с ростом вклада диффузионного тока из-за разницы энергий активации лимитирующих стадий в кинетическом и диффузионном режимах. Отметим, что плёнки АОА, полученные в условиях значительной доли диффузионного тока, т.е. в смешанном режиме, характеризуются низкой степенью упорядочения пористой структуры [40]. Так, в литературе имеются сообщения о разупорядочении каналов АОА при длительном анодировании в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при напряжении 40 В и температуре 7 °С: существенное уменьшение степени упорядочения наблюдали после 120 часов формирования плёнки (за это время образуется пористый слой толщиной порядка 300 мкм) [74].

Для количественной оценки влияния температуры на самоорганизацию каналов АОА проводили статистический анализ РЭМ-изображений пористых плёнок (рис. 6.8 и 6.9). Для плёнок толщиной 10 мкм диффузионный вклад незначителен (рис. 6.7а), и степень упорядочения пор практически не изменяется (чёрные точки на рис. 6.8в). В то же время кардинально изменяется структура каналов на нижней поверхности 50-микронных пористых плёнок (красные точки). Если при температуре 0 °С образуется двумерный гексагональный массив каналов (доля пор в гексагональном окружении 79%), то при 40 °С наблюдается полностью разупорядоченная пористая структура (лишь 56% пор имеют шесть соседей) с множеством ветвящихся каналов (выделены красными кругами на рис. 6.8б). В литературе именно нестабильность фронта роста оксида, сопровождающаяся

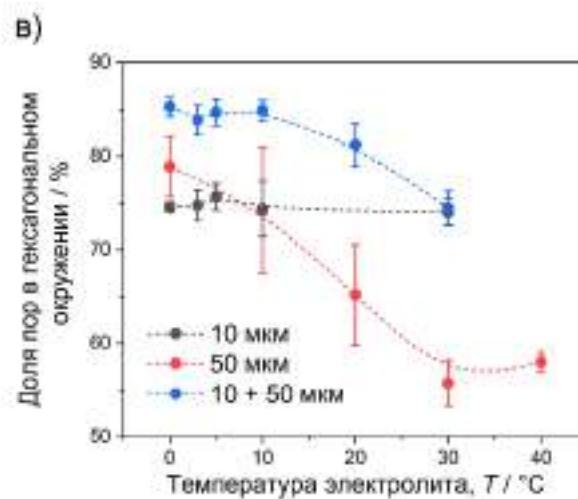
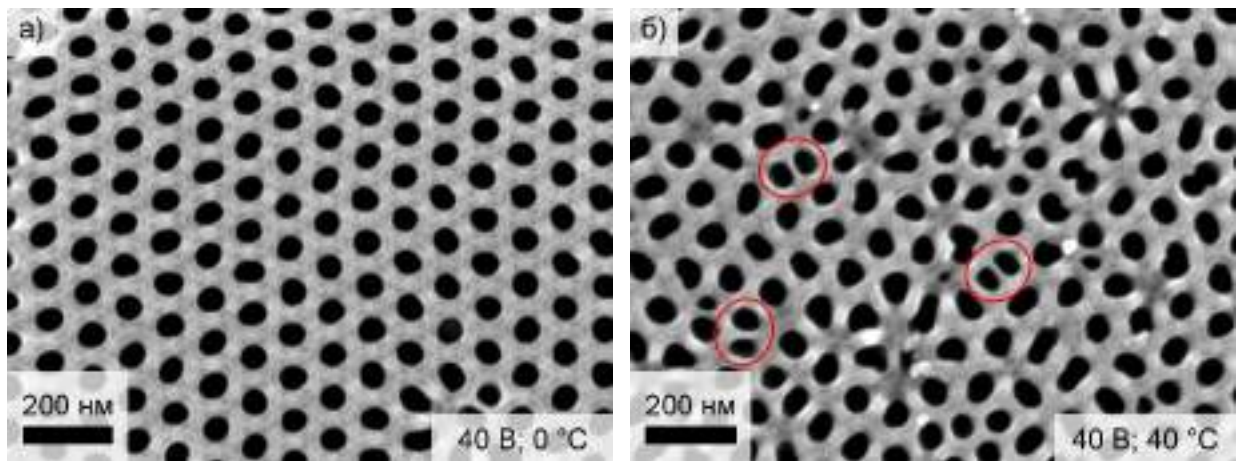


Рисунок 6.8. Морфология пористых плёнок анодного оксида алюминия, полученных в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В. (а, б) РЭМ-изображения нижней поверхности плёнок толщиной 50 мкм, полученных при 0 °С (а) и 40 °С (б). Для получения изображений пористой структуры барьерный слой растворяли химически. (в) Зависимость степени упорядочения пористой структуры от температуры электролита. Чёрными и красными точками обозначены результаты обработки изображений плёнок, полученных одностадийным анодированием, толщиной 10 и 50 мкм, соответственно. Степень упорядочения пористой структуры 50-микронных плёнок, полученных двухстадийным анодированием с толщиной жертвенного слоя 10 мкм, обозначена синими точками.

частым ветвлением пор, называют главным разупорядочивающим фактором смешанного режима [40, 177].

Степень упорядочения пористой структуры плёнок, полученных методом двухстадийного анодирования с жертвенным слоем толщиной 10 мкм обозначена на рисунке 6.8 синими точками. Для образцов, полученных при температуре электролита не выше 10 °С доля пор в гексагональном окружении достаточно велика. Для более высоких температур происходит такое же разупорядочение каналов, как и для образцов после одностадийного анодирования. Таким образом, можно предложить следующий алгоритм ускоренного получения плёнок с упорядоченной пористой структурой в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В:



1. Жертвенный слой толщиной до 10 мкм можно формировать при температуре 20 – 30 °С. Для увеличения степени упорядочения каналов данную стадию можно повторить несколько раз, селективно растворяя жертвенный слой.
2. Формирование плёнки с упорядоченной пористой структурой на финальной стадии анодирования следует проводить при температурах 0 – 5 °С.

Отметим, что различная температура электролита на первой и второй стадиях анодирования не сказывается на упорядочении пор, так как расстояние между центрами каналов АОА практически не зависит от температуры (табл. 6.2).

Для анодирования алюминия в «жёстких» условиях (например, в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при 120 В) на его поверхности необходимо заранее, при умеренном напряжении или плотности тока сформировать защитный слой оксида, необходимый для ограничения диффузионного тока и предотвращения пробоя. В ходе работы для корректного сравнения различных образцов алюминий сначала дважды анодировали при напряжении 40 В и температуре 20 °С (подробности в разделе 4.1.3). Значительного изменения морфологии защитного слоя при дальнейшем анодировании не наблюдается (рис. 6.9а,б).

Из-за высокой разницы энергий активации стадии массопереноса и (электро)химических процессов на дне пор с ростом температуры кинетический ток увеличивается гораздо быстрее диффузионного. Следовательно, в «жёстком» режиме при напряжении 120 В ток при 20 °С определяется диффузией в ещё большей степени, чем при 0 °С. Руководствуясь этим выводом, следовало бы ожидать сохранения или даже

Таблица 6.2. Параметры пористых плёнок анодного оксида алюминия, полученных анодированием алюминия в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при различных значениях напряжения и температуры электролита.

Напряже ние ано- ди- рования, В	Темпера тура электро- лита, °С	Время форми- рования плёнки толщиной 35 мкм, мин	Массовая доля при- месей ( $\omega$ ), %	Эффектив- ность фор- мирования АОА ( $\chi$ ), %	Доля пор в гексагональ- ном окруже- нии, %	Расстояние между центрами пор ( $d_{int}$ ), нм
40	0	1071	7,6	66,2	$79 \pm 3$	$101 \pm 6$
40	20	278	7,1	63,5	$65 \pm 5$	$99 \pm 8$
40	40	86	7,2	52,2	$58 \pm 1$	$95 \pm 9$
120	0	76	6,4	77,9	$69 \pm 1$	$281 \pm 23$
120	10	52	6,9	75,8	$68 \pm 1$	$272 \pm 19$
120	20	36	6,3	75,1	$59 \pm 1$	$295 \pm 20$

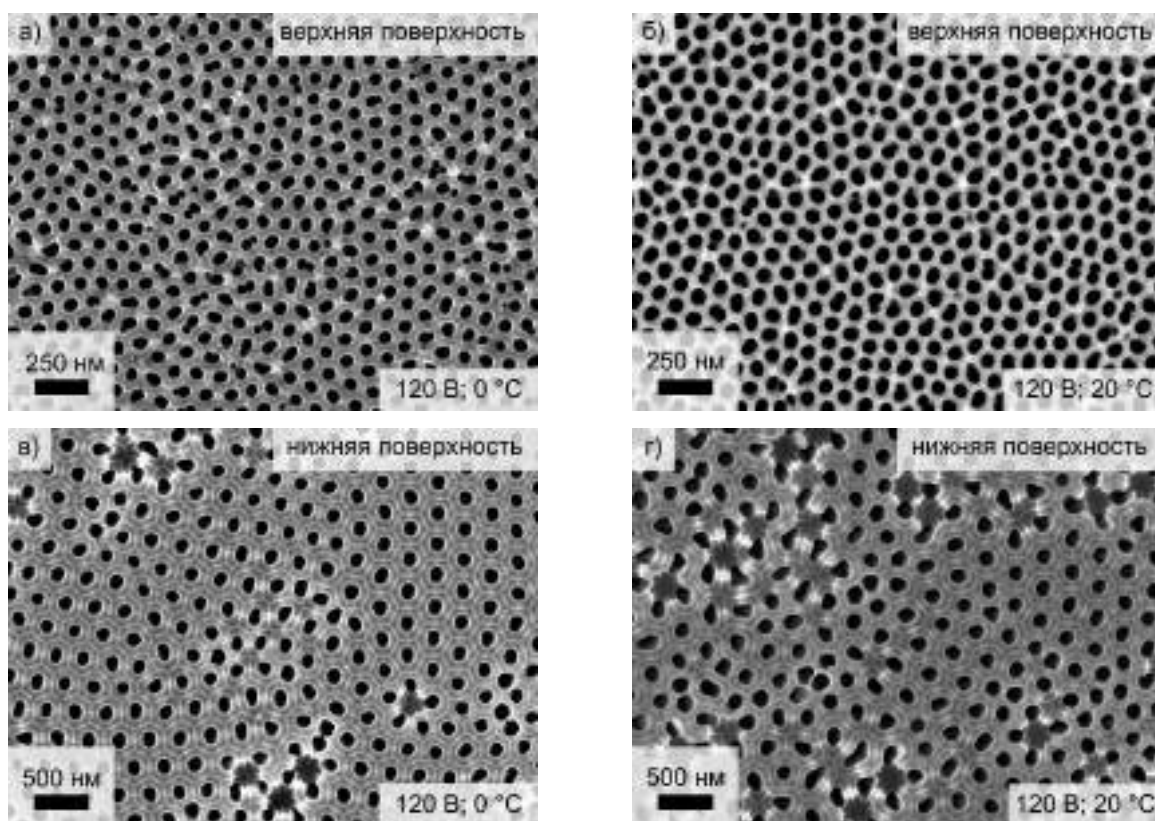


Рисунок 6.9. РЭМ-изображения пористых плёнок, полученных в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 120 В и температуре электролита 0 °С (а, в) и 20 °С (б, г). Представлена морфология верхнего защитного слоя, сформированного двухстадийным анодированием при напряжении 40 В (а, б), и нижней поверхности плёнки после химического травления барьерного слоя (в, г).

увеличения степени упорядочения пористой структуры при фиксированном напряжении анодирования. Однако согласно экспериментальным данным, с ростом температуры доля пор в гексагональном окружении, наоборот, существенно уменьшается (рис. 6.9в,г). Таким образом, диффузионный режим является недостаточным условием самоорганизации каналов. По-видимому, важным фактором являются напряжения структуры, возникающие в плоскости плёнки в результате объёмного расширения алюминия при его окислении [66]. В рамках работы в качестве количественной меры сжимающих напряжений использовали эффективность формирования АОА – долю окисленных атомов Al, которые вошли в состав пористой плёнки (ур. 4.3). При прочих равных, чем выше эффективность формирования, тем более упорядочена пористая структура АОА (табл. 6.2) [178].

## 6.2. Управление объёмной долей металла в нанокompозитах на основе анодного оксида алюминия

### 6.2.1. Получение темплатов в селеновокислом электролите

Согласно теоретической части (глава 3.4), пригодный для получения гиперболического метаматериала темплат должен обладать пористостью не более 10%. В целом, плёнки АОА удовлетворяют этому требованию [43]. Однако диаметр каналов может достаточно сильно увеличиться в процессе травления барьерного слоя. Поэтому важной задачей в рамках работы была разработка методики подготовки пригодного для ГММ темплата АОА с малой пористостью.

Согласно литературным данным, в 0,3 М растворе селеновой кислоты в кинетическом режиме при напряжении 48 В и температуре 0 °С формируются плёнки с рекордно низкой (~1% [44]) пористостью. В последствии низкую пористость можно увеличить до необходимого значения с помощью химического растравливания каналов.

Для того чтобы не ограничивать сверху потенциальный размер доменов пористой структуры АОА, использовали крупнокристаллические Al подложки с размером зерна  $0,40 \pm 0,06 \text{ мкм}^2$ . Плёнки АОА толщиной 50 мкм формировали методом двухстадийного анодирования с толщиной жертвенного слоя 1 и 50 мкм. Пористая структура полученных образцов обладает не очень высокой степенью упорядочения, причём увеличение длительности первой стадии не приводит к существенному улучшению: доля пор в гексагональном окружении изменяется от  $60 \pm 2\%$  до  $63 \pm 1\%$  (рис. 6.10). Расстояние между порами в полученных плёнках, рассчитанное с помощью статистической обработки РЭМ-изображений [179], составляет  $106 \pm 12 \text{ нм}$ , а пористость – 4%. Таким образом, темплаты, полученные в селеновокислом электролите, действительно могут быть перспективны для

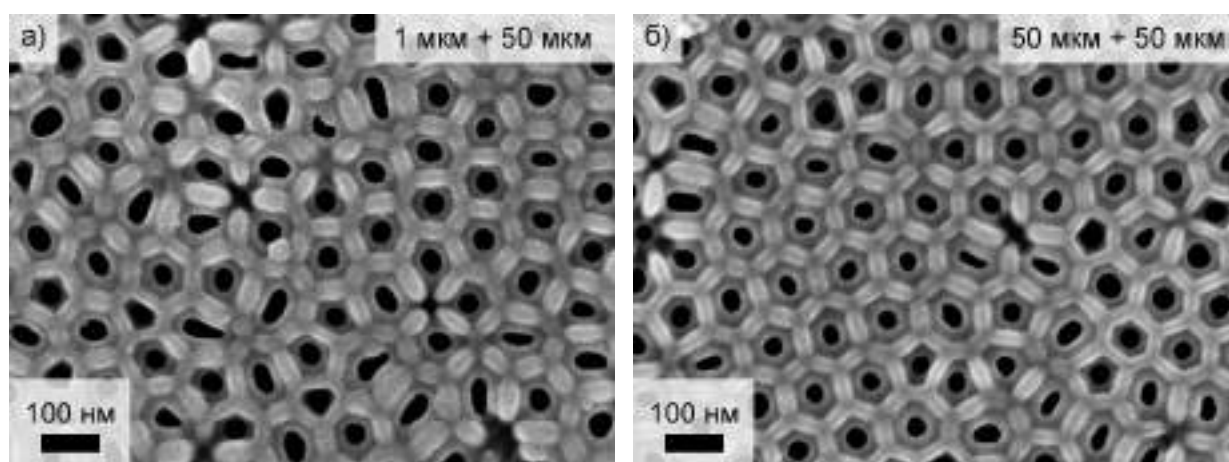


Рисунок 6.10. РЭМ-изображения нижней поверхности плёнок АОА, полученных при анодировании алюминия в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  при напряжении 48 В и температуре электролита 0 °С с толщиной жертвенного слоя (а) 1 мкм и (б) 50 мкм, после удаления металлической подложки и химического травления барьерного слоя.

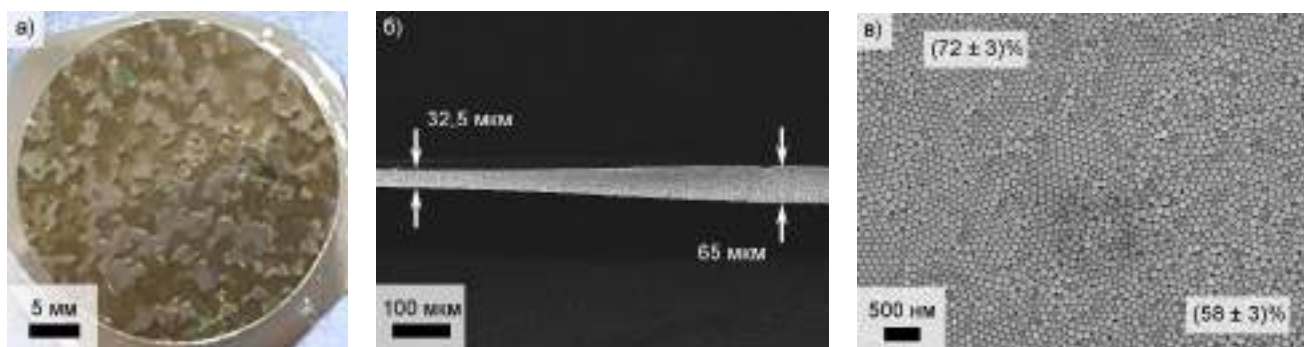


Рисунок 6.11. Морфология пористой плёнки анодного оксида алюминия, полученной при анодировании крупнокристаллического алюминия в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  при напряжении 50 В и температуре электролита 0 °С. Фотография (а), РЭМ-изображение поперечного скола (б) и нижней стороны оксидной плёнки (в).

получения нанокомпозитов с низкой объёмной долей металла, но с разупорядоченным расположением нанонитей.

С целью увеличения степени упорядочения пористой структуры напряжение анодирования увеличивали до 50 В [41]. Однако в нашем случае при этом наблюдается высокая неоднородность пористой плёнки по площади (рис. 6.11а). На разных зёрнах формируется АОА с различной толщиной (рис. 6.11б) и степенью упорядочения пористой структуры (рис. 6.11в).

### 6.2.2. Блокирование каналов анодного оксида алюминия

В условиях высокой пористости для уменьшения объёмной доли металла можно формировать наностержни не во всех каналах темплата. Например, при синтезе нанонитей при достаточно отрицательных потенциалах рост металла в некоторых порах может останавливаться в связи с их блокированием пузырьками выделяющегося водорода. Однако, данным процессом сложно управлять, поэтому такой метод не может рассматриваться как способ контролируемого уменьшения объёмной доли металла.

Альтернативным способом блокирования пор является повышение напряжения анодирования в процессе формирования темплата [180]. При увеличении напряжения анодирования в  $\sqrt{m}$  раз, среднее расстояние между порами возрастает, и лишь  $1/m$  часть каналов продолжают расти, а остальные блокируются [181-183]. Если нанести токосъёмник на верхнюю сторону такого темплата, в процессе дальнейшей электрокристаллизации металлом могут быть заполнены лишь доступные для электролита поры [184], объёмная доля которых составляет  $p/m$ .

Дисперсия наностержней по диаметру определяется геометрическими параметрами пористой структуры. Для обеспечения узкого распределения каналов по размерам в верхней части темплата использовали методику двухстадийного анодирования [73]. На первом

этапе анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре электролита 20 °С получали слой АОА толщиной 10 мкм. При такой толщине плёнки АОА даже при повышенной температуре формируются в кинетическом режиме, что позволяет ускорить анодирование, не нарушая процесс самоупорядочения пористой структуры.

После селективного травливания жертвенного слоя АОА, металл подвергали повторному анодированию по алгоритму, описанному в Экспериментальной части (глава 5.1.4). Были получены две серии образцов, напряжение анодирования которых на стадии блокирования пор ( $U_{high}$ ) достигало 50 В (темплат s50) и 60 В (темплат s60). В качестве контрольного образца была синтезирована пористая плёнка АОА толщиной 50 мкм при постоянном напряжении 40 В (темплат s40). Для формирования гиперболических метаматериалов проводили электрокристаллизацию золота в темплатах АОА при потенциале осаждения  $-1$  В.

На рисунке 6.12а–в представлены РЭМ-изображения поверхности нанокompозитов после селективного удаления медного токосъёмника в подкисленном растворе пероксида водорода. Светлые поры на данных изображениях соответствуют заполненным золотом каналам, а чёрные – пустым. С увеличением  $U_{high}$  доля заполненных каналов уменьшается, что связано с блокировкой определённой части пор на стадии анодирования (рис. 6.12г). Таким образом, варьируя  $U_{high}$  можно получать пригодные для ГММ темплаты АОА с управляемой объёмной долей металла, которая меньше, чем пористость темплата.

Долю пор, доступных для электроосаждения рассчитывали исходя из среднего расстояния между порами по следующей формуле:

$$\varphi = \left( \frac{d_{int}^{low}}{d_{int}^{high}} \right)^2, \quad (6.6)$$

где  $d_{int}^{low}$  и  $d_{int}^{high}$  – расстояние между центрами соседних пор в слое АОА, сформированном при низком и высоком напряжении, соответственно. Учитывая, что экспериментально найденные значения  $d_{int}$  для образцов, полученных в диапазоне напряжений от 20 до 80 В хорошо описываются уравнением  $d_{int} = 15,4 + 2,2 \cdot U$ , можно оценить сверху для доли доступных для осаждения пор (сплошная линия на рис. 6.12г).

Статистическая обработка РЭМ-изображений показывает, что доля заполненных пор уменьшается до 35% при увеличении напряжения анодирования во время формирования блокирующего слоя до 60 В. Отметим, что экспериментальные значения лежат ниже расчетной кривой даже в том случае, когда напряжение во время анодирования было постоянным. Разница между расчетными и экспериментальными значениями связана с наличием в плёнке АОА ветвящихся пор, возникающих в процессе самоупорядочения пористой структуры при напряжении 40 В [71]. Так, в образце s40 не менее  $59,4 \pm 1,8\%$  пор

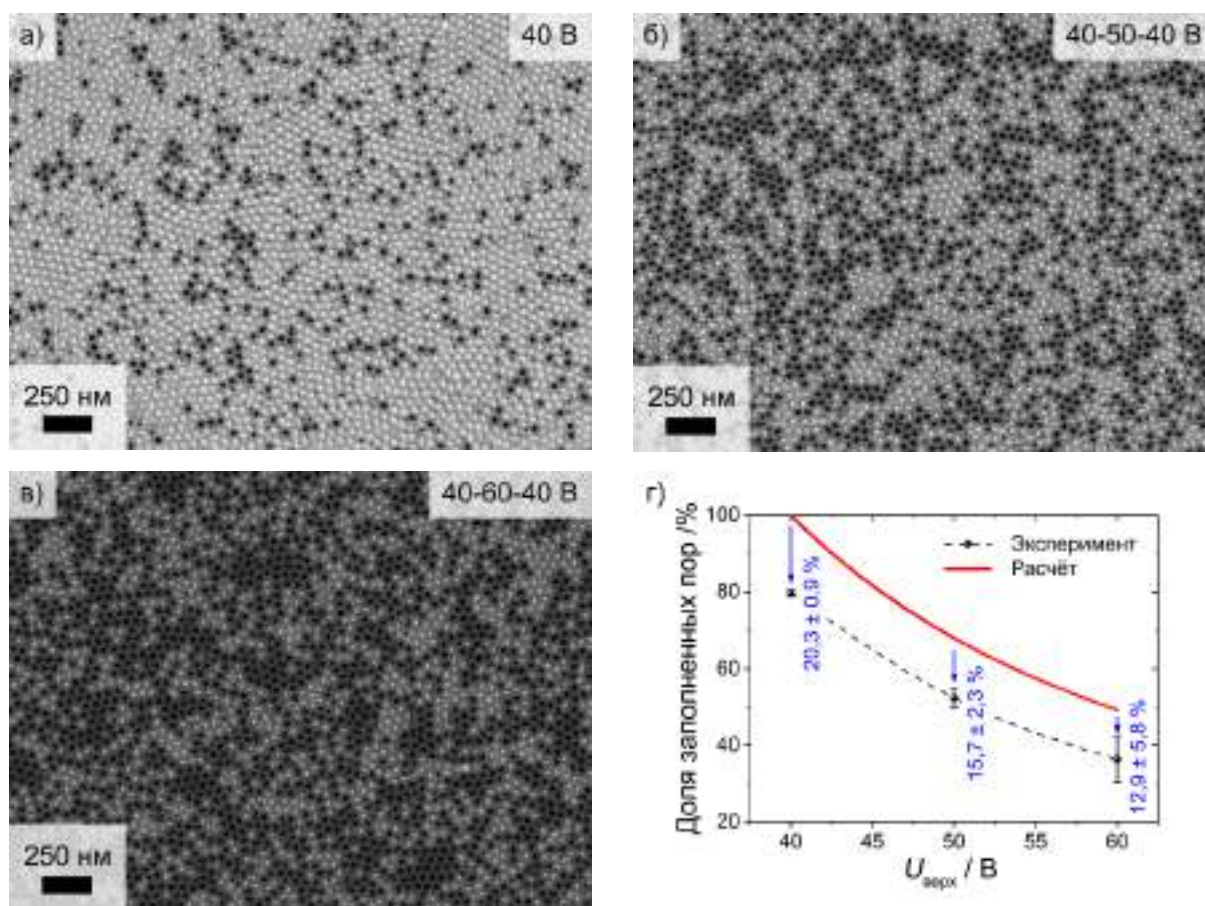


Рисунок 6.12. РЭМ-изображения поверхности нанокompозитов Au/АОА после селективного растворения Cu токосъёмника: (а) образец s40 в темплате без блокирующего слоя, (б) образец s50 в темплате с блокирующим слоем, сформированным при 50 В, и (в) образец s60 в темплате с блокирующим слоем, сформированным при 60 В. На панели (г) представлены экспериментальная и расчетная (ур. 6.6) зависимости доли заполненных пор от напряжения, приложенного при формировании блокирующего слоя.

являются прямыми и не претерпевают двоения в процессе роста АОА толщиной 50 мкм в выбранных условиях анодирования, в то время как не более  $20,3 \pm 0,9\%$  пор остановили свой рост из-за двоения такого же количества каналов. Для образцов s50 и s60 отклонение экспериментального значения от расчетного меньше, чем для образца s40, что связано с меньшей толщиной слоя АОА, полученного при постоянном напряжении (20 мкм в случае образцов s50 и s60 против 50 мкм для образца s40). Следовательно, в процессе образования первых 20 мкм раздваивается  $14 \pm 2\%$  каналов, а в процессе роста последующих 30 мкм –  $6 \pm 3\%$ , что согласуется с наблюдаемым ранее уменьшением скорости упорядочения пористой структуры с ростом толщины плёнки АОА [71]. Отметим, что анализ количества заполненных при электроосаждении пор со стороны токосъёмника является прямым методом измерения доли прямых, заблокированных и разветвленных пор, что чрезвычайно важно для уточнения теоретических моделей, описывающих процессы темплатного электроосаждения [133, 156] и баромембранных процессов с использованием пленок ААО в качестве мембраны [31, 185, 186].

### 6.2.3. Ионное травление барьерного слоя

В предыдущих разделах для травления барьерного слоя использовали наиболее доступный, химический метод. Для этого пористую плёнку помещали в двухсекционную электрохимическую ячейку между растворами 3 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,2 М  $\text{KCl}$  [87]. В условиях потенциостатической поляризации в момент открытия пор происходит резкое падение сопротивления между катодом и анодом, увеличиваются электродные перенапряжения, и наблюдается скачок тока. Недостатком химического травления является неизбежный контакт пористой плёнки с кислотой, в следствие которого даже после кратковременного взаимодействия значительно увеличивается диаметр каналов АОО. Это связано с низкой химической устойчивостью внешнего слоя стенок пор, загрязнённого примесями [57]. Кроме того, сообщается о высокой неоднородности и низкой воспроизводимости травления барьерного слоя [88, 89].

Темплаты с минимально возможной пористостью, задаваемой условиями анодирования, можно получить при травлении барьерного слоя ионным пучком в вакууме. При наклонном падении ионов на образец глубина травления не может значительно превышать величину диаметра пор. Следовательно, за исключением устьев каналов, пористость темплаты в процессе ионного травления барьерного слоя не изменяется.

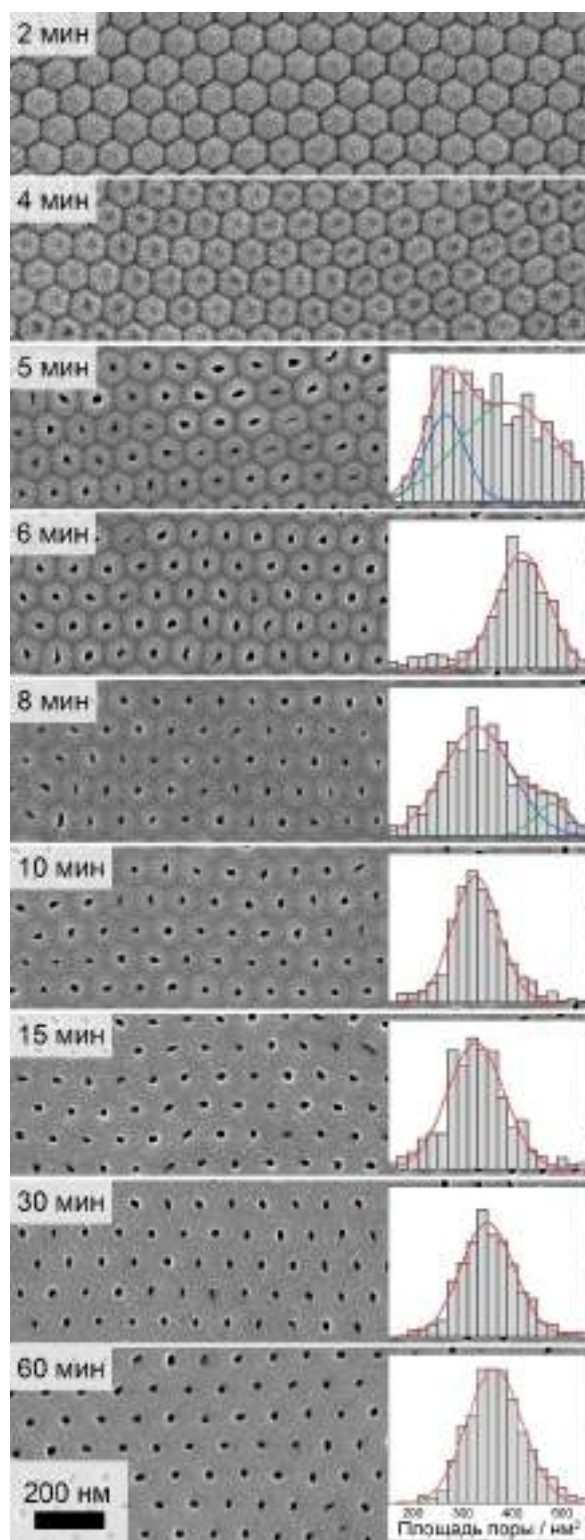


Рисунок 6.13. РЭМ-изображения нижней поверхности пористой плёнки анодного оксида алюминия после травления барьерного слоя ионами  $\text{Ar}^+$  и соответствующие распределения пор по кажущейся площади их поперечного сечения. Энергия ионов 580 эВ, ионный ток  $170 \text{ мкА/см}^{-2}$ , угол падения  $45^\circ$ .

В литературе практически отсутствует информация о применении метода ионного травления для удаления барьерного слоя АОА, поэтому в ходе работы решали задачу оптимизации времени травления. Кинетику травления изучали с помощью образцов, полученных методом двухстадийного анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре 0 °С. Как было отмечено ранее, в этих условиях формируется упорядоченная пористая структура, что обеспечивает узкое распределение геометрических параметров, в том числе, толщины барьерного слоя. Доля пор в гексагональном окружении составляла  $81,0 \pm 0,3\%$ , расстояние между порами –  $100 \pm 5$  нм (рис. 6.13).

Ионное травление барьерного слоя проводили параллельным пучком ионов аргона, направленным под углом  $45^\circ$  к поверхности образцов. РЭМ-изображения нижней поверхности пористых плёнок после различного по времени травления приведены на рисунке 6.13. Открытие пор происходит между четырьмя и пятью минутами травления. При этом после пяти минут наблюдается достаточно широкое распределение пор по площади. По-видимому, это следствие неоднородности толщины барьерного слоя, особенно в дефектных областях. После шести минут травления распределение пор по площади значительно сужается, а среднее значение площади пор  $A_p$  достигает максимального значения  $420 \pm 50$  нм<sup>2</sup>, что соответствует пористости  $p = (4,71 \pm 0,19)\%$  и диаметру пор  $d_p = 23,1 \pm 1,4$  нм (в приближении цилиндрических каналов). После восьми минут травления площадь поперечного сечения пор значительно уменьшается. При этом на РЭМ-изображениях встречаются достаточно большие поры, однако их доля невелика (см. соответствующее распределение на рис. 6.13). На больших временах травления площадь поперечного сечения пор незначительно увеличивается и выходит на стационарное значение  $360 \pm 60$  нм<sup>2</sup> ( $p = 4,26 \pm 0,23\%$ ,  $d_p = 21,5 \pm 1,7$  нм). При этом рельеф нижней поверхности пористых плёнок практически полностью выравнивается (сравните верхнюю и нижнюю панели на рис. 6.13). Таким образом в процессе ионного травления величины кажущейся площади поперечного сечения пор и пористости

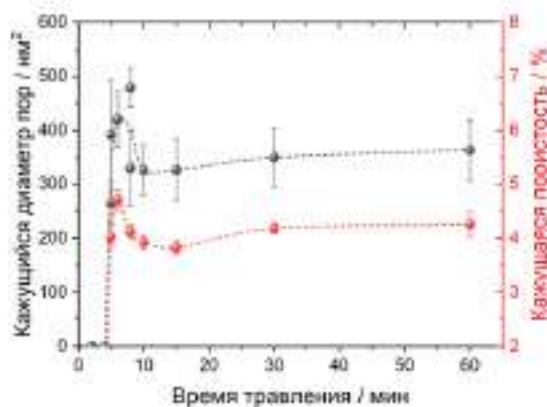


Рисунок 6.14. Зависимость кажущейся площади пор на нижней поверхности плёнки АОА (чёрные точки) и соответствующего значения пористости (красные точки) от продолжительности ионного травления барьерного слоя. Штриховые линии приведены для удобства чтения графиков. Планки погрешности в случае чёрных точек обозначают ширину распределения пор по кажущейся площади.



проходят через ярко выраженный максимум и выходят на стационарное значение (рис. 6.14).

Полученные значения параметров  $A_p$ ,  $p$  и  $d_p$  очень малы, что не согласуется с общепринятыми представлениями о пористости АОА и доступными данными об ионном травлении: в работах [88] и [89] диаметр пор составлял 45 нм и 60 нм. Возможно, расхождение связано с методом анализа, который использовали для определения диаметра пор. Авторы статей [88] и [89] применяли атомно-силовую микроскопию (АСМ), поэтому полученные ими значения могут быть выше из-за относительно высокого радиуса кривизны зонда.

На образцы, полученные с помощью 10-минутного травления барьерного слоя наносили токосъёмник, и осаждали массивы золотых наностержней. После электроосаждения золотой токосъёмник стравливали в аргоновой плазме. Благодаря значительной разнице скоростей травления металла и оксида удаление токосъёмника происходит практически селективно. В первом приближении диаметр наностержней равен диаметру пор, в которых они сформированы. Однако, если сравнивать РЭМ-изображение нижней поверхности нанокompозита Au/АОА (нижняя панель на рис. 6.15, слева) с изображениями исходного темплата (средняя панель) или пористой плёнки с максимальным в процессе травления размером пор (верхняя панель), то площадь наностержней ( $750 \pm 50 \text{ нм}^2$ ) и объёмная доля металла ( $8,15 \pm 0,09\%$ ) оказываются практически в два раза выше, чем кажущаяся площадь поперечного сечения каналов и пористость темплата (рис. 6.15, справа). Стоит сказать, что изображения темплатов на рис. 6.15 получали с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов

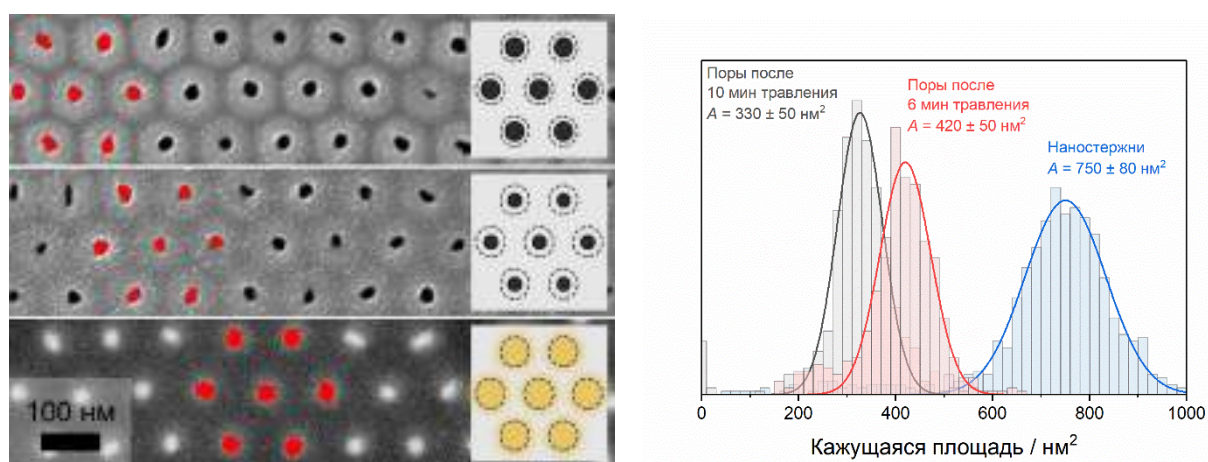


Рисунок 6.15. (слева) РЭМ-изображения нижней поверхности темплата после шестиминутного ионного травления барьерного слоя (верхняя панель), темплата после десятиминутного травления (средняя панель) и нанокompозита Au/АОА на его основе (нижняя панель). Красные области обозначают пороговые значения оттенков серого, выбранные для определения площади пор и наностержней. (справа) Соответствующие распределения площадей пор и наностержней.

(InLens) с ускоряющим напряжением 6 кВ, а нанокompозита – с помощью детектора Эверхарда-Торнли (SE2) на 20 кВ. Во втором случае большой вклад в сигнал вносят обратно отражённые электроны, и область генерации сигнала значительно больше (до 200-300 нм). Отметим, что изменение ускоряющего напряжения и типа детектора не приводит к значимому увеличению кажущейся площади пор незаполненного темплата, однако диаметр наностержней может быть завышен.

Полученные образцы проявляют свойства гиперболического метаматериала, и на их спектрах пропускания наблюдаются два минимума, связанных с возбуждением плазмонного резонанса. На рисунке 6.16 экспериментально определённые положения длинноволновых минимумов приведены вместе с теоретическими зависимостями положения ENZ от длины наностержней для метаматериалов с различной объёмной долей металла ( $\zeta$ ). Хорошо видно, что эксперимент

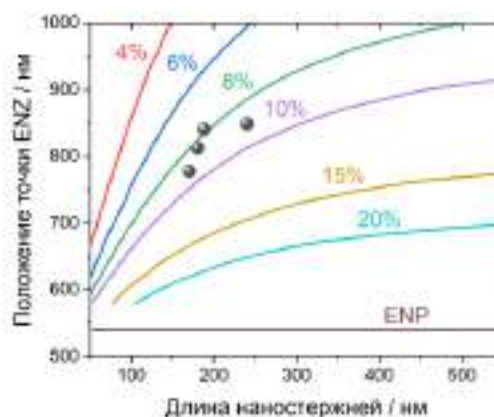


Рисунок 6.16. Зависимость положения точки ENZ от длины наностержней в гиперболическом метаматериале: экспериментальные данные (чёрные точки) и теоретический расчёт в рамках приближения эффективной анизотропной среды для метаматериалов с различной объёмной долей металла (линии).

экспериментально определенной пористости исходного темплата ( $3,93 \pm 0,13\%$ ), но хорошо согласуется с кривой для  $\zeta = 8\%$ , что близко к объёмной доле металла, определённой по РЭМ-изображениям нанокompозитов с большой глубиной области генерации сигнала ( $8,15 \pm 0,09\%$ , левая нижняя панель на рисунке 6.15).

Для того, чтобы объяснить наблюдаемые особенности травления барьерного слоя обратимся к эволюции морфологии устья пор (рис. 6.17). Утончение барьерного слоя происходит неравномерно. Ввиду стерических затруднений на границах ячеек, которые находятся немного глубже поверхности АОА в центральной части ячейки, травление происходит медленнее, в результате чего поверхность плёнки постепенно выравнивается. К пяти минутам ионный пучок открывает поры. Как только это произошло, выбитые из оксида алюминия частицы распространяются не только в направлении от пористой плёнки, но и внутрь каналов. Как следствие, материал барьерного слоя начинает частично переосаждаться на стенках пор, устья каналов приобретают форму песочных часов, а кажущиеся значения размера пор и пористости уменьшаются.

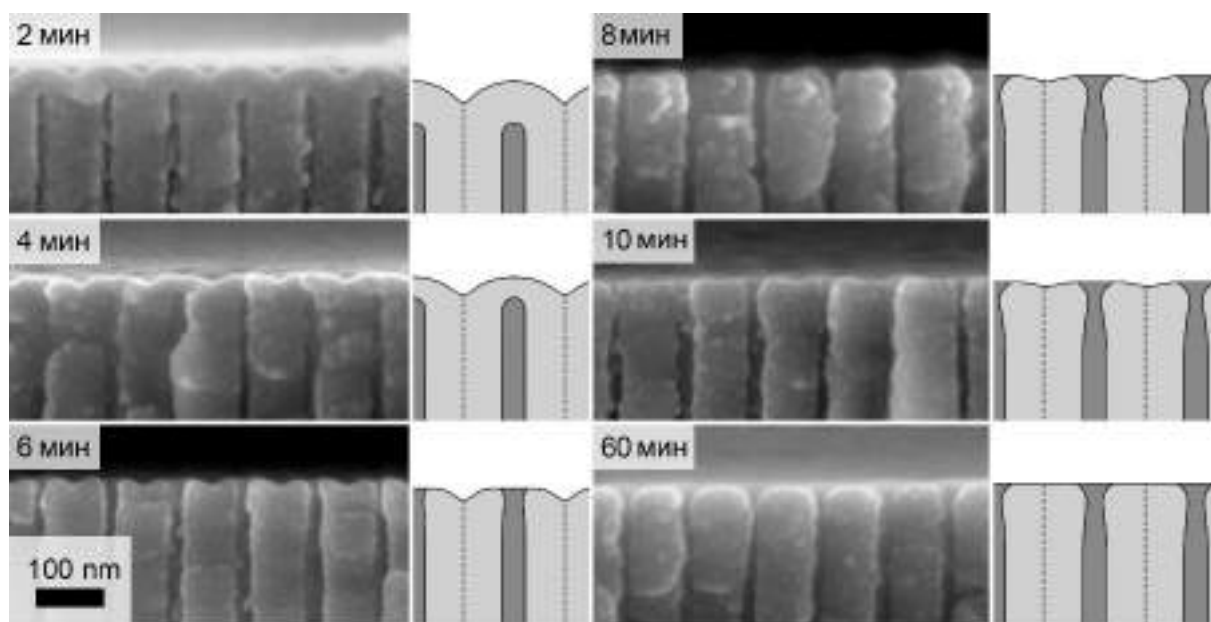


Рисунок 6.17. РЭМ-изображения боковых сколов пористых плёнок АОА после ионного травления различной длительности и соответствующие схемы устьев пор.

#### 6.2.4. Сравнение методов получения нанокомпозитов с малой объёмной долей металла

Каждый из приведённых выше методов подготовки темплата для получения гиперболических метаматериалов обладает своими достоинствами и недостатками. Наименее добротные плазмонные резонансы возбуждаются в ГММ на основе темплатов с частично заблокированными каналами (рис. 6.18). Этот метод очень эффективен для уменьшения объёмной доли металла вплоть до 1%, однако при его использовании неизбежно нарушается гексагональная упаковка наностержней. В результате в первой координационной сфере каждого наностержня располагается разное количество соседей, что приводит к значительному уширению полосы коллективного плазмонного резонанса.

Несмотря на то, что темплаты, полученные в селеновокислом электролите, обладают не слишком высокой степенью упорядочения, этого, по-видимому, достаточно, для обеспечения достаточно узкого распределения наностержней по расстоянию между их центрами и добротной резонансной полосы. Проблемой в данном случае остаётся низкая воспроизводимость химического растворения барьерного слоя, что является существенным недостатком при получении ГММ, очень чувствительных к пористости темплата.

Наибольшей добротности резонанса удалось добиться при использовании ионного травления барьерного слоя пористых плёнок, полученных в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В и температуре 0 °С. Разработанная методика позволяет с одной стороны сохранять исходно низкую пористость плёнок заданную условиями анодирования алюминия, а с другой – использовать все преимущества хорошо изученного режима анодирования в

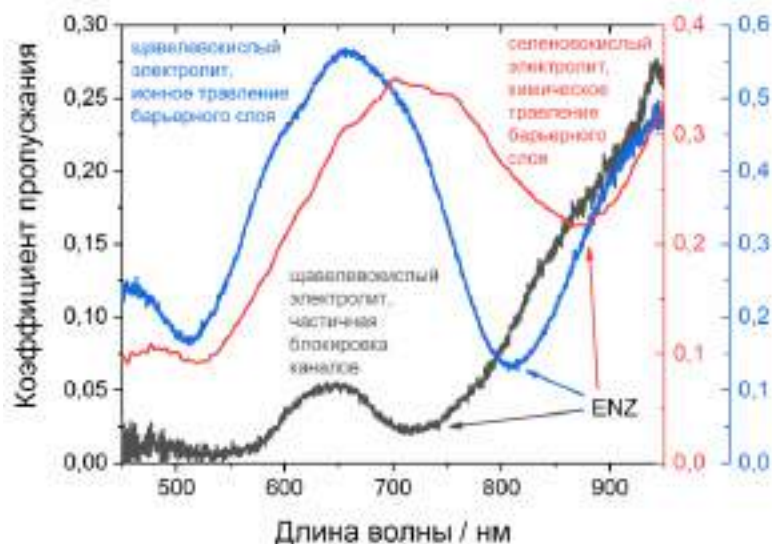


Рисунок 6.18. Сравнение спектров пропускания гиперболических метаматериалов, полученных с использованием темплата с частично заблокированными каналами (чёрная линия), темплата, сформированного в селеновокислом электролите (красная линия), и темплата, сформированного в щавелевокислом электролите, после ионного травления барьерного слоя (синяя линия). Угол падения света  $30^\circ$ .

щавелевой кислоте. Так, при необходимости, можно достичь степеней упорядочения наностержней свыше 95%, получая темплаты на текстурированной поверхности монокристаллов Al [187]. Кроме того, режим ионного травления гораздо проще поддаётся контролю, чем условия методик «мокрой» химии. Поэтому, несмотря на инструментальную сложность, метод ионного травления барьерного слоя является наиболее подходящим способом подготовки темплатов анодного оксида алюминия для формирования гиперболических метаматериалов.

### 6.3. Массивы металлических наностержней и их кристаллическая структура

#### 6.3.1. Определение пористости темплатов электрохимическими методами

Длина наностержней в процессе темплатного электроосаждения зависит не только от протекшего заряда, но и пористости темплата. Следовательно, чем точнее определена величина  $p$ , тем более эффективен кулонометрический контроль осаждения. В свою очередь, пористость АОА определяется диаметром каналов и расстоянием между их центрами. В приближении гексагональной упаковки пор, значение  $p$  можно рассчитать с помощью уравнения 3.7. Если для определения  $d_{int}$  и взаимного расположения каналов хорошо развиты дифракционные методы [172] и методы статистического анализа изображений растровой электронной микроскопии [72, 188, 189], то точных методов экспрессного определения  $d_p$  в настоящее время не существует. Как было показано ранее, анализ изображений РЭМ не позволяет определить диаметр пор в объёме темплата и может сопровождаться серьёзными ошибками из-за краевых эффектов. Использование метода капиллярной конденсации азота также затруднительно, так как диаметр каналов анодного оксида алюминия (30 – 100 нм) находится на границе применимости модели Брунауэра–Эммета–Теллера. Оптические методы предполагают использование теоретических моделей [190], которые сами по себе требуют верификации.

Электрохимический подход к исследованию темплатов может быть гораздо эффективнее упомянутых выше физико-химических методов. Как было показано в Теоретической части (глава 4.3), пористость можно оценить непосредственно в процессе электроосаждения или перед его началом. В ходе работы в качестве модельной системы для апробации предложенных теоретических подходов использовали электроосаждение меди из электролита, содержащего 1 М  $MgSO_4$ , 0,1 М  $H_2SO_4$  и 0,1 М  $CuSO_4$ , в условиях принудительной конвекции. Соответствующие хроноамперограммы приведены на рисунке 6.19а в координатах обратного квадрата тока от времени. Отметим, что в соответствии с уравнением 4.32 участки транзиентов, соответствующие стационарному росту металла, представляют собой прямые линии, наклон которых не зависит от потенциала осаждения.

Для определения пористости использовали наклон хроноамперограмм, считая, что коэффициент диффузии ионов меди в порах темплата  $D_{S,ox}$  равен объёмному значению  $D_{Ox}$ , в качестве которого использовали коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении ( $D^0_{Cu^{2+}} = 0,714 \text{ см}^2/\text{с}$ ) [191]. Величина  $p$ , определённая по уравнению 4.32, составила  $(19,7 \pm 2,4)\%$ , в то время как средняя пористость темплата, измеренная с помощью статистической обработки РЭМ-изображений нижней и верхней поверхностей темплата, – 24,6%. Наблюдаемая разница может быть связана с тем, что, во-первых, величины  $D_{S,ox}$  и/или  $D_{Ox}$

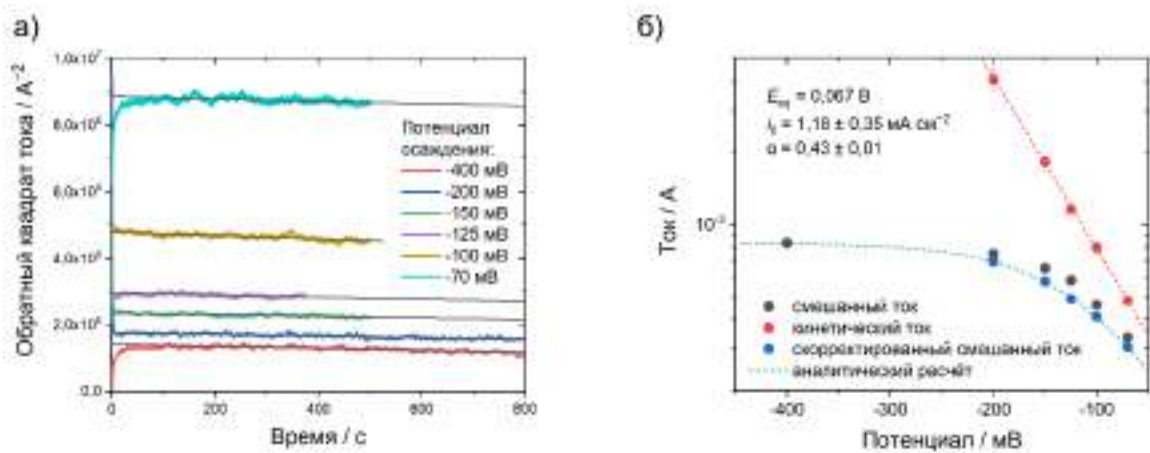


Рисунок 6.19. Зависимости обратного квадрата тока от времени в процессе темплатного электроосаждения Cu при различных потенциалах из электролита, содержащего 1 М MgSO<sub>4</sub>, 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,1 М CuSO<sub>4</sub>, в условиях принудительной конвекции (а) и результаты их обработки с использованием уравнения 4.32 (б).

меньше коэффициента диффузии при бесконечном разбавлении, а во-вторых, не во всех порах темплата происходит электроосаждение.

Если наклон хроноамперограмм можно использовать для определения пористости, то точки пересечения прямой, описывающей экспериментальные данные, с осью ординат – для построения стационарных поляризационных кривых и определения кинетического тока (рис. 6.19б). Так как осаждения проводили последовательно на одном и том же образце, значения тока корректировали, учитывая уменьшение длины незаполненной металлом части пор. При обработке данных считали, что при потенциале  $-0,4$  В достигается предельный диффузионный ток, то есть  $1/I_k = 0$ , что позволило вычислить значения кинетического тока при других потенциалах осаждения. Полученные точки линеаризуются в полулогарифмических координатах. Наклон прямой и точка пересечения с осью ординат в приближении о замедленном переносе первого электрона отвечают коэффициенту переноса  $\alpha = 0,43 \pm 0,01$  и плотности тока обмена  $i_0 = 1,18 \pm 0,35$  мА/см<sup>2</sup>. Величины  $i_0$  и  $\alpha$ , измеренные с помощью гладкого электрода в тех же гидродинамических условиях составили  $0,61 \pm 0,08$  мА/см<sup>2</sup> и  $0,406 \pm 0,004$ , соответственно. В первом случае ток обмена нормировали на геометрическую площадь электрода и пористость темплата, во втором – на геометрическую площадь. Установление точных причин увеличения плотности тока обмена в условиях темплатного электроосаждения выходило за рамки работы и требует дальнейших исследований.

Согласно разработанной численной модели, линейным должен быть также начальный, Коттрелловский участок хроноамперограмм, при этом пересечение с осью ординат должно быть при нулевом значении (рис. 20). Однако в эксперименте наблюдается некоторый индукционный период, а изменение наклона происходит на значительно

бóльших временах. Причиной подобного рода эффектов может быть низкая адгезия токосъёмника к темплату. В ходе работы в качестве токосъёмника на поверхность АОА напыляли золото – инертный материал, в широком диапазоне потенциалов устойчивый к пассивации, растворению и окислению электролитом. Однако будучи благородным металлом, золото обладает низким сродством к кислороду и, следовательно, плохой адгезией к оксидной матрице. Подчеркнём, что отслоение токосъёмника – крайне нежелательный процесс, который, кроме того, неизбежно приводит к высокой неоднородности заполнения темплата и значительной дисперсии наностержней по длине.

Для увеличения адгезии золотого токосъёмника в ходе работы использовали следующие методы: 1) двухстадийное напыление Au, 2) напыление Au с адгезионным слоем Ti, 3) модификация темплата (3-меркаптопропил)триметоксианом (MPS). Для прямого сравнения методик использовали два типа темплатов с диаметром пор 20 и 50 нм. Итоговая толщина токосъёмника составляла 240 нм Au. Качество токосъёмника сравнивали в терминах дисперсии наностержней по длине. Во все три пары темплатов электрохимически осаждали Au.

В рамках первой методики на очищенный в  $Ag^+$  плазме образец напыляли слой Au толщиной 30 нм. Далее сформированный слой полностью стравливали. В результате на поверхности темплата остаются лишь наиболее устойчивые островки металла, которые служат своеобразными «якорями» для формируемого далее токосъёмника. Кроме того, в процессе второго напыления могут образоваться дополнительные «якоря».

Вторая и третья методики предполагают использование так называемых адгезионных слоёв. Титан, с одной стороны, является достаточно инертным металлом, чтобы в условиях высокого вакуума образовать металлическую связь с золотом, а с другой – легко образует устойчивые химические связи с кислородом. Гидролизированные молекулы MPS «пришиваются» к поверхности темплатов АОА за счёт образования связи Si – O – Al, а к поверхности золотого токосъёмника – с помощью меркаптогруппы.

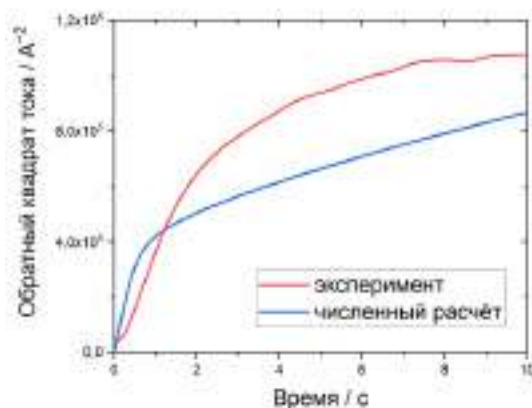


Рисунок 6.20. Экспериментальная и численно смоделированная хроноамперограммы электроосаждения Cu при потенциале  $-0,4$  В из электролита, содержащего 1 М  $MgSO_4$ , 0,1 М  $H_2SO_4$  и 0,1 М  $CuSO_4$ , в условиях принудительной конвекции. Толщина темплата 33 мкм, оценённая из эксперимента толщина внешнего диффузионного слоя 175 мкм.

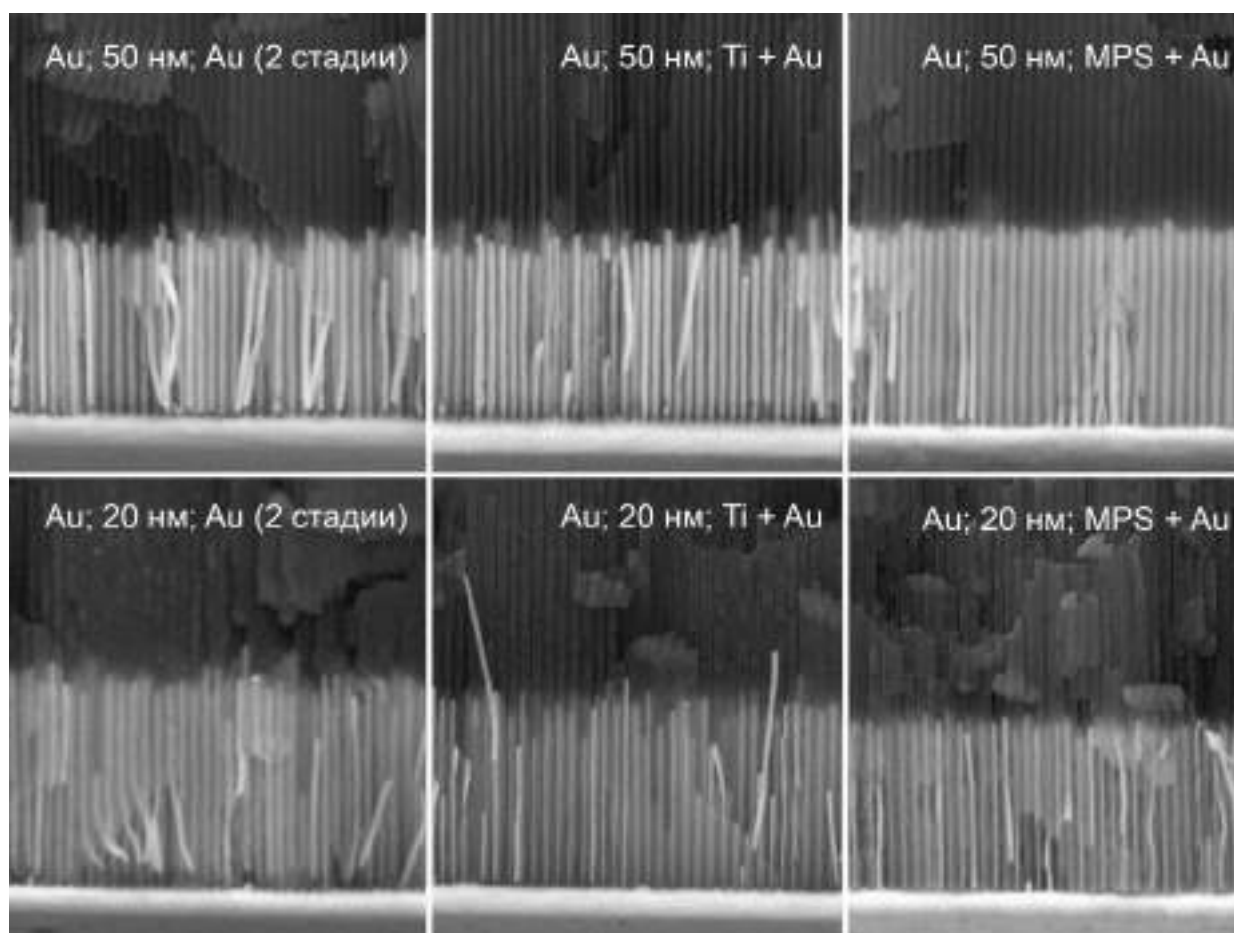


Рисунок 6.21. РЭМ-изображения сколов массивов Au наностержней в темплатах анодного оксида алюминия с диаметром пор 20 и 50 нм, полученных после применения различных методик увеличения адгезии токосъёмника.

Существенного увеличения адгезии достичь, к сожалению, не удалось (рис. 6.21). Однако, стоит сказать, что дисперсия Au наностержней наиболее высокая в случае двухстадийного напыления Au (7% для 50 нм пор и 6% для пор с диаметром 20 нм) и наиболее низкая при использовании темплатов, модифицированных MPS (3% и 4%, соответственно). Кроме того, в последнем случае лучше воспроизводятся транзиенты электроосаждения.

### 6.3.2. *Равномерность заполнения пор металлом*

Условия темплатного электроосаждения должны обеспечивать узкое распределение наностержней по длине. Исходя из обзора литературы, для более равномерного заполнения темплата металлом необходимо снизить долю диффузионного тока. Наиболее естественными способами для этого являются уменьшение перенапряжения осаждения и уменьшение толщины темплата. В ходе работы в качестве модельной системы было выбрано осаждение меди, которое в широком диапазоне потенциалов не сопровождается побочным процессом выделения водорода [156].



Циклические вольтамперограммы осаждения меди в темплат толщиной 45 мкм, полученный методом двухстадийного анодирования в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В и температуре 0 °С, приведены на рисунке 6.22. Предельный диффузионный ток при осаждении меди наблюдается при потенциалах меньше  $-0,3$  В. Причём чем выше скорость перемешивания, тем больше ток, что свидетельствует о значительном влиянии внешнего диффузионного слоя на процесс темплатного электроосаждения.

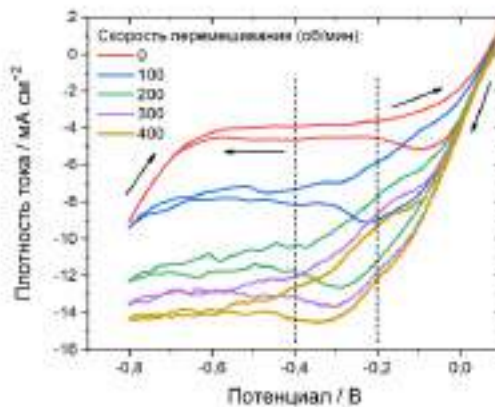


Рисунок 6.22. Измеренные при различной скорости перемешивания электролита циклические вольтамперограммы электроосаждения меди в темплат толщиной 45 мкм из раствора, содержащего 0,1 М  $\text{CuSO}_4$  и 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость развёртки 50 мВ/с, ток нормирован на геометрическую поверхность электрода ( $0,2 \text{ см}^2$ ).

Потенциостатическое осаждение меди проводили до выхода металла на поверхность при скорости перемешивания 400 об/мин при потенциалах  $-0,4$  и  $-0,2$  В, которые соответствуют диффузионному и смешанному режимам электрокристаллизации.

Переход в смешанный режим осаждения приводит к значительному увеличению степени заполнения темплата металлом (рис. 6.23). В диффузионном режиме (рис. 6.23а) длина основной части наностержней не превышает и трети толщины 60-микронного темплата. В то же время в смешанном режиме основной фронт роста металла находится выше половины толщины пористой плёнки, а достаточно высокая доля нанонитей и вовсе достигает её поверхности (рис. 6.23б). При потенциале осаждения  $-0,2$  В основной (второй) фронт роста металла выражен не так ярко, как в случае  $E_d = -0,4$  В. К тому же он более размыт, что может быть связано с неодновременным началом роста металла в различных каналах. Однако разница между самыми короткими и самыми длинными нанонитями безусловно гораздо выше в случае осаждения на предельном диффузионном токе. Таким образом,

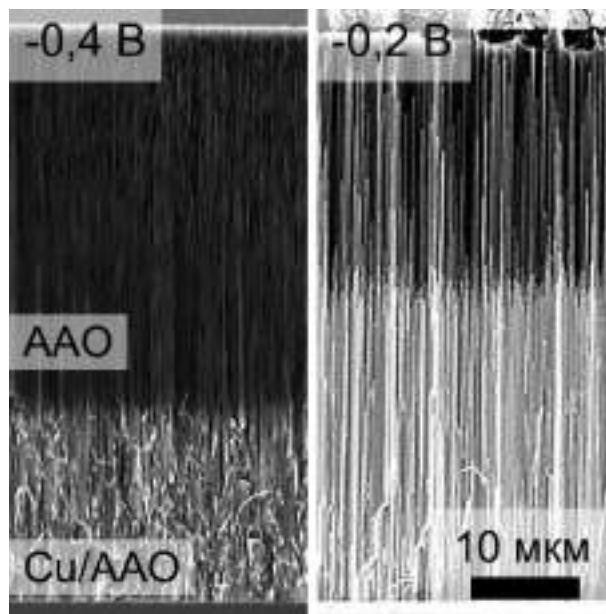


Рисунок 6.23. РЭМ-изображения боковых сколов нанокompозитов  $\text{Cu}/\text{AAO}$ , полученных при потенциале осаждения  $-0,4$  (а) и  $-0,2$  В (б). Толщина темплатов 60 мкм.

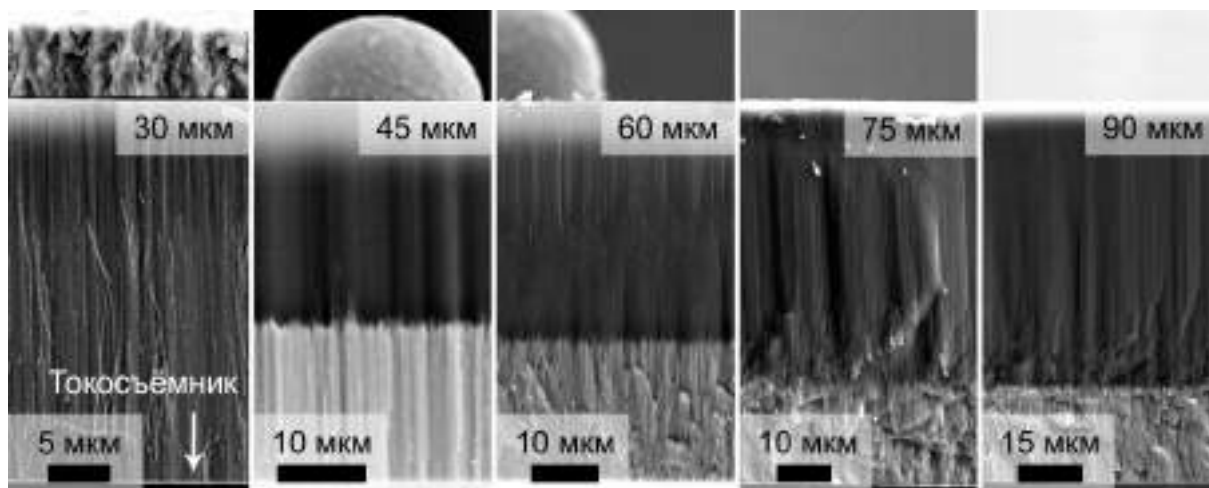


Рисунок 6.24. РЭМ-изображения боковых сколов нанокompозитов Cu/AOA на основе темплатов различной толщины, полученных при потенциале осаждения  $-0,4$  В.

смешанный режим электроосаждения более предпочтителен для получения массивов наностержней с однородным распределением по длине.

Кроме того, в ходе работы провели серию осадений в режиме предельного диффузионного тока в темплаты различной толщины в диапазоне от 30 до 90 мкм. Рисунок 6.24 позволяет сделать однозначный вывод о том, что чем тоньше темплат, тем более равномерно заполнение его пор металлом.

### 6.3.3. Темплатное электроосаждение и морфология золотых наностержней

Потенциал осаждения золота из коммерческого электролита золочения 04-3Г (Экомет) выбирали с помощью данных циклической вольтамперометрии (рис. 6.25). Кривые, измеренные для плоского золотого электрода при разной скорости перемешивания раствора, практически совпадают в диапазоне от 0 до  $-0,9$  В, следовательно, в этом

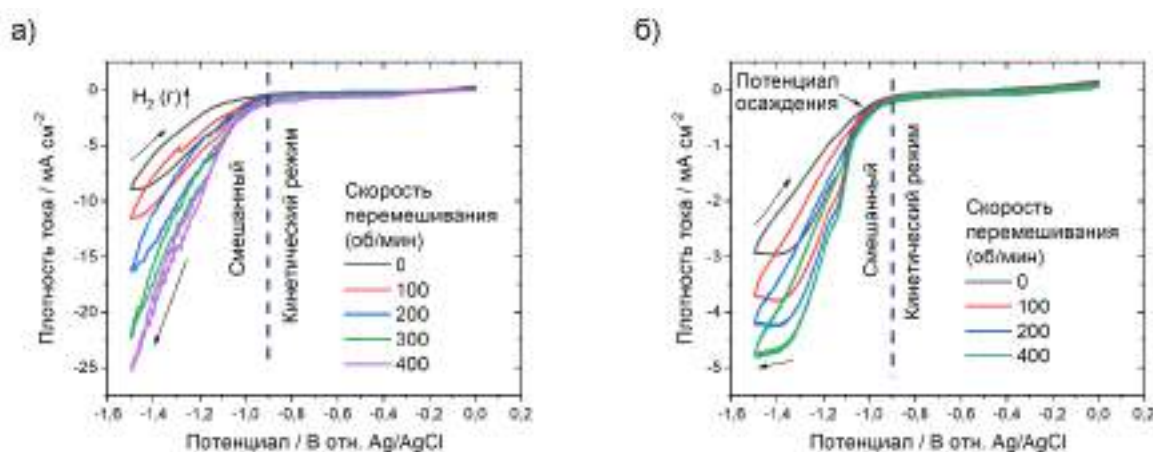


Рисунок 6.25. Вольтамперограммы электрокристаллизации золота на гладкий электрод (а) и в каналы анодного оксида алюминия (б), измеренные при разной скорости перемешивания электролита. Перед измерением вольтамперограмм на электродах формировали слой соответствующего металла. Скорость развёртки составляла 20 мВ/с. Измеряемый ток нормировали на геометрическую площадь поверхности электродов, составлявшую  $0,24$  см<sup>2</sup>.

интервале потенциалов плотность тока не зависит от скорости массопереноса, и реализуется кинетический контроль. При меньших потенциалах электрокристаллизация происходит в смешанном режиме. Ниже  $-1,15$  В на электроде начинает активно выделяться газообразный водород, что не позволяет определить границы диффузионного режима осаждения золота.

Вольтамперограммы темплатного электроосаждения золота (рис. 6.25б) при небольших перенапряжениях проявляют те же особенности, что и при использовании гладкого электрода. Однако при потенциале меньше  $-1,3$  В наблюдается выход тока на плато. Значение плотности тока в этом интервале значительно превышает расчётную плотность предельного диффузионного тока осаждения золота. Можно предположить, что регистрируемый эффект связан с блокированием каналов темплата пузырьками выделяющего водорода или экранированием поверхности макроскопическими пузырьками, скапливающимися на поверхности темплата.

Для получения ГММ использовали потенциал осаждения  $-1$  В. Выбранные условия обеспечивают высокую однородность заполнения темплата металлом. Так, длина нанонитей в одном из образцов, полученных с использованием темплата после ионного травления барьерного слоя, составляла  $240 \pm 30$  нм (рис. 6.26), что соответствует стандартному отклонению менее 13%.

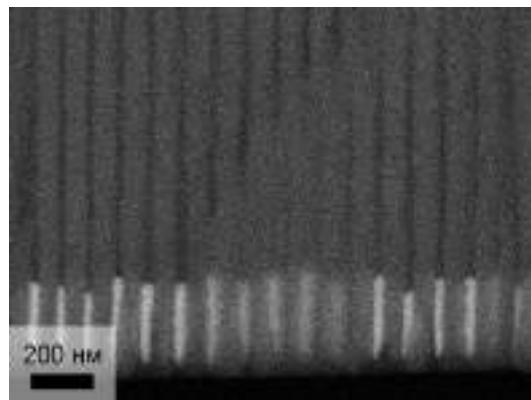


Рисунок 6.26. РЭМ-изображение бокового скоса нанокompозита Au/AOA, полученного с помощью электроосаждения золота из электролита Экомет 04-3Г при потенциале  $-1$  В в темплат, подготовленный с помощью ионного травления барьерного слоя.

На рисунке 6.27 приведена хроноамперограмма потенциостатического темплатного электроосаждения золота в каналы анодного оксида алюминия. На начальных участках графика наблюдается две особенности. После падения на первых секундах осаждения ток увеличивается и проходит через локальный максимум в районе 20 с. Далее плотность тока значительно уменьшается, достигая к 300-й секунде стационарного значения. Если прервать электроосаждение и начать его заново через 5 минут, локальный максимум на начальной стадии становится гораздо менее выражен, а плотность тока быстро выходит на постоянное значение, практически такое же, как стационарный ток в случае первого электроосаждения.

Для корректной интерпретации хроноамперограмм важно изучить побочные процессы, происходящие на электроде, и особенности осаждения металла вблизи устьев пор.

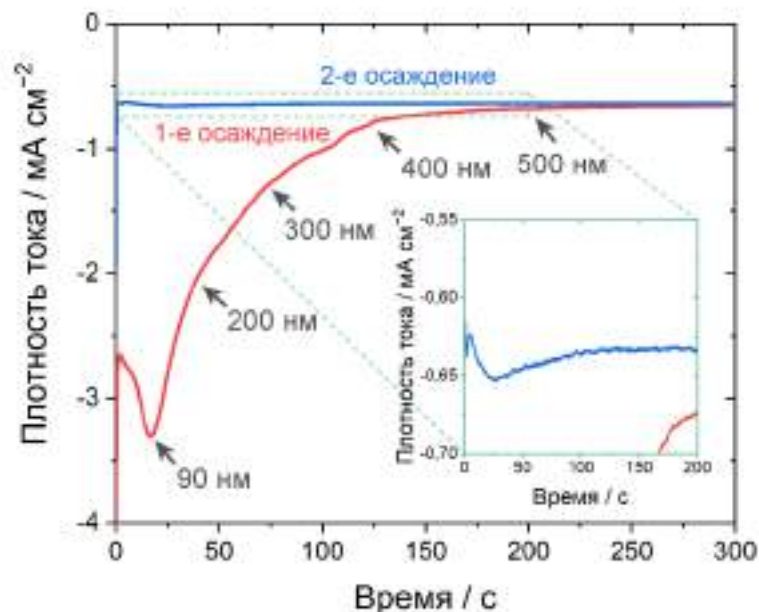


Рисунок 6.27. Хроноамперограммы последовательных электроосаждений золота в каналы анодного оксида алюминия из коммерческого электролита, содержащего  $0,05 \text{ M Au(CN)}_2^-$  в цитратном буфере ( $\text{pH} = 6$ ), при потенциале осаждения  $-1 \text{ В}$  и скорости перемешивания электролита  $300 \text{ об/мин}$ . Длительность паузы между экспериментами составляла  $5 \text{ мин}$ .

Для исследования морфологии нанокompозита вдоль направления роста наностержней вырезали ламель с помощью фокусированного ионного пучка, ПЭМ-изображение которой приведено на рисунке 6.28а. Выход по току определяли с помощью гравиметрии. Его значение составило  $(49,3 \pm 0,5)\%$ , что говорит о высокой скорости выделения водорода. Из-за образующихся пузырьков газа в структуре наностержней имеются наноразмерные поры.

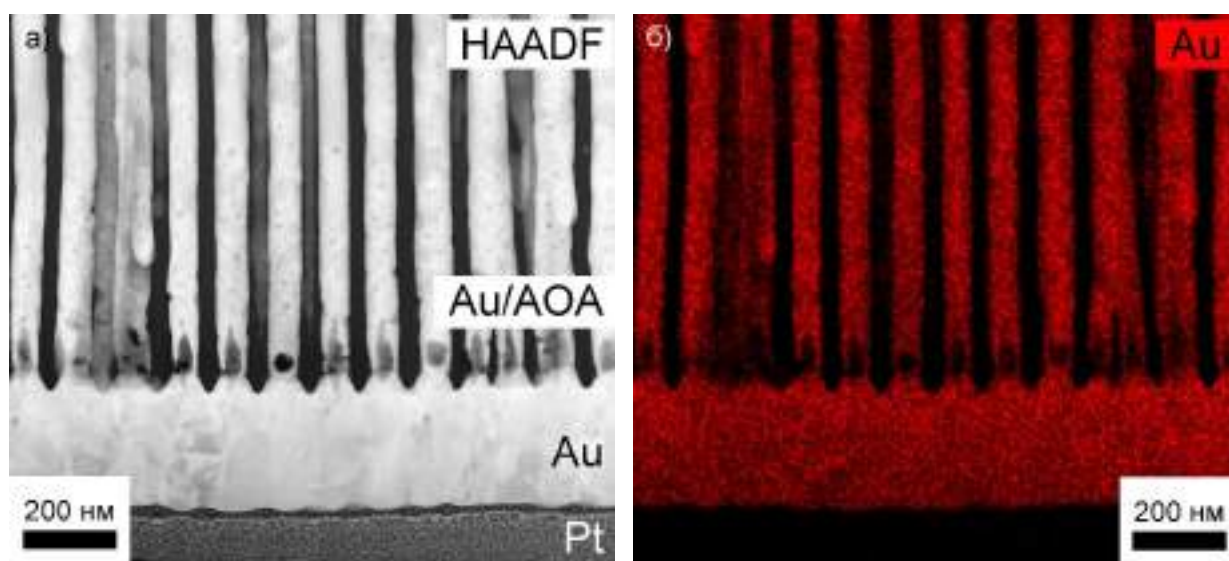


Рисунок 6.28. ПЭМ-изображение ламели, вырезанной из нанокompозита золото/АОА перпендикулярно поверхности темплата (а), и соответствующая карта распределения атомов золота, полученная с помощью метода локального рентгеноспектрального микроанализа (б).

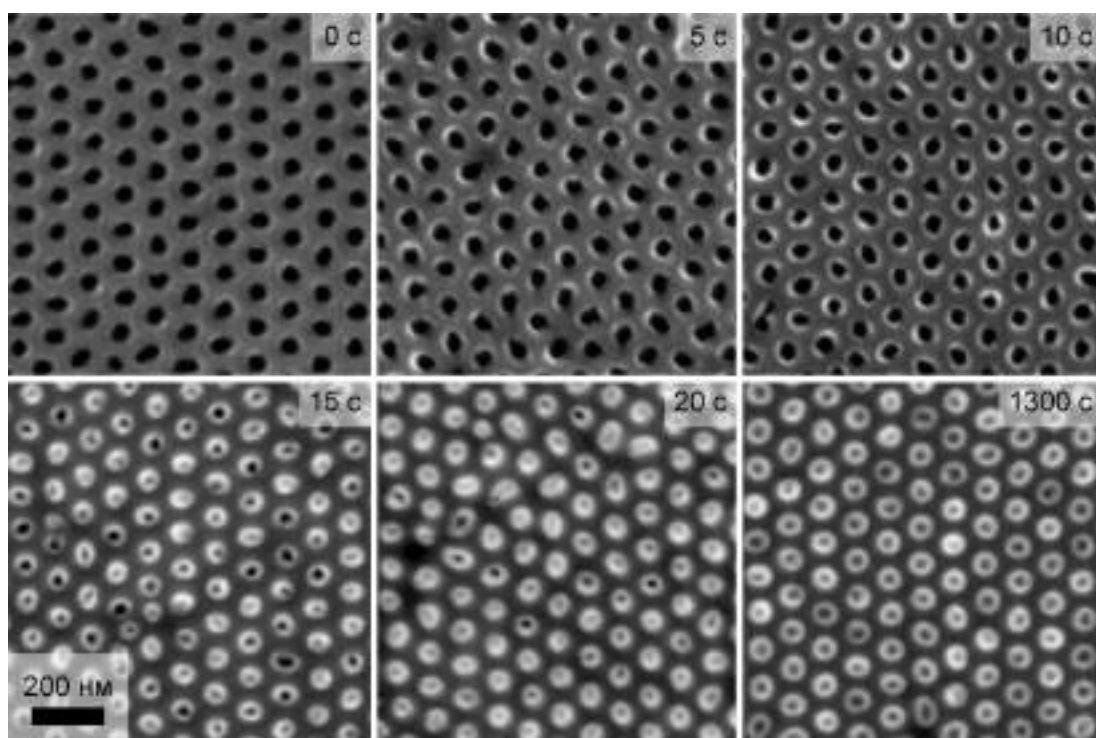


Рисунок 6.29. РЭМ-изображения нижней поверхности нанокompозитов Au/AOA после различного по длительности электроосаждения металла.

Золотой токосъёмник наносили на темплаты с помощью магнетронного напыления, что привело к запылению Au вглубь каналов на стенки пор. Поэтому электроосаждение металла начинается в виде нанотрубок. Из-за особенностей массопереноса в такой геометрии, электролит на дне каналов обедняется быстрее, рост металла в верхней части нанотрубки происходит быстрее, что хорошо согласуется с ПЭМ изображениями. С одной стороны, при этом происходит увеличение шероховатости электрода, а с другой – поверхность, на которой происходит активное осаждение золота, уменьшается. В определённый момент стенки нанотрубки срастаются, и величина площади поверхности выходит на стационарное значение. Чтобы оценить падение тока представим запылённый внутри поры токосъёмник в виде полого цилиндра с бесконечно тонкими электроактивными стенками с высотой, равной диаметру поры. Учитывая возможность осаждения на дно цилиндра, фактор шероховатости составляет 5, что хорошо соотносится с хроноамперограммой первого осаждения. В последующих осаждениях зарождение и рост металла происходит на торцах уже образовавшихся наностержней, площадь которых со временем практически не изменяется, поэтому значительного уменьшения тока не происходит. Таким образом, максимум тока может быть связан с немонотонным изменением площади поверхности.

#### 6.3.4. Кристаллическая структура золотых наностержней

Согласно ПЭМ-изображениям ламели, стенки нанотрубок срастаются на высоте 2 – 3 диаметра пор, то есть в области 20 – 25 с. Данные ПЭМ и кулонометрии подтверждаются РЭМ-изображениями нижней поверхности нанокомпозитов после стравливания токосъёмника: стенки большинства нанотрубок срастаются к 20-й секунде осаждения (рис. 6.29). Однако падение тока к этому моменту отнюдь не заканчивается. По-видимому, уменьшение шероховатости рабочего электрода, т.е. торцов наностержней, на интервале от 30 до 300 с связано с изменением их кристаллической структуры. На начальном этапе осадок наследует структуру запылённого в поры поликристаллического токосъёмника и осаждается в виде нанометровых разориентированных частиц (см. данные электронной дифракции на рис. 6.30а). С ростом наностержней некоторые направления роста отфильтровываются, и зёрна укрупняются, что хорошо видно на темнопольном ПЭМ-

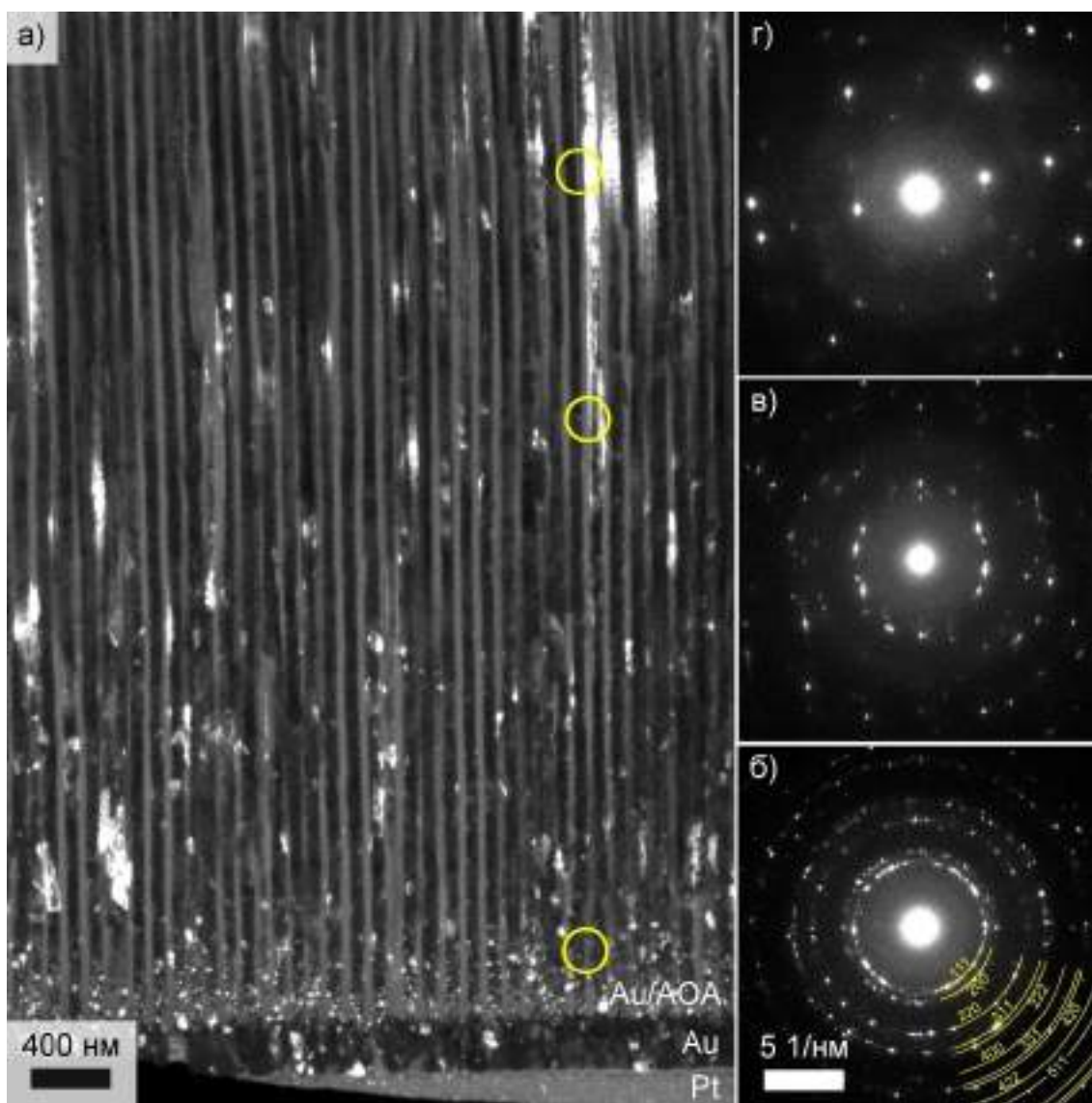


Рисунок 6.30. Темнопольное ПЭМ изображение ламели, вырезанной из нанокомпозита золото/ анодный оксид алюминия, (а) и картины электронной дифракции, полученные на различных участках ламели (б-г). Область ограничивали апертурой диаметром 180 нм.

изображении и картинах электронной дифракции, полученных с ограниченной области диаметром 180 нм (рис. 6.30б). На значительном удалении от поверхности темплата длина кристаллитов достигает нескольких сотен нанометров. Таким образом, в процессе формирования первых 500 нм наностержней происходит значительное изменение их кристаллической структуры, что может приводить к уменьшению шероховатости торцов. Отметим, что подобного одновременного изменения кристаллической структуры наностержней и их морфологии, на сколько нам известно, в литературе не описано.

На рентгенограммах, измеренных с нижней поверхности нанокompозита после удаления токосъёмника (рис. 6.31), не наблюдается признаков текстурирования. Положение рефлексов и их интенсивность соответствует карточке [4-784] порошковой базы ICDD PDF2, что свидетельствует о кристаллизации золота в гранецентрированной кубической решётке (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром ячейки 4,0786(3) Å. Уширение дифракционных пиков связано с малым размером кристаллитов, из которых состоят начальные участки наностержней. Размер области когерентного рассеяния (ОКР), оценённый по формуле Шеррера, составляет 30 нм, однако к этому значению стоит относиться весьма осторожно, так как, согласно данным ПЭМ, размер зёрен в наностержнях достаточно быстро изменяется, а также в направлении длинной оси наностержня может быть выше соответствующей величины в перпендикулярном направлении.

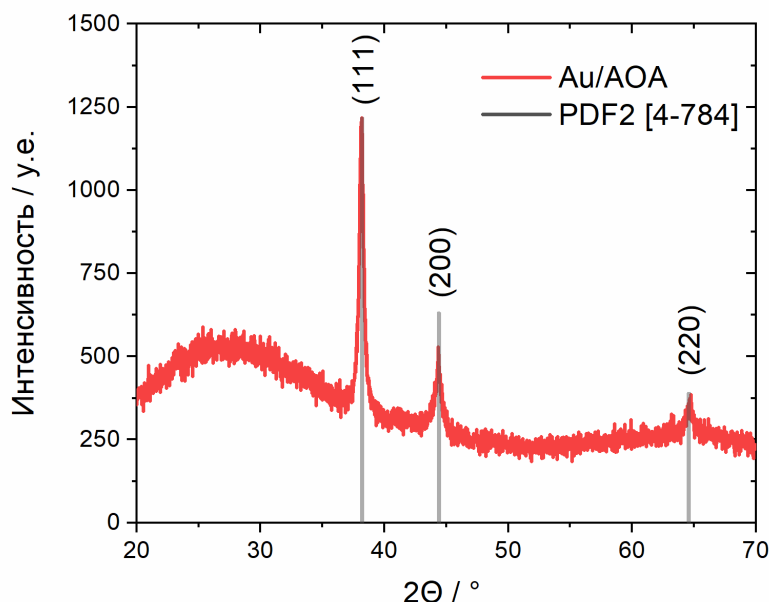


Рисунок 6.31. Дифрактограмма нижней поверхности нанокompозита Au/AOA, измеренная после удаления токосъёмника. Чёрные вертикальные линии соответствуют положению и интенсивности рефлексов (111), (200) и (220) в карточке для золота [4-784] порошковой базы ICDD PDF2.

## 6.4. Оптические и магнитооптические свойства упорядоченных массивов наностержней в матрице анодного оксида алюминия

### 6.4.1. Гиперболические метаматериалы и плазмонный резонанс

На рисунке 6.32 приведён частотно-угловой спектр пропускания  $p$ -поляризованного света (вектор  $\vec{E}$  осциллирует в плоскости падения) для массива золотых наностержней длиной 188 нм, сформированного в матрице анодного оксида алюминия после ионного травления барьерного слоя. Объёмная доля металла в нанокompозите составляла 8%. На спектре наблюдается два минимума, связанных с возбуждением плазмонного резонанса. Коротковолновая резонансная полоса соответствует коллективным колебаниям

электронов в направлении поперёк длинной оси наностержней. Её положение определяется химическим составом нанокompозита и практически не зависит от его структуры. Добротность поперечного резонанса не зависит от угла падения света и его поляризации. В области бóльших длин волн наблюдается продольный коллективный плазмонный резонанс. При нормальном угле падения света проекция вектора напряжённости электрического поля на длинную ось наностержней равна нулю, поэтому продольные плазмоны не возбуждаются. По этой же причине не наблюдается минимума пропускания в  $s$ -поляризованном свете (вектор  $\vec{E}$  перпендикулярен плоскости падения). При  $p$ -поляризованном свете с ростом угла падения проекция вектора напряжённости увеличивается и, как следствие, коэффициент пропускания уменьшается. Положение длинноволнового резонанса зависит от химического состава нанокompозита, объёмной доли металла и длины наностержней.

Положение полос плазмонного резонанса хорошо согласуется с теоретически рассчитанным частотно-угловым спектром мнимой части показателя преломления, пропорциональной коэффициенту поглощения (рис. 4.12б). Небольшое отклонение может быть связано с отличием диэлектрической проницаемости наноструктурированных объектов от объёмного значения [192]. Таким образом, полученные массивы золотых наностержней проявляют свойства гиперболического метаматериала, а резонансное поглощение света связано с особенностями в точках ENP и ENZ. В области  $\lambda > \lambda_{ENZ}$  свет

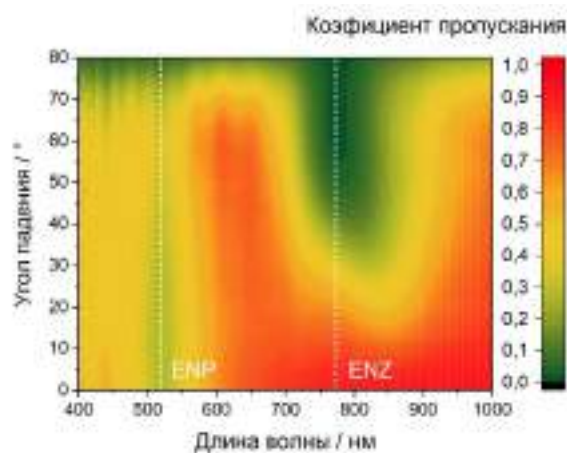


Рисунок 6.32. Спектр пропускания массива золотых наностержней длиной 188 нм в матрице анодного оксида алюминия, измеренный в  $p$ -поляризованном свете. Объёмная доля металла 8%.



подчиняется гиперболическому режиму дисперсии, а изочастотная поверхность принимает вид двуполостного гиперboloида.

#### 6.4.2. Аномальное двулучепреломление и магнитооптические свойства

При нормальном падении света на образец ( $\theta = 0^\circ$ ) показатели преломления  $s$ - (обыкновенной) и  $p$ -поляризованной (необыкновенной) волны совпадают (ур. 4.38, рис. 4.12), поэтому изменения угла поляризации падающего излучения с произвольной поляризацией не происходит (чёрная кривая на рис. 6.33) [193]. В случае наклонного падения свет разделяется на обыкновенную и необыкновенную волны, которые из-за разницы действительной части показателя преломления (рис. 4.12а) распространяются с различной скоростью. Как следствие, к моменту выхода из ГММ между ними накапливается разность фаз, что приводит к появлению эллиптичности. Кроме того, доминирующее поглощение необыкновенной волны (рис. 4.12б) вызывает поворот поляризации. В результате спектры изменения угла поворота главных осей поляризационного эллипса ( $\gamma$ ) демонстрируют сложное знакопеременное поведение в окрестности ENZ (красная и синяя кривые на рис. 6.33), а величина  $\gamma$  достигает десятков градусов.

Эффекты двулучепреломления не проявляются при облучении материала только  $p$ - или  $s$ -поляризованным светом. Но даже небольшое отклонение поляризации многократно увеличивается гиперболическим материалом. Ярким примером является усиление гиротропных эффектов при модификации ГММ ферромагнетиком. В ходе работы были получены и исследованы два типа гиперболических метаматериалов, модифицированных

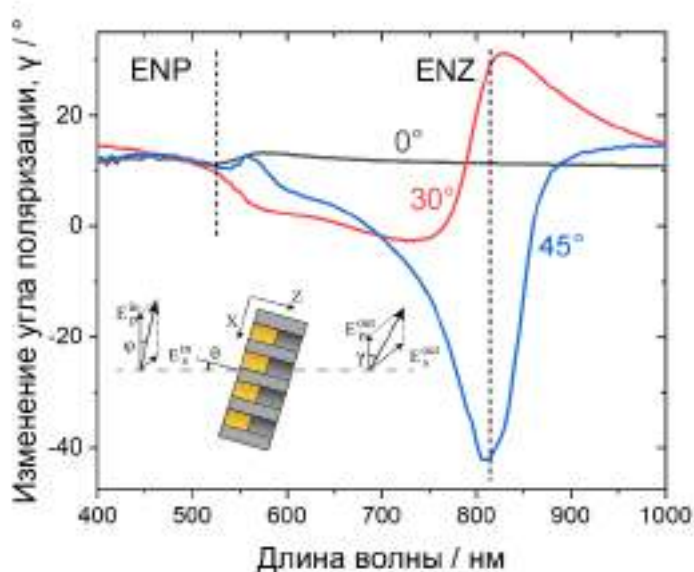


Рисунок 6.33. Спектры изменения угла поворота плоскости поляризации, измеренные с её помощью при углах падения света  $0^\circ$  (чёрная кривая),  $30^\circ$  (красная) и  $45^\circ$  (синяя). На врезке приведена схема измерения.

ферромагнетиком. Структуры первого типа (рис. 6.34а) представляют собой массив наностержней, на поверхность которого напылена тонкая ферромагнитная плёнка. Вторая геометрия – массив биметаллических наностержней, состоящих из Au и Ni сегментов (рис. 6.34б). Магнитооптические свойства измеряли в геометриях Фарадея и Фохта и анализировали в терминах магнитного контраста ( $\rho$ ):

$$\rho = \frac{T_+ - T_-}{T_+ + T_-} \quad (6.7)$$

где  $T_+$  и  $T_-$  – коэффициенты пропускания, измеренные при различном направлении внешнего магнитного поля.

Для получения структур первого типа использовали ГММ на основе темплата с частично заблокированными каналами (рис. 6.35) [192]. Объёмная доля металла в образце составляла 8%, длина наностержней –  $580 \pm 40$  нм. После растворения Cu токоусъёмника на поверхность нанокompозита напыляли тонкую Ni плёнку толщиной 15 нм. При облучении полученных структур в геометрии Фарадея со стороны ферромагнитной плёнки магнитный контраст проявляется в окрестностях как точки ENP, так и ENZ (рис. 6.36а). По-видимому, при возбуждении поперечного плазмонного резонанса происходит сильная локализация электромагнитного поля, которая увеличивает эффективность взаимодействия света с

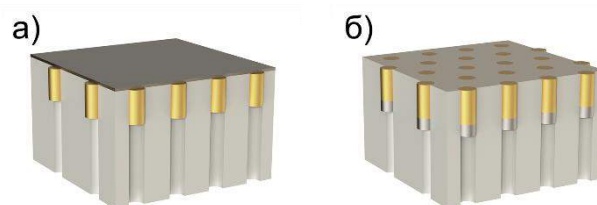


Рисунок 6.34. Схематические изображения морфологии гиперболических метаматериалов, модифицированных ферромагнетиком: (а) Ni плёнка на поверхности массива Au наностержней в матрице АОА и (б) массив биметаллических Au/Ni наностержней в матрице АОА.

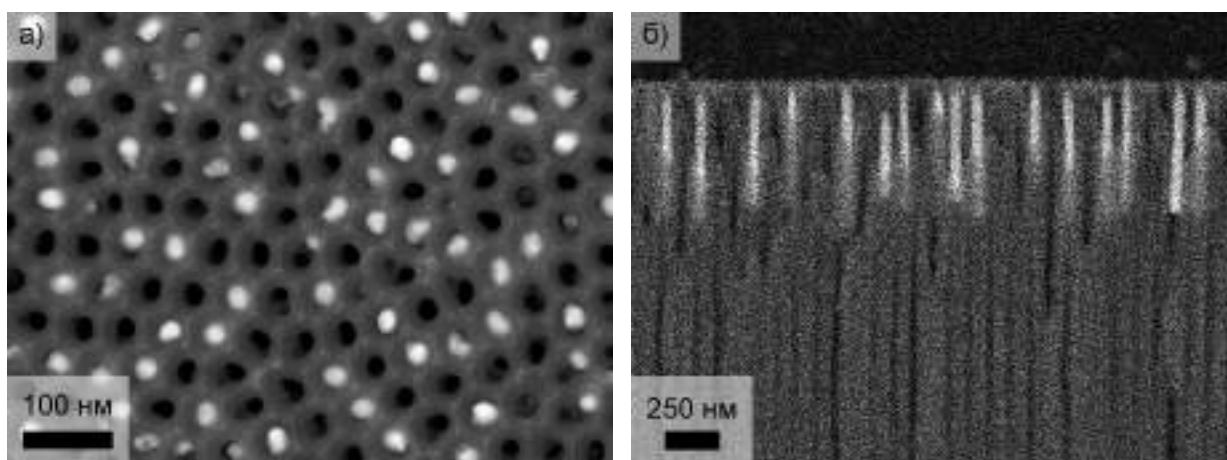


Рисунок 6.35. РЭМ-изображения нижней поверхности нанокompозита Au/АОА (а) и его бокового склола после напыления Ni слоя толщиной 15 нм (б). Для получения нанокompозита использовали темплат с частично заблокированными каналами. Длина наностержней  $580 \pm 40$  нм, объёмная доля металла 8%.

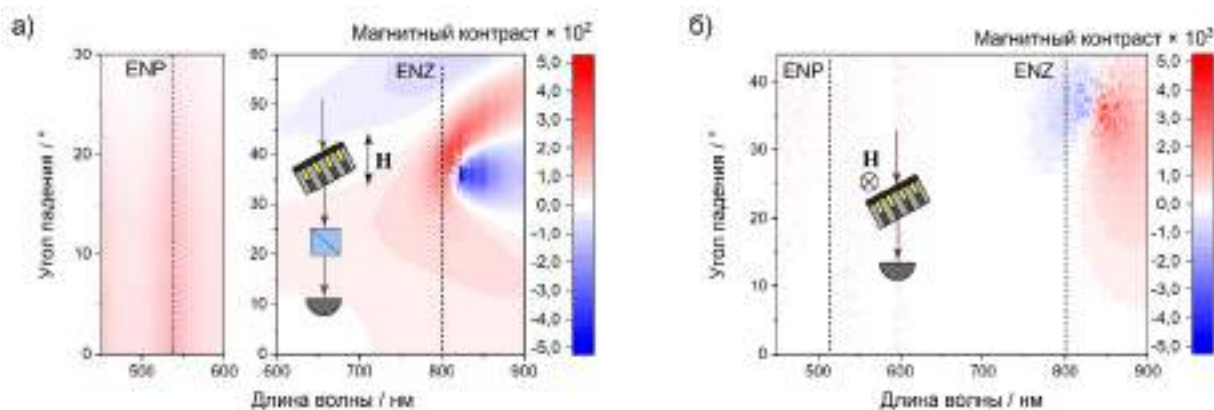


Рисунок 6.36. Экспериментальные частотно-угловые спектры магнитного контраста магнитных гиперболических метаматериалов, представляющих собой Ni плёнку на поверхности массива Au наностержней в матрице АОА с частично заблокированными каналами, измеренные в геометрии Фарадея (а) и Фохта (б). Длина наностержней –  $580 \pm 40$  нм, объёмная доля металла – 8%.

веществом. Максимум магнитного контраста в этой области наблюдается при нормальном падении света и составляет около 1,5%. В области длинноволнового резонанса наблюдается сложная знакопеременная картина, абсолютная величина  $\rho$  достигает величины  $\pm 5\%$  при угле падения  $35^\circ$ . В геометрии Фохта (рис. 6.36б) магнитооптические эффекты проявляются только в области ENZ, достигая максимума в  $\pm 0,5\%$  при угле падения  $35^\circ$ .

Массив биметаллических наностержней получали в матрице АОА, подготовленной с помощью ионного травления барьерного слоя (рис. 6.37а) [194, 195]. Слои Au и Ni осаждали последовательно из индивидуальных электролитов золочения и никелирования. Длина сегментов составляла  $188 \pm 8$  нм и  $70 \pm 3$  нм, соответственно, объёмная доля металла – 8%. Петли магнитного гистерезиса полученных наностержней приведены на рисунке 6.37б. Из-за высокой анизотропии формы коэрцитивная сила Ni сегментов выше при намагничивании вдоль длинной оси наностержней [4]. Поле насыщения составляет  $\sim 1,5$  кЭ.

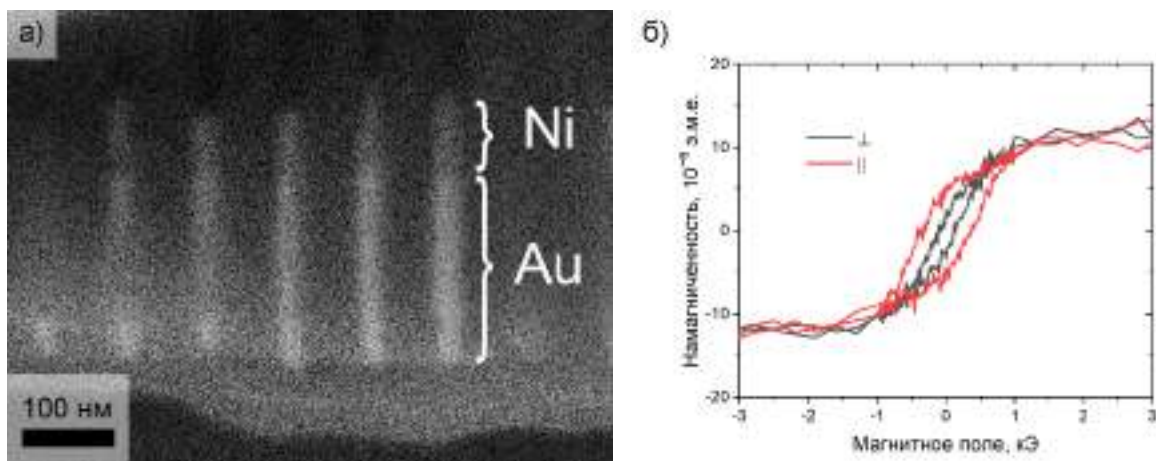


Рисунок 6.37. РЭМ-изображение бокового склоа (а) и кривая намагничивания (б) магнитного гиперболического метаматериала на основе массива биметаллических Au/Ni наностержней.

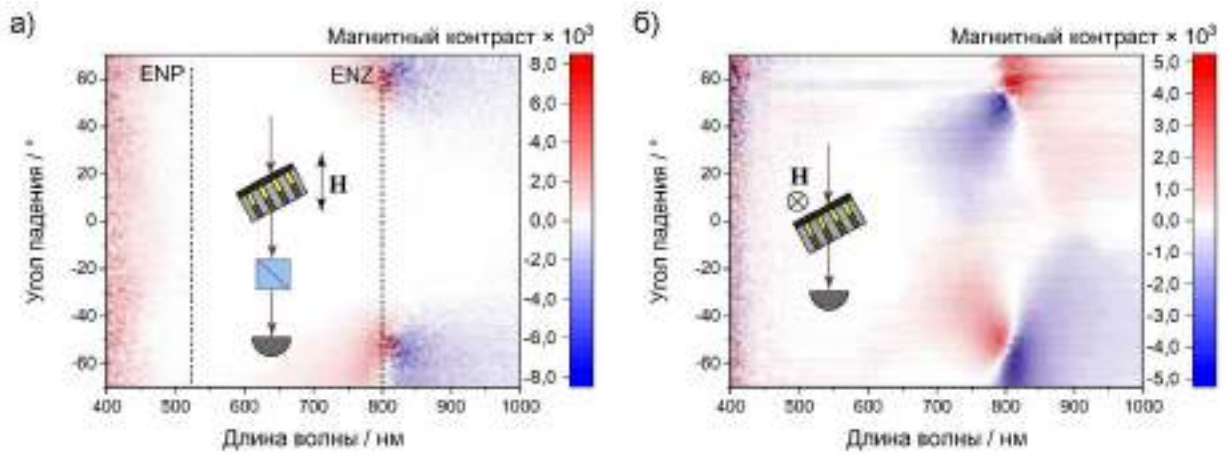


Рисунок 6.38. Экспериментальные частотно-угловые спектры магнитного контраста магнитных гиперболических метаматериалов, представляющих массив биметаллических Au/Ni наностержней в матрице АОА после ионного травления барьерного слоя, измеренные в геометрии Фарадея (а) и Войта (б). Длина Au сегмента  $188 \pm 8$  нм, Ni –  $70 \pm 3$  нм, объёмная доля металла – 8%.

Магнитные ГММ второго типа демонстрируют схожую с первым типом картину магнитного контраста (рис. 6.38). Максимальные значения  $\rho$  в геометрии как Фарадея, так и Фохта достигаются в области ENZ при углах падения  $50 - 55^\circ$  и составляют 0,6% и 0,25%, соответственно.

В силу различной геометрии магнитные ГММ первого и второго типов проявляют различные магнетооптические свойства. Однако можно выделить общие для обеих структур принципы возникновения магнитного контраста [196, 197]. В геометрии Фарадея между образцом и детектором помещали анализатор, ориентированный под углом  $45^\circ$  относительно плоскости падения  $p$ -поляризованного света. В этом случае, в соответствии с законом Малюса, магнитный контраст пропорционален углу поворота поляризации ( $\gamma$ ):

$$\rho \approx \frac{\cos^2(45^\circ - \gamma) - \cos^2(45^\circ + \gamma)}{\cos^2(45^\circ - \gamma) + \cos^2(45^\circ + \gamma)} = \sin 2\gamma \approx 2\gamma. \quad (6.8)$$

Магнитные гиперболические метаматериалы (рис. 6.34) можно представить как двухслойную структуру. Двухслойные свойства первого, ферромагнитного слоя (Ni плёнки или Ni сегментов) пренебрежимо малы, однако за счёт гиротропных эффектов происходит незначительный поворот плоскости поляризации. Далее свет попадает на слой ГММ, который из-за колоссальной разницы между действительными и мнимыми частями показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн (рис. 3.12) многократно увеличивает угол поворота поляризационного эллипса. Действительно, фарадеевский угол вращения поляризации для никелевой плёнки на поверхности пустого темплата составляет менее  $0,1^\circ$ , а на поверхности ГММ – практически на два порядка величины больше (рис. 6.39) [193]. Чем ближе длина волны света к точке ENZ, тем выше разность  $n'_e - n'_o$  и  $n''_e -$

$n''_o$ , вследствие чего значение  $\gamma$  увеличивается, и растёт магнитный контраст. Непосредственно в точке ENZ разность действительных частей показателя преломления меняет знак, ГММ начинает закручивать плоскость поляризации света в другую сторону, и положительные значения  $\rho$  изменяются на отрицательные.

В геометрии Фохта измеряли полную интенсивность прошедшего через ГММ света, поэтому магнитооптические свойства не связаны с эффектами двулучепреломления. В этом случае магнитный контраст обусловлен

смещением положения точки ENZ: под действием внешнего магнитного поля происходит изменение показателя преломления ферромагнитного слоя, и, как следствие, положения продольного плазмонного резонанса. Отметим, что магнито-индуцированное изменение показателя преломления Ni оказывает своё влияние и в геометрии Фарадея, однако выделить его вклад не представляется возможным.

Таким образом, модификация ГММ ферромагнетиком позволяет тонко настраивать оптические свойства материала непосредственно в процессе использования с помощью внешнего магнитного поля. Благодаря аномальному двулучепреломлению метаматериалы на основе массивов биметаллических наностержней можно использовать в качестве сверхтонких магнитоуправляемых конвертеров поляризации света.

#### 6.4.3. Оптические свойства градиентных массивов наностержней

Модификация метаматериала ферромагнетиком – эффективный инструмент тонкой настройки оптических свойств с помощью внешнего магнитного поля. Для более грубой с точки зрения доступного диапазона настройки в рамках работы было предложено использовать массив наностержней переменной длины, в котором положение точки ENZ определяется координатой вдоль направления градиента.

Для получения градиентного массива наностержней темплат с напылённым слоем золота помещали на токосъёмник, разделённый на две несоприкасающиеся медные контактные площадки. К одной из них прикладывали постоянный потенциал  $-1,1$  В, а

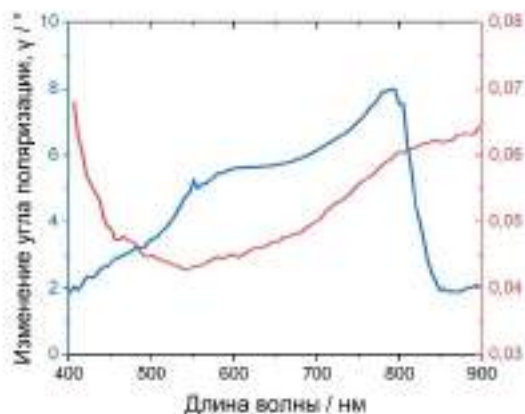


Рисунок 6.39. Зависимости угла поворота осей главного поляризационного эллипса от длины волны, измеренные для Ni плёнки толщиной 15 нм, напылённой на поверхность гиперболического метаматериала на основе золотых наностержней (синяя кривая) и пустого темплата (красная).

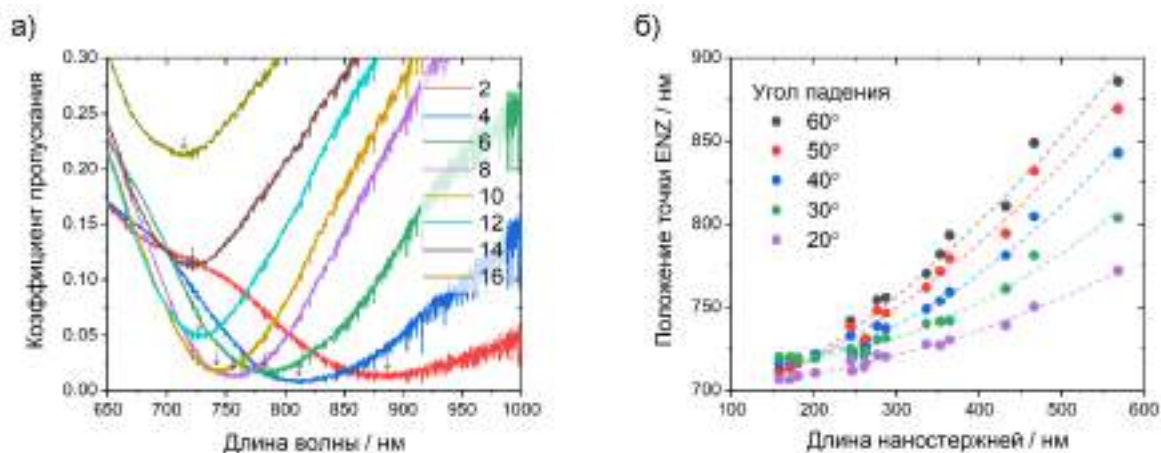


Рисунок 6.40. (а) Спектры пропускания градиентного метаматериала с объёмной долей металла  $8,5 \pm 1,0\%$ , измеренные при угле падения света  $60^\circ$  в различных точках образца вдоль градиента длины наностержней. Стрелками указано положение точки ENZ. (б) Зависимость положения точки ENZ от длины наностержней.

между площадками создавали дополнительную разность потенциалов  $\Delta E = 200$  мВ. Спектры пропускания градиентного метаматериала, измеренные в различных точках в направлении градиента длины наностержней при угле падения  $60^\circ$ , приведены на рисунке 6.40а. Положение ENZ в данном образце изменяется в диапазоне шириной более 150 нм.

В качественном соответствии с теоретической моделью, большие значения ENZ соответствуют более длинным наностержням, а увеличение длины наностержней приводит к уменьшению коэффициента пропускания. В то же время в количественном отношении модель эффективной среды достаточно плохо описывает экспериментальные данные особенно при больших углах падения, что связано с близостью расстояния между наностержнями к длинам волн оптического диапазона. В частности, согласно численному решению уравнений Максвелла-Гарнета положение точки ENZ не зависит от угла падения света. Однако в эксперименте минимум пропускания значительно смещается в длинноволновую область (рис. 6.40б). Особенно сильный красный сдвиг наблюдается для длинных наностержней.

Таким образом, в рамках работы разработана эффективная методика получения ГММ на основе массивов металлических наностержней Au и предложены два способа её модификации для создания ГММ, функциональными свойствами которых можно управлять непосредственно в процессе использования. При этом, если модификация ГММ ферромагнетиком позволяет реализовать тонкую настройку оптических свойств, то при использовании градиентного ГММ положение точки ENZ можно варьировать в широком диапазоне длин волн.

## 7. Выводы

1. Эволюция барьерного слоя в процессе формирования пористых плёнок анодного оксида алюминия изучена *in situ* с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. В ходе анодирования на дне пор присутствует барьерный слой, морфология которого не изменяется после снятия анодной поляризации. Толщина барьерного слоя ( $h$ ) в условиях кинетического режима анодирования в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  линейно возрастает с напряжением ( $U$ ) согласно уравнению  $h = 1,03(2) \text{ нм} \cdot \text{В}^{-1} \cdot U + 2,2(3) \text{ нм}$ .
2. На первой стадии анодирования алюминия при постоянном напряжении в режиме кинетического контроля на графиках зависимости ёмкости барьерного слоя и плотности тока от времени наблюдается локальный максимум, обусловленный экстремумом площади электроактивной поверхности алюминия, возникающим в ходе перестройки пористой структуры.
3. Увеличение температуры электролита приводит к смещению нижней и верхней границ смешанного режима анодирования алюминия в область меньших напряжений, что связано с высокой разницей энергий активации диффузии ( $0,19 \pm 0,02$  эВ при 120 В в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) и (электро)химических процессов на дне пор ( $0,49 \pm 0,01$  эВ при 40 В). Кинетический режим анодирования Al в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 40 В и 0 °С с ростом температуры электролита и толщины пористого слоя изменяется на смешанный, в результате чего уменьшается степень упорядочения пористой структуры. При увеличении температуры от 0 до 40 °С доля пор в гексагональном окружении на нижней поверхности плёнок толщиной 50 мкм уменьшается от  $(79 \pm 3)\%$  до  $(58 \pm 1)\%$ .
4. Увеличение температуры электролита от 0 до 20 °С в процессе анодирования алюминия в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 120 В приводит к росту доли диффузионного тока и уменьшению доли пор в гексагональном окружении от  $(69 \pm 1)\%$  до  $(59 \pm 1)\%$ . Таким образом, диффузионный режим анодирования является недостаточным условием упорядочения пористой структуры плёнок анодного оксида алюминия.
5. Увеличение напряжения анодирования в процессе формирования пористой плёнки анодного оксида алюминия позволяет контролируемо изменять долю тупиковых каналов и, следовательно, управлять степенью заполнения темплата металлом. На основе данного подхода впервые получены металл-оксидные нанокompозиты, в которых объемная доля металла меньше пористости темплата.
6. Травление барьерного слоя пористых плёнок анодного оксида алюминия в вакууме параллельным пучком ионов, направленным под углом к образцу, позволяет получать темплаты с минимально возможной пористостью. В нижней части темплата толщиной

50 мкм, полученного методом двухстадийного анодирования алюминия в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , величина пористости после ионного травления барьерного слоя составляет 8%. Из-за частичного переосаждения оксида на стенки каналов устья пор заужены, а значение кажущейся пористости оказывается меньше пористости в объёме оксидной плёнки практически в два раза.

7. Из-за осаждения материала токосъёмника на стенках пор анодного оксида алюминия металл при темплатном электроосаждении начинает расти в виде нанотрубок, высота которых к моменту срастания стенок составляет 2 – 3 диаметра пор. Хроноамперограммы темплатного электроосаждения Au имеют характерный максимум тока на временах 15 – 30 с. Увеличение площади электроактивной поверхности электрода на начальном этапе роста наноструктур приводит к росту тока электроосаждения, а дальнейшее срастание стенок нанотрубок приводит к уменьшению шероховатости электрода и падению тока.
8. При темплатном потенциостатическом электроосаждении золота из цианидного комплекса в цитратном буфере вблизи нижней границы кинетического режима происходит изменение кристалличности наноструктур и шероховатости электрода по мере роста длины наностержней. У основания наноструктур размер кристаллитов существенно меньше диаметра пор, в то время как с ростом длины он возрастает до сотен нанометров.
9. Полученные нанокомпозиты Au/AOA с высокой однородностью наностержней по длине проявляют свойства гиперболических метаматериалов. Модификация нанокомпозитов ферромагнетиком – напыление тонкой ферромагнитной плёнки или формирование бисегментных наностержней с дополнительным ферромагнитным сегментом – позволяет управлять положением точки нулевого значения диэлектрической проницаемости с помощью внешнего магнитного поля.
10. Впервые получены образцы градиентного гиперболического метаматериала с возможностью настройки оптических свойств непосредственно в процессе использования материала. Приложение в процессе электроосаждения к токосъёмнику латеральной разности потенциала величиной 200 мВ позволяет создавать массив золотых наностержней, длина которых изменяется от 160 до 570 нм в пределах одного образца, а положение точки нулевого значения диэлектрической проницаемости сдвигается от 712 до 886 нм при угле падения света  $60^\circ$ .



## 8. Список литературы

1. Smith D.R., Pendry J.B., Wiltshire M.C.K. Metamaterials and Negative Refractive Index // *Science*, 2004, Vol. 305, P. 788-792, doi: 10.1126/science.1096796.
2. Huo P., Zhang S., Liang Y., Lu Y., Xu T. Hyperbolic Metamaterials and Metasurfaces: Fundamentals and Applications // *Advanced Optical Materials*, 2019, Vol. 7, 1801616, doi: 10.1002/adom.201801616.
3. Shekhar P., Atkinson J., Jacob Z. Hyperbolic metamaterials: fundamentals and applications // *Nano Convergence*, 2014, Vol. 1, 14, doi: 10.1186/s40580-014-0014-6.
4. Sun L., Hao Y., Chien C.L., Searson P.C. Tuning the properties of magnetic nanowires // *IBM Journal of Research and Development*, 2005, Vol. 49, P. 79-102, doi: 10.1147/rd.491.0079.
5. Lai M., Riley D.J. Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, Vol. 323, P. 203-212, doi: 10.1016/j.jcis.2008.04.054.
6. Давыдов А.Д., Волгин В.М. Темплатное электроосаждение металлов (Обзор) // *Электрохимия*, 2016, Т. 52, С. 905-933, doi: 10.7868/s0424857016090024.
7. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martin-Gonzalez M. Revisiting anodic alumina templates: from fabrication to applications // *Nanoscale*, 2021, Vol. 13, P. 2227-2265, doi: 10.1039/d0nr07582e.
8. Shelby R.A., Smith D.R., Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction // *Science*, 2001, Vol. 292, P. 77-79, doi: 10.1126/science.1058847.
9. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C., Nemat-Nasser S.C., Schultz S. Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity // *Physical Review Letters*, 2000, Vol. 84, P. 4184-4187, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.4184.
10. Веселаго В.Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями  $\epsilon$  и  $\mu$  // *Успехи физических наук*, 1967, Т. 92, С. 517-526, doi: 10.3367/UFNr.0092.196707d.0517.
11. Zhang X., Liu Z.W. Superlenses to overcome the diffraction limit // *Nature Materials*, 2008, Vol. 7, P. 435-441, doi: 10.1038/nmat2141.
12. Grbic A., Eleftheriades G.V. Overcoming the diffraction limit with a planar left-handed transmission-line lens // *Physical Review Letters*, 2004, Vol. 92, 117403. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.117403.
13. Shalaev V.M. Optical negative-index metamaterials // *Nature Photonics*, 2007, Vol. 1, P. 41-48, doi: 10.1038/nphoton.2006.49.
14. Poddubny A., Iorsh I., Belov P., Kivshar Y. Hyperbolic metamaterials // *Nature Photonics*, 2013, Vol. 7, P. 948-957, doi: 10.1038/nphoton.2013.243.
15. Kabashin A.V., Evans P., Pastkovsky S., Hendren W., Wurtz G.A., Atkinson R., Pollard R., Podolskiy V.A., Zayats A.V. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing // *Nature Materials*, 2009, Vol. 8, P. 867-871, doi: 10.1038/nmat2546.
16. Evans P.R., Hendren W.R., Atkinson R., Pollard R.J. Optical transmission measurements of silver, silver-gold alloy and silver-gold segmented nanorods in thin film alumina // *Nanotechnology*, 2008, Vol. 19, 465708, doi: 10.1088/0957-4484/19/46/465708.
17. Evans P., Hendren W.R., Atkinson R., Wurtz G.A., Dickson W., Zayats A.V., Pollard R.J. Growth and properties of gold and nickel nanorods in thin film alumina // *Nanotechnology*, 2006, Vol. 17, P. 5746-5753, doi: 10.1088/0957-4484/17/23/006.
18. Huo P., Liang Y., Zhang S., Lu Y., Xu T. Angular Optical Transparency Induced by Photonic Topological Transitions in Metamaterials // *Laser & Photonics Reviews*, 2018, Vol. 12, 1700309, doi: 10.1002/lpor.201700309.
19. Taubner T., Korobkin D., Urzhumov Y., Shvets G., Hillenbrand R. Near-Field Microscopy Through a SiC Superlens // *Science*, 2006, Vol. 313, P. 1595-1595, doi: 10.1126/science.1131025.
20. Lu D.L., Liu Z.W. Hyperlenses and metalenses for far-field super-resolution imaging // *Nature Communications*, 2012, Vol. 3, 1205, doi: 10.1038/ncomms2176.

21. Sun J., Xu T., Litchinitser N.M. Experimental Demonstration of Demagnifying Hyperlens // *Nano Letters*, 2016, Vol. 16, P. 7905-7909, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04175.
22. Yao J., Liu Z.W., Liu Y.M., Wang Y., Sun C., Bartal G., Stacy A.M., Zhang X. Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires // *Science*, 2008, Vol. 321, P. 930-930, doi: 10.1126/science.1157566.
23. Hoffman A.J., Alekseyev L., Howard S.S., Franz K.J., Wasserman D., Podolskiy V.A., Narimanov E.E., Sivco D.L., Gmachl C. Negative refraction in semiconductor metamaterials // *Nature Materials*, 2007, Vol. 6, P. 946-950, doi: 10.1038/nmat2033.
24. Lezec H.J., Dionne J.A., Atwater H.A. Negative refraction at visible frequencies // *Science*, 2007, Vol. 316, P. 430-432, doi: 10.1126/science.1139266.
25. Nasir M.E., Dickson W., Wurtz G.A., Wardley W.P., Zayats A.V. Hydrogen Detected by the Naked Eye: Optical Hydrogen Gas Sensors Based on Core/Shell Plasmonic Nanorod Metamaterials // *Advanced Materials*, 2014, Vol. 26, P. 3532-3537, doi: 10.1002/adma.201305958.
26. Gao J., Wu X., Li Q., Du S., Huang F., Liang L., Zhang H., Zhuge F., Cao H., Song Y. Template-Free Growth of Well-Ordered Silver Nano Forest/Ceramic Metamaterial Films with Tunable Optical Responses // *Advanced Materials*, 2017, Vol. 29, 1605324, doi: 10.1002/adma.201605324.
27. Wang X., Choi J., Liu J., Malis O., Li X., Bermel P., Zhang X., Wang H. 3D Hybrid Trilayer Heterostructure: Tunable Au Nanorods and Optical Properties // *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, Vol. 12, P. 45015-45022, doi: 10.1021/acsami.0c14937.
28. Li L., Sun L., Gomez-Diaz J.S., Hogan N.L., Lu P., Khatkhatay F., Zhang W., Jian J., Huang J., Su Q., Fan M., Jacob C., Li J., Zhang X., Jia Q., Sheldon M., Alù A., Li X., Wang H. Self-Assembled Epitaxial Au–Oxide Vertically Aligned Nanocomposites for Nanoscale Metamaterials // *Nano Letters*, 2016, Vol. 16, P. 3936-3943, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01575.
29. Hendren W.R., Murphy A., Evans P., O'Connor D., Wurtz G.A., Zayats A.V., Atkinson R., Pollard R.J. Fabrication and optical properties of gold nanotube arrays // *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2008, Vol. 20, 362203, doi: 10.1088/0953-8984/20/36/362203.
30. Fan B., Nasir M.E., Nicholls L.H., Zayats A.V., Podolskiy V.A. Magneto-Optical Metamaterials: Nonreciprocal Transmission and Faraday Effect Enhancement // *Advanced Optical Materials*, 2019, Vol. 7, 1801420, doi: 10.1002/adom.201801420.
31. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V., Lebedev A.G., Eliseev A.A. Comparative Study of Structure and Permeability of Porous Oxide Films on Aluminum Obtained by Single- and Two-Step Anodization // *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, Vol. 5, P. 7819-7824, doi: 10.1021/am401585q.
32. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*, 1995, Vol. 268, P. 1466-1468, doi: 10.1126/science.268.5216.1466.
33. Lee W., Park S.J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures // *Chemical Reviews*, 2014, Vol. 114, P. 7487-7556, doi: 10.1021/cr500002z.
34. Liu S., Tian J., Zhang W. Fabrication and application of nanoporous anodic aluminum oxide: a review // *Nanotechnology*, 2021, Vol. 32, 222001, doi: 10.1088/1361-6528/abe25f.
35. Masuda H., Takenaka K., Ishii T., Nishio K. Long-range-ordered anodic porous alumina with less-than-30 nm hole interval // *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 2006, Vol. 45, P. L1165-L1167, doi: 10.1143/jjap.45.l1165.
36. Takenaga A., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R.O. Exploration for the Self-ordering of Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Etidronic Acid // *Electrochimica Acta*, 2016, Vol. 211, P. 515-523, doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.071.

37. Akiya S., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R.O. Nanostructural characterization of large-scale porous alumina fabricated via anodizing in arsenic acid solution // *Applied Surface Science*, 2017, Vol. 403, P. 652-661, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.243.
38. Chen X., Yu D., Cao L., Zhu X., Song Y., Huang H., Lu L., Chen X. Fabrication of ordered porous anodic alumina with ultra-large interpore distances using ultrahigh voltages // *Materials Research Bulletin*, 2014, Vol. 57, P. 116-120, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.05.037.
39. O'Sullivan J.P., Wood G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // *Proc.Roy.Soc.Lond.A.*, 1970, Vol. 317, P. 511-543, doi: 10.1098/rspa.1970.0129.
40. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. Role of electrode reaction kinetics in self-ordering of porous anodic alumina // *Electrochimica Acta*, 2017, Vol. 241, P. 362-369, doi: 10.1016/j.electacta.2017.04.140.
41. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. Aluminium anodizing in selenic acid: Electrochemical behaviour, porous structure, and ordering regimes // *Electrochimica Acta*, 2019, Vol., P. 13-19, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.098.
42. Patermarakis G., Lenas P., Karavassilis C., Papayiannis G. Kinetics of growth of porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Al metal // *Electrochimica Acta*, 1991, Vol. 36, P. 709-725, doi: 10.1016/0013-4686(91)85162-Z.
43. Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gosele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule // *Nano Letters*, 2002, Vol. 2, P. 677-680, doi: 10.1021/nl025537k.
44. Nishinaga O., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R.O. Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing // *Scientific Reports*, 2013, Vol. 3, 2748, doi: 10.1038/srep02748.
45. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nat.Mater.*, 2006, Vol. 5, P. 741-747, doi: 10.1038/nmat1717.
46. Shingubara S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates // *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, Vol. 5, P. 17-30, doi: 10.1023/A:1024479827507.
47. Vega V., García J., Montero-Moreno J.M., Hernando B., Bachmann J., Prida V.M., Nielsch K. Unveiling the Hard Anodization Regime of Aluminum: Insight into Nanopores Self-Organization and Growth Mechanism // *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, Vol. 7, P. 28682-28692, doi: 10.1021/acsami.5b10712.
48. Kashi M.A., Ramazani A. The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina // *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2005, Vol. 38, P. 2396-2399, doi: 10.1088/0022-3727/38/14/015.
49. Sellarajan B., Sharma M., Ghosh S.K., Nagaraja H.S., Barshilia H.C., Chowdhury P. Effect of electrolyte temperature on the formation of highly ordered nanoporous alumina template // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, Vol. 224, P. 262-270, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.12.045.
50. Stepniowski W.J., Nowak-Stepniowska A., Presz A., Czujko T., Varin R.A. The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores // *Materials Characterization*, 2014, Vol. 91, P. 1-9, doi: 10.1016/j.matchar.2014.01.030.
51. Hwang S.K., Jeong S.H., Hwang H.Y., Lee O.J., Lee K.H. Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide // *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2002, Vol. 19, P. 467-473, doi: 10.1007/bf02697158.
52. Sulka G.D., Stepniowski W.J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures // *Electrochimica Acta*, 2009, Vol. 54, P. 3683-3691, doi: 10.1016/j.electacta.2009.01.046.
53. Stepniowski W.J., Bojar Z. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural

- features // *Surface & Coatings Technology*, 2011, Vol. 206, P. 265-272, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.020.
54. Zaraska L., Stepniowski W.J., Ciepiela E., Sulka G.D. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid // *Thin Solid Films*, 2013, Vol. 534, P. 155-161, doi: 10.1016/j.tsf.2013.02.056.
  55. Kashi M.A., Ramazani A., Raoufi M., Karimzadeh A. Self-ordering of anodic nanoporous alumina fabricated by accelerated mild anodization method // *Thin Solid Films*, 2010, Vol. 518, P. 6767-6772, doi: 10.1016/j.tsf.2010.06.020.
  56. Mirzoev R.A., Davydov A.D., Zarubenko E.S., Vystupov S.I., Panteleev E.S. Analytical 3D migration model of steady-state metal anodizing: the velocity fields and trajectories of inert tracers, metal and oxygen ions // *Electrochimica Acta*, 2016, Vol. 218, P. 74-83, doi: 10.1016/j.electacta.2016.09.115.
  57. Le Coz F., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Materials Characterization*, 2010, Vol. 61, P. 283-288, doi: 10.1016/j.matchar.2009.12.008.
  58. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium // *Electrochimica Acta*, 2006, Vol. 52, P. 681-687, doi: 10.1016/j.electacta.2006.05.054.
  59. Garcia-Vergara S.J., Habazaki H., Skeldon P., Thompson G.E. Formation of porous anodic alumina at high current efficiency // *Nanotechnology*, 2007, Vol. 18, 415605, doi: 10.1088/0957-4484/18/41/415605.
  60. Houser J.E., Hebert K. Model for the Steady-State Growth of Porous Anodic Alumina Films // *ECS Transactions*, 2007, Vol. 3, P. 375-385, doi: 10.1149/1.2789243.
  61. Mirzoev R.A., Davydov A.D., Vystupov S.I., Zarubenko E.S., Kabanova T.B., Popkovich A.V. Analytical 3D migration model of steady-state metal anodizing: the velocity fields and trajectories of migrating tracers // *Electrochimica Acta*, 2017, Vol. 243, P. 270-281, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.025.
  62. Garcia-Vergara S.J., Le Clere D., Hashimoto T., Habazaki H., Skeldon R., Thompson G.E. Optimized observation of tungsten tracers for investigation of formation of porous anodic alumina // *Electrochimica Acta*, 2009, Vol. 54, P. 6403-6411, doi: 10.1016/j.electacta.2009.06.018.
  63. Thompson G.E., Wood G.C. Porous anodic film formation on aluminium // *Nature*, 1981, Vol. 290, P. 230-232, doi: 10.1038/290230a0.
  64. Pashchanka M., Schneider J.J. Origin of self-organisation in porous anodic alumina films derived from analogy with Rayleigh-Benard convection cells // *Journal of Materials Chemistry*, 2011, Vol. 21, P. 18761-18767, doi: 10.1039/C1JM13898G.
  65. Pashchanka M., Schneider J.J. Evidence for electrohydrodynamic convection as a source of spontaneous self-ordering in porous anodic alumina films // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, Vol. 18, P. 6946-6953, doi: 10.1039/c5cp07436c.
  66. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Садыков А.И., Сучкова Т.А., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б., Напольский К.С. Эффективность формирования пористых оксидных пленок при анодном окислении алюминия // *Электрохимия*, 2018, Vol. 54, P. 999-1009, doi: 10.1134/s0424857018130194.
  67. Hebert K.R., Albu S.P., Paramasivam I., Schmuki P. Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films // *Nature Materials*, 2012, Vol. 11, P. 162-166, doi: 10.1038/nmat3185.
  68. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // *Applied Physics Letters*, 1998, Vol. 72, P. 1173-1175, doi:
  69. Liao J., Ling Z., Li Y., Hu X. The Role of Stress in the Self-Organized Growth of Porous Anodic Alumina // *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, Vol. 8, P. 8017-8023, doi: 10.1021/acsami.6b00703.

70. Vrublevsky I., Parkoun V., Sokol V., Schreckenbach J., Marx G. The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime // *Applied Surface Science*, 2004, Vol. 222, P. 215-225, doi: 10.1016/j.apsusc.2003.08.014.
71. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Byelov D.V., Petukhov A.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum // *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, Vol. 115, P. 23726-23731, doi: 10.1021/jp207753v.
72. Roslyakov I.V., Koshkodaev D.S., Eliseev A.A., Hermida-Merino D., Ivanov V.K., Petukhov A.V., Napolskii K.S. Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals // *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, Vol. 121, P. 27511-27520, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09998.
73. Masuda H., Satoh M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask // *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 1996, Vol. 35, P. L126-L129, doi: 10.1143/JJAP.35.L126.
74. Han H., Park S.J., Jang J.S., Ryu H., Kim K.J., Baik S., Lee W. In Situ Determination of the Pore Opening Point during Wet-Chemical Etching of the Barrier Layer of Porous Anodic Aluminum Oxide: Nonuniform Impurity Distribution in Anodic Oxide // *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, Vol. 5, P. 3441-3448, doi: 10.1021/am400520d.
75. Патент US1190886A, Electrolytic condenser or electrolytic valve, Giles G., 1916.
76. Патент GB223994A, Improved Process of Protecting Surfaces of Aluminium or Aluminium Alloys, Bengough G.D., Stuart J.M., 1923.
77. Патент GB223995A A Process of Producing a Coloured Surface on Aluminium or Aluminium Alloys, Bengough G.D., Stuart J.M., 1923.
78. Ofoegbu S.U., Fernandes F.A.O., Pereira A.B. The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance // *Coatings*, 2020, Vol. 10, 226, doi: 10.3390/coatings10030226.
79. Riva J.S., Juarez A.V., Urreta S.E., Yudi L.M. Catalytic properties of Fe-Pd ferromagnetic nanowires at liquid/liquid interfaces // *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 298, P. 379-388, doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.069.
80. Loimer T., Setnickova K., Uchytel P. Consideration of the Joule-Thomson effect for the transport of vapor through anodic alumina membranes under conditions of capillary condensation // *Separation and Purification Technology*, 2019, Vol. 215, P. 548-556, doi: 10.1016/j.seppur.2019.01.051.
81. Petukhov D.I., Kan A.S., Chumakov A.P., Konovalov O.V., Valeev R.G., Eliseev A.A. MXene-based gas separation membranes with sorption type selectivity // *Journal of Membrane Science*, 2021, Vol. 621, 118994, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118994.
82. Li H., Song Z., Zhang X., Huang Y., Li S., Mao Y., Ploehn H.J., Bao Y., Yu M. Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation // *Science*, 2013, Vol. 342, P. 95-98, doi: doi:10.1126/science.1236686.
83. Banerjee P., Perez I., Henn-Lecordier L., Lee S.B., Rubloff G.W. Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage // *Nature Nanotechnology*, 2009, Vol. 4, P. 292-296, doi: 10.1038/NNANO.2009.37.
84. Roslyakov I.V., Napolskii K.S., Stolyarov V.S., Karpov E.E., Ivashev A.V., Surtaev V.N. A Thin-Film Platform for Chemical Gas Sensors // *Russian Microelectronics*, 2018, Vol. 47, P. 226-233, doi: 10.1134/s1063739718040078.
85. Wang B., Fei G.T., Wang M., Kong M.G., De Zhang L. Preparation of photonic crystals made of air pores in anodic alumina // *Nanotechnology*, 2007, Vol. 18, 365601, doi: 10.1088/0957-4484/18/36/365601.
86. Kushnir S.E., Pchelyakova T.Y., Napolskii K.S. Anodizing with voltage versus optical path length modulation: a new tool for the preparation of photonic structures // *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, Vol. 6, P. 12192-12199, doi: 10.1039/C8TC04246B.

87. Lillo M., Losic D. Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology // *Journal of Membrane Science*, 2009, Vol. 327, P. 11-17, doi: 10.1016/j.memsci.2008.11.033.
88. Xu T., Zangari G., Metzger R.M. Periodic Holes with 10 nm Diameter Produced by Grazing Ar<sup>+</sup> Milling of the Barrier Layer in Hexagonally Ordered Nanoporous Alumina // *Nano Letters*, 2002, Vol. 2, P. 37-41, doi: 10.1021/nl010075g.
89. Gong J., Butler W.H., Zangari G. Tailoring morphology in free-standing anodic aluminium oxide: Control of barrier layer opening down to the sub-10 nm diameter // *Nanoscale*, 2010, Vol. 2, P. 778-785, doi: 10.1039/C0NR00055H.
90. Tian M., Xu S., Wang J., Kumar N., Wertz E., Li Q., Campbell P.M., Chan M.H.W., Mallouk T.E. Penetrating the Oxide Barrier in Situ and Separating Freestanding Porous Anodic Alumina Films in One Step // *Nano Letters*, 2005, Vol. 5, P. 697-703, doi: 10.1021/nl0501112.
91. Santos A., Vojkuvka L., Pallares J., Ferre-Borrull J., Marsal L.F. In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, Vol. 632, P. 139-142, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.04.008.
92. Hornyak G.L., Patrissi C.J., Martin C.R. Fabrication, characterization, and optical properties of gold nanoparticle/porous alumina composites: the nonscattering Maxwell-Garnett limit // *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, Vol. 101, P. 1548-1555, doi: 10.1021/jp962685o.
93. Montero-Rama M.P., Viterisi A., Eckstein C., Ferré-Borrull J., Marsal L.F. In-situ removal of thick barrier layer in nanoporous anodic alumina by constant current Re-anodization // *Surface and Coatings Technology*, 2019, Vol. 380, 125039, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125039.
94. Yanagishita T., Kato A., Masuda H. Preparation of ideally ordered through-hole anodic porous alumina membranes by two-layer anodization // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, Vol. 56, 035202, doi: 10.7567/jjap.56.035202.
95. Yanagishita T., Okubo Y., Kondo T., Masuda H. Selective through-holing of anodic porous alumina membranes with large area // *RSC Advances*, 2018, Vol. 8, P. 38455-38460, doi: 10.1039/C8RA07646D.
96. Zhao S., Chan K., Yelon A., Veres T. Preparation of open-through anodized aluminium oxide films with a clean method // *Nanotechnology*, 2007, Vol. 18, 245304, doi: 10.1088/0957-4484/18/24/245304.
97. Yuan J.H., He F.Y., Sun D.C., Xia X.H. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane // *Chemistry of Materials*, 2004, Vol. 16, P. 1841-1844, doi: 10.1021/cm049971u.
98. Tian M.L., Wang J.U., Kurtz J., Mallouk T.E., Chan M.H.W. Electrochemical growth of single-crystal metal nanowires via a two-dimensional nucleation and growth mechanism // *Nano Letters*, 2003, Vol. 3, P. 919-923, doi: 10.1021/nl034217d.
99. Guo J., Lindner E. Cyclic Voltammograms at Coplanar and Shallow Recessed Microdisk Electrode Arrays: Guidelines for Design and Experiment // *Analytical Chemistry*, 2009, Vol. 81, P. 130-138, doi: 10.1021/ac801592j.
100. Atighilorestani M., Brolo A.G. Comparing the Electrochemical Response of Nanostructured Electrode Arrays // *Analytical Chemistry*, 2017, Vol. 89, P. 6129-6135, doi: 10.1021/acs.analchem.7b00932.
101. Strutwolf J., Scanlon M.D., Arrigan D.W.M. Electrochemical ion transfer across liquid/liquid interfaces confined within solid-state micropore arrays – simulations and experiments // *Analyst*, 2009, Vol. 134, P. 148-158, doi: 10.1039/B815256J.
102. Amatore C., Oleinick A.I., Svir I. Numerical Simulation of Diffusion Processes at Recessed Disk Microelectrode Arrays Using the Quasi-Conformal Mapping Approach // *Analytical Chemistry*, 2009, Vol. 81, P. 4397-4405, doi: 10.1021/ac9003419.
103. Menshykau D., O'Mahony A.M., del Campo F.J., Munõz F.X., Compton R.G. Microarrays of Ring-Recessed Disk Electrodes in Transient Generator-Collector Mode: Theory and Experiment // *Analytical Chemistry*, 2009, Vol. 81, P. 9372-9382, doi: 10.1021/ac9017633.

- 104.Sliusarenko O., Oleinick A., Svir I., Amatore C. Validating a Central Approximation in Theories of Regular Electrode Electrochemical Arrays of Various Common Geometries // *Electroanalysis*, 2015, Vol. 27, P. 980-991, doi: 10.1002/elan.201400593.
- 105.Muratov C.B., Shvartsman S.Y. Boundary homogenization for periodic arrays of absorbers // *Multiscale Modeling & Simulation*, 2008, Vol. 7, P. 44-61, doi: 10.1137/070692832.
- 106.Arrigan D.W.M. Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications // *Analyst*, 2004, Vol. 129, P. 1157-1165, doi: 10.1039/b415395m.
- 107.Bond A.M., Luscombe D., Oldham K.B., Zoski C.G. A comparison of the chronoamperometric response at inlaid and recessed disc microelectrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1988, Vol. 249, P. 1-14, doi: 10.1016/0022-0728(88)80345-0.
- 108.Alden J.A., Booth J., Compton R.G., Dryfe R.A.W., Sanders G.H.W. Diffusional mass transport to microband electrodes of practical geometries: A simulation study using the strongly implicit procedure // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, Vol. 389, P. 45-54, doi: 10.1016/0022-0728(95)03923-5.
- 109.Ferrigno R., Brevet P.F., Girault H.H. Finite element simulation of the chronoamperometric response of recessed and protruding microdisc electrodes // *Electrochimica Acta*, 1997, Vol. 42, P. 1895-1903, doi: 10.1016/S0013-4686(96)00402-1.
- 110.Lindemann J., Landsberg R. Potentiostatische einschaltmessungen an teilweise blockierten modellelektroden // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1971, Vol. 30, P. 79-85, doi: 10.1016/0368-1874(71)85035-9.
- 111.Gueshi T., Tokuda K., Matsuda H. Voltammetry at partially covered electrodes: Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1978, Vol. 89, P. 247-260, doi: 10.1016/S0022-0728(78)80188-0.
- 112.Scharifker B.R. Diffusion to ensembles of microelectrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1988, Vol. 240, P. 61-76, doi: 10.1016/0022-0728(88)80313-9.
- 113.Compton R.G., Laborda E., Ward K.R., *Understanding Voltammetry*, London: World Scientific Publishing Europe Ltd., 2018. 260 p.
- 114.Amatore C., Savéant J.M., Tessier D. Charge transfer at partially blocked surfaces: A model for the case of microscopic active and inactive sites // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, Vol. 147, P. 39-51, doi: 10.1016/S0022-0728(83)80055-2.
- 115.Tokuda K., Morita K., Shimizu Y. Cyclic voltammetry at microhole array electrodes // *Analytical Chemistry*, 1989, Vol. 61, P. 1763-1768, doi: 10.1021/ac00190a034.
- 116.Gueshi T., Tokuda K., Matsuda H. Voltammetry at partially covered electrodes: Part II. Linear potential sweep and cyclic voltammetry // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979, Vol. 101, P. 29-38, doi: 10.1016/S0022-0728(79)80076-5.
- 117.Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2000. 864 P.
- 118.Valizadeh S., George J.M., Leisner P., Hultman L. Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles // *Electrochimica Acta*, 2001, Vol. 47, P. 865-874, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00797-6.
- 119.Motoyama M., Fukunaka Y., Sakka T., Ogata Y.H., Kikuchi S. Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, Vol. 584, P. 84-91, doi: 10.1016/j.jelechem.2005.07.023.
- 120.Blanco S., Vargas R., Mostany J., Borrás C., Scharifker B. Modeling the Growth of Nanowire Arrays in Porous Membrane Templates // *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, Vol. 161, P. E3341-E3347, doi: 10.1149/2.039408jes.

121. Ghahremaninezhad A., Dolati A. Diffusion-controlled growth model for electrodeposited cobalt nanowires in highly ordered aluminum oxide membrane // *ECS Transactions*, 2010, Vol. 28, P. 13-25, doi: 10.1149/1.3503348.
122. Fang A., Haataja M. Modeling and Analysis of Electrodeposition in Porous Templates // *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, Vol. 164, P. D875-D887, doi: 10.1149/2.1331713jes.
123. Shin S., Al-Housseiny T.T., Kim B.S., Cho H.H., Stone H.A. The Race of Nanowires: Morphological Instabilities and a Control Strategy // *Nano Letters*, 2014, Vol. 14, P. 4395-4399, doi: 10.1021/nl501324t.
124. Schuchert I.U., Molares M.E.T., Dobrev D., Vetter J., Neumann R., Martin M. Electrochemical Copper Deposition in Etched Ion Track Membranes: Experimental Results and a Qualitative Kinetic Model // *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, Vol. 150, P. C189-C194, doi: 10.1149/1.1554722.
125. Philippe L., Kacem N., Michler J. Electrochemical Deposition of Metals Inside High Aspect Ratio Nanoelectrode Array: Analytical Current Expression and Multidimensional Kinetic Model for Cobalt Nanostructure Synthesis // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, Vol. 111, P. 5229-5235, doi: 10.1021/jp0677997.
126. Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays // *Electrochimica Acta*, 2013, Vol. 96, P. 1-7, doi: 10.1016/j.electacta.2013.02.079.
127. Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays // *Electrochimica Acta*, 2013, Vol. 112, P. 279-286, doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.171.
128. Бограчев Д.А., Волгин В.М., Давыдов А.Д. Моделирование электроосаждения металла в порах анодного оксида алюминия // *Электрохимия*, 2015, Т. 51, С. 907-914, doi: 10.7868/s0424857015090042.
129. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov D.I., Lukashin A.V., Chen S.F., Liu C.P., Tsirlina G.A. Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential // *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 56, P. 2378-2384, doi: 10.1016/j.electacta.2010.12.013.
130. Choi J.S., Sauer G., Goring P., Nielsch K., Wehrspohn R.B., Gosele U. Monodisperse metal nanowire arrays on Si by integration of template synthesis with silicon technology // *Journal of Materials Chemistry*, 2003, Vol. 13, P. 1100-1103, doi: 10.1039/b301611k.
131. Tsyntsar N., Silkin S., Cesiulis H., Guerrero M., Pellicer E., Sort J. Toward uniform electrodeposition of magnetic Co-W mesowires arrays: direct versus pulse current deposition // *Electrochimica Acta*, 2016, Vol. 188, P. 589-601, doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.032.
132. Sauer G., Brehm G., Schneider S., Nielsch K., Wehrspohn R.B., Choi J., Hofmeister H., Gosele U. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays // *Journal of Applied Physics*, 2002, Vol. 91, P. 3243-3247, doi: 10.1063/1.1435830.
133. Bograchev D.A., Davydov A.D. Effect of applied temperature gradient on instability of template-assisted metal electrodeposition // *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 296, P. 1049-1054, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.092.
134. Shin S., Kong B.H., Kim B.S., Kim K.M., Cho H.K., Cho H.H. Over 95% of large-scale length uniformity in template-assisted electrodeposited nanowires by subzero-temperature electrodeposition // *Nanoscale Research Letters*, 2011, Vol. 6, 467, doi: 10.1186/1556-276x-6-467.
135. Trahey L., Becker C.R., Stacy A.M. Electrodeposited bismuth telluride nanowire arrays with uniform growth fronts // *Nano Letters*, 2007, Vol. 7, P. 2535-2539, doi: 10.1021/nl070711w.
136. Fedorov F.S., Dunne P., Gebert A., Uhlemann M. Influence of Cu<sup>2+</sup> Ion Concentration on the Uniform Electrochemical Growth of Copper Nanowires in Ordered Alumina Template // *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, Vol. 162, P. D568-D574, doi: 10.1149/2.0671512jes.



137. Феттер К., Электрoхимическая кинетика, Москва: Химия, 1967. 856 С.
138. Budevski E.B., Staikov G.T., Lorenz W.J., Lorenz W.J., *Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, Wiley, 1996. 421 p.
139. Fleischmann M., Thirsk H.R., *Metal Deposition and Electrocrystallization*, in: P. Delahay (Ed.) *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Interscience Publishers, New York, 1963, P. 123-210.
140. Guo L., Oskam G., Radisic A., Hoffmann P.M., Searson P.C. Island growth in electrodeposition // *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2011, Vol. 44, 443001, doi: 10.1088/0022-3727/44/44/443001.
141. White E.R., Singer S.B., Augustyn V., Hubbard W.A., Mecklenburg M., Dunn B., Regan B.C. In Situ Transmission Electron Microscopy of Lead Dendrites and Lead Ions in Aqueous Solution // *Acs Nano*, 2012, Vol. 6, P. 6308-6317, doi: 10.1021/nn3017469.
142. Komsiyiska L., Staikov G. Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO<sub>4</sub> solution containing AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> // *Electrochimica Acta*, 2008, Vol. 54, P. 168-172, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.013.
143. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Y.P. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, Vol. 818, P. 265-269, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.04.051.
144. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochimica Acta*, 1983, Vol. 28, P. 879-889, doi: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
145. Radisic A., Vereecken P.M., Hannon J.B., Searson P.C., Ross F.M. Quantifying Electrochemical Nucleation and Growth of Nanoscale Clusters Using Real-Time Kinetic Data // *Nano Letters*, 2006, Vol. 6, P. 238-242, doi: 10.1021/nl052175i.
146. Леонтьев А.П., Напольский К.С. Численное моделирование вольтамперограмм и хроноамперограмм для модифицированного пористой пленкой электрода // *Электрохимия*, 2022, Т. 58, С. 508-518, doi: 10.31857/s0424857022090109.
147. Britz D., Strutwolf J., *Digital Simulation in Electrochemistry*, Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 492 P.
148. Peerce P.J., Bard A.J. Polymer films on electrodes: Part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene) // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1980, Vol. 112, P. 97-115, doi: 10.1016/S0022-0728(80)80011-8.
149. Leddy J., Bard A.J. Polymer films on electrodes: Part XII. Chronoamperometric and rotating disk electrode determination of the mechanism of mass transport through poly(vinyl ferrocene) films // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, Vol. 153, P. 223-242, doi: 10.1016/S0022-0728(83)80015-1.
150. Lovrić M. Reduction of a simple ion at permeable film-coated stationary electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1981, Vol. 123, P. 373-378, doi: 10.1016/S0022-0728(81)80511-6.
151. Klymenko O.V., Evans R.G., Hardacre C., Svir I.B., Compton R.G. Double potential step chronoamperometry at microdisk electrodes: simulating the case of unequal diffusion coefficients // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, Vol. 571, P. 211-221, doi: 10.1016/j.jelechem.2004.05.012.
152. Nicholson R.S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics // *Analytical Chemistry*, 1965, Vol. 37, P. 1351-1355, doi: 10.1021/ac60230a016.
153. Bhatt A.I., Dryfe R.A.W. Hydrodynamic voltammetry at membrane-covered electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, Vol. 584, P. 131-140, doi: 10.1016/j.jelechem.2005.07.009.
154. Левич В.Г., Физико-химическая гидродинамика, Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. 699 С.

155. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю., Вращающийся дисковый электрод, Москва: Наука, 1972. 344 С.
156. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S. Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching // *Electrochimica Acta*, 2017, Vol. 226, P. 60-68, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.142.
157. Atkinson R., Hendren W.R., Wurtz G.A., Dickson W., Zayats A.V., Evans P., Pollard R.J. Anisotropic optical properties of arrays of gold nanorods embedded in alumina // *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2006, Vol. 73, P. 235402-235408, doi: 10.1103/PhysRevB.73.235402.
158. Palik E.D., *Handbook of optical constants of solids*, New York: Academic Press, 1985. 804 P.
159. <https://imagej.nih.gov/ij/index.html>.
160. <http://eng.fnm.msu.ru/software/algorithm-voronogo/algorithm-voronogo/>.
161. Lu X., Yager K.G., Johnston D., Black C.T., Ocko B.M. Grazing-incidence transmission X-ray scattering: surface scattering in the Born approximation // *Journal of Applied Crystallography*, 2013, Vol. 46, P. 165-172, doi: 10.1107/S0021889812047887.
162. Leontiev A.P., Napolskii K.S. Probing Barrier Oxide Layer of Porous Anodic Alumina by in Situ Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, Vol. 168, 071511, doi: 10.1149/1945-7111/ac131e.
163. Baumaun W. Entstehung und Struktur elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten // *Zeitschrift für Physik*, 1939, Vol. 111, P. 708-736, doi: 10.1007/BF01360153.
164. Curioni M., Koroleva E.V., Skeldon P., Thompson G.E. Flow modulated ionic migration during porous oxide growth on aluminium // *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55, P. 7044-7049, doi: 10.1016/j.electacta.2010.06.088.
165. Ide S., Mishra P., Hebert K.R. Transient Relaxations of Ionic Conductance during Growth of Porous Anodic Alumina Films: Electrochemical Impedance Spectroscopy and Current Step Experiments // *Electrochimica Acta*, 2016, Vol. 222, P. 641-647, doi: 10.1016/j.electacta.2016.11.019.
166. Veys-Renaux D., Chahboun N., Rocca E. Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties // *Electrochimica Acta*, 2016, Vol. 211, P. 1056-1065, doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.131.
167. Sulka G.D., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J.P. Electrochemical impedance spectroscopic study of barrier layer thinning in nanostructured aluminium // *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, Vol. 37, P. 789-797, doi: 10.1007/s10800-007-9312-6.
168. Bertram F., Zhang F., Evertsson J., Carlà F., Pan J., Messing M.E., Mikkelsen A., Nilsson J.-O., Lundgren E. In situ anodization of aluminum surfaces studied by x-ray reflectivity and electrochemical impedance spectroscopy // *Journal of Applied Physics*, 2014, Vol. 116, 034902, doi: 10.1063/1.4890318.
169. Li F., Zhang L., Metzger R.M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide // *Chemistry of Materials*, 1998, Vol. 10, P. 2470-2480, doi: 10.1021/cm980163a.
170. Chen W., Wu J.-S., Xia X.-H. Porous Anodic Alumina with Continuously Manipulated Pore/Cell Size // *Acs Nano*, 2008, Vol. 2, P. 959-965, doi: 10.1021/nn700389j.
171. Hoar T.P., Yahalom J. The Initiation of Pores in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Acid Solutions // *Journal of the Electrochemical Society*, 1963, Vol. 110, 614, doi: 10.1149/1.2425839.
172. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Kvashnina K.O., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study // *Journal of Applied Crystallography*, 2010, Vol. 43, P. 531-538, doi: 10.1107/S0021889810009131.
173. Evertsson J., Vinogradov N.A., Harlow G.S., Carlà F., McKibbin S.R., Rullik L., Linpé W., Felici R., Lundgren E. Self-organization of porous anodic alumina films studied in situ by

- grazing-incidence transmission small-angle X-ray scattering // *RSC Advances*, 2018, Vol. 8, P. 18980-18991, doi: 10.1039/C8RA02913J.
174. Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium // *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 319, P. 88-94, doi: 10.1016/j.electacta.2019.06.111.
  175. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering // *Surface & Coatings Technology*, 1999, Vol. 122, P. 73-93, doi: 10.1016/s0257-8972(99)00441-7.
  176. Eguchi S. Anodic Oxide Films on Aluminum Formed in Oxalic Acid, Orthophosphoric Acid, and Chromic Acid Solutions Studies on Anodic Oxidation of Aluminum (Part 5) // *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*, 1969, Vol. 20, P. 493-499, doi: 10.4139/sfj1950.20.493.
  177. Mirzoev R.A., Davydov A.D., Vystupov S.I., Kabanova T.B. Conditions for self-ordering of porous structure of anodic aluminum oxide in weak and strong acids // *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 294, P. 276-285, doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.041.
  178. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Sadykov A.I., Suchkova T.A., Petukhov D.I., Shatalova T.B., Napolskii K.S. Formation Efficiency of Porous Oxide Films in Aluminum Anodizing // *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, Vol. 54, P. 990-998, doi: 10.1134/s1023193518130165.
  179. <http://eng.fnm.msu.ru/en/software/>.
  180. Leontiev A.P., Volkova O.Y., Kolmychek I.A., Venets A.V., Pomezov A.R., Stolyarov V.S., Murzina T.V., Napolskii K.S. Tuning the Optical Properties of Hyperbolic Metamaterials by Controlling the Volume Fraction of Metallic Nanorods // *Nanomaterials*, 2019, Vol. 9, P. 739, doi: 10.3390/nano9050739.
  181. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels // *Nanotechnology*, 2012, Vol. 23, P. 1-6, doi: 10.1088/0957-4484/23/33/335601.
  182. Meng G., Jung Y.J., Cao A., Vajtai R., Ajayan P.M. Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, Vol. 102, P. 7074-7078, doi: 10.1073/pnas.0502098102.
  183. Zaraska L., Kurowska E., Sulka G.D., Jaskuła M. Porous alumina membranes with branched nanopores as templates for fabrication of Y-shaped nanowire arrays // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, Vol. 16, P. 3611-3619, doi: 10.1007/s10008-012-1795-3.
  184. Santos A., Montero-Moreno J.M., Bachmann J., Nielsch K., Formentin P., Ferre-Borrull J., Pallares J., Marsal L.F. Understanding Pore Rearrangement during Mild to Hard Transition in Bilayered Porous Anodic Alumina Membranes // *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2011, Vol. 3, P. 1925-1932, doi: 10.1021/am200139k.
  185. Petukhov D.I., Berekchiian M.V., Eliseev A.A. Meniscus Curvature Effect on the Asymmetric Mass Transport through Nanochannels in Capillary Condensation Regime // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, Vol. 122, P. 29537-29548, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08289.
  186. Vazquez M.I., Romero V., Vega V., Garcia J., Prida V.M., Hernando B., Benavente J. Morphological, Chemical Surface, and Diffusive Transport Characterizations of a Nanoporous Alumina Membrane // *Nanomaterials*, 2015, Vol. 5, P. 2192-2202, doi: 10.3390/nano5042192.
  187. Roslyakov I.V., Sotnichuk S.V., Kushnir S.E., Trusov L.A., Bozhev I.V., Napolskii K.S. Pore Ordering in Anodic Aluminum Oxide: Interplay between the Pattern of Pore Nuclei and the Crystallographic Orientation of Aluminum // *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, 1417, doi: 10.3390/nano12091417.
  188. Hillebrand R., Muller F., Schwirn K., Lee W., Steinhart M. Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattices // *Acs Nano*, 2008, Vol. 2, P. 913-920, doi: doi.org/10.1021/nn700318v.

189. Toccafondi C., Stępniewski W.J., Leoncini M., Salerno M. Advanced morphological analysis of patterns of thin anodic porous alumina // *Materials Characterization*, 2014, Vol. 94, P. 26-36, doi: 10.1016/j.matchar.2014.05.003.
190. Sulka G.D., Hnida K. Distributed Bragg reflector based on porous anodic alumina fabricated by pulse anodization // *Nanotechnology*, 2012, Vol. 23, 075303, doi: 10.1088/0957-4484/23/7/075303.
191. Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, Taylor & Francis, 2003. 2474 P.
192. Kolmychek I.A., Pomozov A.R., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-optical effects in hyperbolic metamaterials // *Optics Letters*, 2018, Vol. 43, P. 3917-3920, doi: 10.1364/ol.43.003917.
193. Kolmychek I.A., Pomozov A.R., Novikov V.B., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Anomalous birefringence and enhanced magneto-optical effects in epsilon-near-zero metamaterials based on nanorods' arrays // *Optics Express*, 2019, Vol. 27, P. 32069-32074, doi: 10.1364/oe.27.032069.
194. Malysheva I.V., Kolmychek I.A., Romashkina A.M., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-optical effects in hyperbolic metamaterials based on ordered arrays of bisegmented gold/nickel nanorods // *Nanotechnology*, 2021, Vol. 32, 305710, doi: 10.1088/1361-6528/abf691.
195. Kolmychek I.A., Pomozov A.R., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-Optical Effects in Au/Ni Based Composite Hyperbolic Metamaterials // *Physics of Metals and Metallography*, 2019, Vol. 120, P. 1266-1269, doi: 10.1134/S0031918X19130131.
196. Колмычек И.А., Малышева И.В., Новиков В.Б., Майдыковский А.И., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Мурзина Т.В. Оптические свойства гиперболических метаматериалов (Миниобзор) // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2021, Т. 114, С. 727-739, doi: 10.31857/s1234567821230026.
197. Малышева И.В., Сотничук С.В., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Колмычек И.А. Магнитооптические эффекты в композитных гиперболических метаматериалах // *Физика твердого тела*, 2022, Т. 64, С. 1424-1428, doi: 10.21883/ftt.2022.10.53084.34hh.

## 9. Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю **Кириллу Сергеевичу Напольскому** за его терпение, наставничество, оптимизм и веру в самые смелые идеи, а самое главное, в результат их реализации. Автор хочет искренне поблагодарить лично **Галину Александровну Цирлину** и всех своих преподавателей за огромный массив исключительно полезных знаний, который они старательно передавали и упорядочивали во время обучения на факультете наук о материалах. Особая благодарность коллективам группы электрохимического наноструктурирования и группы наноматериалов, а также лично **Е.О. Гордеевой, С.В. Сотничуку, А.А. Нояну, И.В. Рослякову, С.Е. Кушниру, И.В. Колесник, И.А. Калинин, А.А. Елисееву, Д.И. Петухову, О.В. Бойцовой, М.В. Берекчияну** за творческую атмосферу, помощь в проведении экспериментов и интерпретации их результатов, искреннее желание поддержать в любой ситуации. Автор очень признателен коллегам с физического факультета **Т.В. Мурзиной, И.А. Колмычек, В.Б. Новикову, А.Р. Помозову, И.В. Малышевой, А.М. Ромашкиной**, без которых невозможно представить как мотивацию диссертационной работы, так и её реализацию. Большая благодарность за помощь в подготовке образцов **И.В. Божьеву, Н.В. Лыскову, В.С. Столярову, А.А. Клименко, А.М. Мумлякову**, а за неоценимый вклад в их исследование – **Д.А. Козлову, Д.Н. Хмеленину, А.Е. Баранчикову, В.К. Иванову, А.П. Чумакову, О.В. Коновалову, М.А. Комковой**. За помощь в синтезе и исследовании образцов автор также очень признателен студентам, которые выполняли различного рода работу под его руководством: **Д.Е. Крюковой, О.Ю. Волковой, М.В. Яковлеву, Е.Р. Фатула, В.В. Исаеву**. Безмерную благодарность за понимание, участие и добрые слова автор выражает жене, друзьям и родителям.