

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Леонтьев Алексей Павлович**

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

1.4.15 – химия твёрдого тела

1.4.6 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре электрохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научный руководитель** – **Напольский Кирилл Сергеевич**

*кандидат химических наук*

**Официальные оппоненты** – **Волгин Владимир Мирович**

*доктор технических наук, профессор, ТулГУ, политехнический институт, кафедра электро- и нанотехнологии, ведущий научный сотрудник лаборатории химии композиционных и углеродных материалов*

**Козюхин Сергей Александрович**

*доктор химических наук, доцент, ИОНХ РАН, главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений*

**Дронов Алексей Алексеевич**

*кандидат технических наук, НИУ МИЭТ, доцент Института перспективных материалов и технологий*

Защита диссертации состоится «10» февраля 2023 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: leontyev@elch.chem.msu.ru (Леонтьев А.П., соискатель), ea\_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/497591375/>

Автореферат разослан «28» декабря 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.8,  
кандидат химических наук

  
Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 гиперболоид. 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 нанокмозитов 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 нанокмозитов 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 нанокompозитов 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 металл-оксидных 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» (Плётс, 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.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы.

### 2. Список сокращений и обозначений

Приведены основные сокращения и обозначения, используемые в работе.

### 3. Обзор литературы

Обзор литературы разделён на четыре главы, первая из которых посвящена гиперболическим метаматериалам (ГММ), вторая – пористым плёнкам анодного оксида алюминия (АОА), третья – особенностям темплатного электроосаждения. В **главе 3.1** рассматриваются функциональные свойства ГММ, их зависимость от состава и структуры материала, а также физические основы наиболее интересных эффектов. Отмечается, что изменение дисперсии света в ГММ сопровождается возбуждением плазмонного резонанса и происходит вблизи двух особых точек: полюса ( $\epsilon$ -near-pole, ENP) и нулевого значения ( $\epsilon$ -near-zero, ENZ) диэлектрической проницаемости, положение которых определяется составом материала, длиной наностержней и объёмной долей металла. Кроме того, обосновывается выбор темплатного электроосаждения в пористые плёнки АОА в качестве перспективного метода получения ГММ. В **главе 3.2** описываются методы формирования плёнок АОА с упорядоченной пористой структурой. Особое внимание уделяется кинетике роста пористой плёнки и факторам, которые оказывают влияние на самоорганизацию пор. В **главе 3.3** систематизируются теоретические модели, описывающие темплатное электроосаждение, и экспериментальные методы увеличения однородности заполнения темплата металлом. Отдельное внимание уделяется зародышеобразованию и зависимости морфологии осадков от условий электроосаждения. В **главе 3.4** сформулированы основные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи исследования.

### 4. Теоретическая часть

Теоретическая часть разделена на четыре главы, в которых описываются подходы численного моделирования и аналитических расчётов электрохимических откликов электрода, модифицированного пористой плёнкой, а также теоретического моделирования оптических свойств ГММ. В **главе 4.1** приведено подробное описание алгоритма численного моделирования хроно- и вольтамперограмм и обсуждаются результаты его использования. **Глава 4.2** посвящена аналитическому расчёту стационарных вольтамперограмм и их сравнению с результатами численного моделирования, а также теоретическому обоснованию электрохимических методов изучения параметров темплата и его транспортных

характеристик. Показано, что основной особенностью системы, которая оказывает непосредственное влияние на вид хроноамперограмм, является разделение диффузионного тока на две составляющие: внешний массоперенос к поверхности плёнки и внутреннюю диффузию ионов в её каналах. В главе 4.3 сопоставляются результаты численного моделирования и аналитического расчёта хроноамперограмм темплатного электроосаждения. Показано, что на этапе стационарного роста металла внутри темплата транзиенты линеаризуются в координатах обратного квадрата тока от времени, причём наклон определяется пористостью темплата и не зависит от потенциала осаждения, а точку пересечения с осью ординат можно использовать для определения кинетики переноса электрона. В главе 4.4 представлены результаты теоретического моделирования частотно-угловых спектров действительной и мнимой компонент показателя преломления и их зависимость от параметров структуры ГММ, на основании которой сформулированы требования к темплатам для получения ГММ.

## 5. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны методики изучения кинетики анодирования алюминия и темплатного электроосаждения металлов, получения пористых плёнок АОА и подготовки темплатов на их основе. Условия получения гиперболических метаматериалов, упоминающихся в тексте диссертации, приведены в таблице 1. *Ex situ* и *in situ* спектры электрохимического импеданса получали с помощью потенцио/гальваностата Solartron 1287, совмещённого с анализатором частот Solartron 1255 В. Кинетику анодирования и электроосаждения изучали с помощью метода вольтамперометрии, хроноамперо- и кулонометрии с использованием источников тока S2280-60-3 (Keitley), N8741A (Agilent), мультиметра 34462A (Agilent), потенцио/гальваностата PGSTAT 100N (Metrohm-Autolab). Выход по току в процессах анодирования и темплатного электроосаждения, эффективность анодирования измеряли методом гравиметрии с помощью аналитических весов GR-202 (AND). Параметры морфологии темплатов анодного оксида алюминия и нанокomпозитов на его основе определяли с помощью статистической обработки изображений растровой электронной микроскопии, полученных с помощью микроскопов Supra 50 VP (LEO) и NVision 40 (Carl Zeiss), и просвечивающей электронной микроскопии (Теснаі Osiris (FEI)). Для определения качественного состава массивов металлических наностержней использовали методы порошковой рентгеновской дифракции (Rigaku D/MAX 2500), электронной дифракции и локального рентгеноспектрального микроанализа. Спектры пропускания в видимом диапазоне электромагнитного спектра регистрировали оптическим спектрометром с оптоволоконной оптикой, в качестве источника излучения использовали лампу накаливания. Для измерения угловых зависимостей пропускания образец закрепляли на гониометре и

Таблица 1. Условия получения гиперболических метаматериалов.

Шифр образца	Условия получения темплата	Травление барьерного слоя	$d_p/d_{int}$	Условия электроосаждения металла
Au/AASe	0,3 М H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , 0 °С, 48 В	химическое	22 нм/ 106 нм	0,05 М [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> в цитратном буфере (pH = 6), E <sub>d</sub> = -1 В
Au/AAO_blocked	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 20 °С, 40→50 В	химическое	52 нм/ 102 нм	0,05 М [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> в цитратном буфере (pH = 6), E <sub>d</sub> = -1 В
Ni/Au/AAO_blocked	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 20 °С, 40 → 50 В	химическое	52 нм/ 102 нм	Au: 0,05 М [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> в цитратном буфере (pH = 6), E <sub>d</sub> = -1 В Ni: магнетронное напыление
Au/AAO	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 0 °С, 40 В	ионное	30 нм/ 102 нм	0,05 М [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> в цитратном буфере (pH = 6), E <sub>d</sub> = -1 В
AuNi/AAO	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 0 °С, 40 В	ионное	30 нм/ 102 нм	Au: 0,05 М [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> в цитратном буфере (pH = 6), E <sub>d</sub> = -1 В Ni: 0,6 М NiSO <sub>4</sub> + 0,1 М NiCl <sub>2</sub> + 0,3 М H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , E <sub>d</sub> = -0,9 В
∇Au/AAO	0,3 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 0 °С, 40 В	ионное	30 нм/ 102 нм	Au: 0,05 М [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> в цитратном буфере (pH = 6), E <sub>d</sub> = -1,1÷-0,9 В

вращали в диапазоне углов падения от 0 до 90°. Картины малоуглового рассеяния рентгеновского излучения под скользящим углом в геометрии на пропускание получали на линии ID10 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Пучок рентгеновского излучения с длиной волны 0,56 Å фокусировали с помощью Ве преломляющих линз на экране двумерного детектора Махiрiх 1 × 5 (разрешение 256 × 1280, размер пикселя 55 × 55 мкм<sup>2</sup>). Детектор размещали на расстоянии 4,26 м от образца.

## 6. Результаты и их обсуждение

### 6.1. Пористые плёнки анодного оксида алюминия

Спектральное положение точки ENZ определяется длиной и диаметром наностержней [8], в то время как добротность возбуждаемого в этой точке плазмонного резонанса – шириной

распределения соответствующих величин. Поэтому важно, чтобы используемые в качестве шаблонов плёнки АОА обладали упорядоченной пористой структурой.

В ходе работы шаблоны для ГММ получали методом двухстадийного анодирования Al в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В и температуре электролита 0 °С (рис. 1). В этих условиях формируются плёнки с расстоянием между центрами пор  $D_{\text{int}} = 102 \pm 5$  нм. Доля пор в гексагональном окружении составляет более 83%. На хроноамперограммах как первого, так и второго анодирования ток проходит через минимум, соответствующий моменту зарождения пор, увеличивается и выходит на стационарное значение (рис. 1в). При этом транзиенты, зарегистрированные во время первой стадии, воспроизводимо отличаются наличием локального максимума тока, природа которого доподлинно неизвестна.

Для изучения параметров барьерного слоя АОА на начальных этапах анодирования использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса. Несмотря на достаточно сложную форму, спектры, измеренные *in situ* в процессе стационарного формирования АОА, на высоких частотах совпадают со спектрами, полученными *ex situ* после выключения анодной поляризации (рис. 2). При этом действительная часть импеданса стремится к сопротивлению раствора, а мнимая – к произведению частоты и ёмкости конденсатора, который соответствует барьерному оксидному слою. Таким образом, в процессе анодирования на границе алюминий/электролит присутствует барьерный слой из оксида, толщина которого не изменяется при выключении поляризации. В 0,3 М растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в кинетическом режиме зависимость толщины барьерного слоя ( $h$ ) от напряжения анодирования ( $U$ ) описывается линейной функцией:  $h = 1,03(2) \text{ нм} \cdot \text{В}^{-1} \cdot U + 2,2(3) \text{ нм}$ .

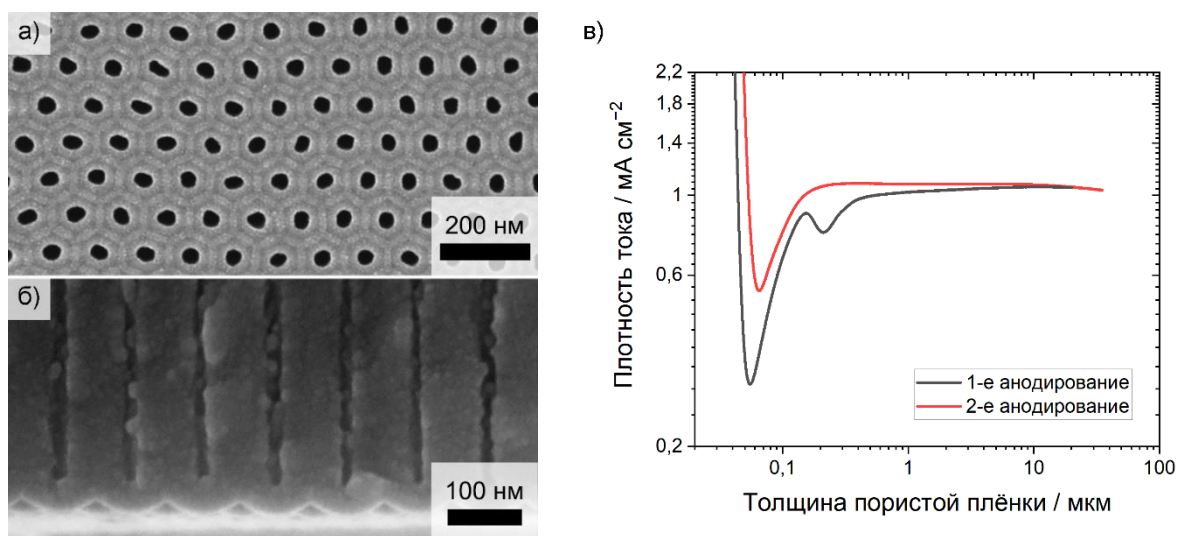


Рисунок 1. РЭМ-изображения нижней поверхности (а) и поперечного скола (б) пористой плёнки анодного оксида алюминия и зависимость плотности тока от толщины (в) в процессе её формирования в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В и температуре электролита 0 °С. Для получения изображения (а) барьерный слой химически растворяли в 3 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Основной компонентой мнимой части импеданса на высоких частотах является реактивное сопротивление конденсатора, поэтому можно, зафиксировав частоту, измерять зависимость ёмкости барьерного слоя от времени. Резкое падение плотности тока на первом этапе анодирования (рис. 1в) связано с увеличением толщины барьерного слоя. Локальный максимум на хроноамперограмме первого анодирования коррелирует с экстремумом ёмкости барьерного слоя, обусловленного немонотонным изменением площади поверхности алюминия в ходе перестройки пористой структуры.

Известно, что в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  самоорганизация пористой структуры происходит вблизи верхней границы кинетического режима (40 В при 0 °С), когда скорость формирования плёнки определяется кинетикой (электро)химических процессов на дне пор, и в условиях диффузионного контроля (110 – 140 В при 0 °С) [9]. Смешанный режим, напротив, способствует разупорядочению пор. Традиционно темплаты с упорядоченной структурой получают вблизи 0 °С. В то же время увеличение температуры может значительно ускорить процесс формирования АОА.

Кинетику анодирования алюминия при различной температуре 0,3 М раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  изучали с помощью линейной вольтамперометрии (рис. 3) и хроноамперометрии. Нагрев электролита приводит к значительному смещению верхней и нижней границ смешанного режима в область меньших напряжений, что связано со значительной разницей энергий активации кинетических и диффузионных процессов. При напряжении 40 В кажущаяся энергия активации составляет  $E_a^{40} = 0,49 \pm 0,01$  эВ, а при 120 В –  $E_a^{120} = 0,19 \pm 0,02$  эВ. Как следствие, 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. 3). В результате, при увеличенной температуре анодирование при 40 В происходит в смешанном режиме, и степень упорядочения пористой структуры уменьшается, причём чем толще плёнка, тем более ярко выражен эффект. Например, при получении плёнок толщиной 50 мкм доля пор в гексагональном окружении уменьшается с 79% при 0 °С до 56% при 40 °С. Таким образом,

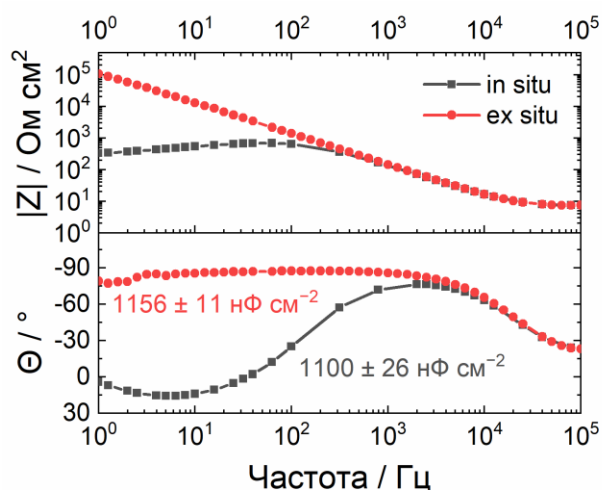


Рисунок 2. Спектры электрохимического импеданса, измеренные в 0,3 М серной кислоте в ходе анодирования алюминия при потенциале 5 В отн. Ag/AgCl (чёрные квадраты) и после его завершения при потенциале разомкнутой цепи (–0,5 В) (красные круги), в координатах Боде. Амплитуда модуляции потенциала составляла 5 мВ.

если достаточно тонкий жертвенный слой в процессе многостадийного анодирования можно формировать при повышенной температуре, то финальную стадию следует реализовывать при как можно меньшей температуре. Отметим, что при напряжении 120 В также наблюдается существенное уменьшение степени упорядочения пористой структуры. Следовательно, диффузионный режим анодирования является недостаточным условием самоорганизации пор.

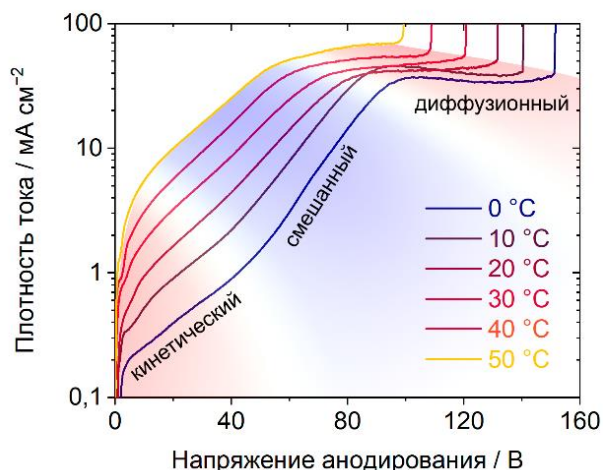


Рисунок 3. Линейные вольтамперограммы анодного окисления алюминия в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , измеренные со скоростью развёртки 50 мВ/с при разных температурах электролита.

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

Для применения пористых плёнок АОА в качестве темплатов при электрохимическом формировании наноструктур необходимо удалить барьерный слой на дне пор (рис. 1б). В дальнейшем зародыши наноструктур могут образовываться во всех порах, через которые обеспечен доступ электролита к поверхности токосъёмника. Поэтому, если используется плёнка с регулярной структурой прямых цилиндрических пор, объёмная доля металла в нанокompозите ( $\zeta$ ) близка к пористости темплата ( $p$ ) (рис. 4). Здесь и далее для расчета объёмной доли металла его объем нормировали на объем заполненной части темплата, а не на весь объем пористой пленки. Согласно теоретическому моделированию, чтобы с помощью изменения длины наностержней управлять положением точки ENZ во всём видимом диапазоне, объёмная доля металла должна быть менее 10%. Пористость АОА обычно удовлетворяет этому требованию. Однако, наиболее широко используемый метод химического растворения барьерного слоя неизбежно приводит к существенному росту пористости.

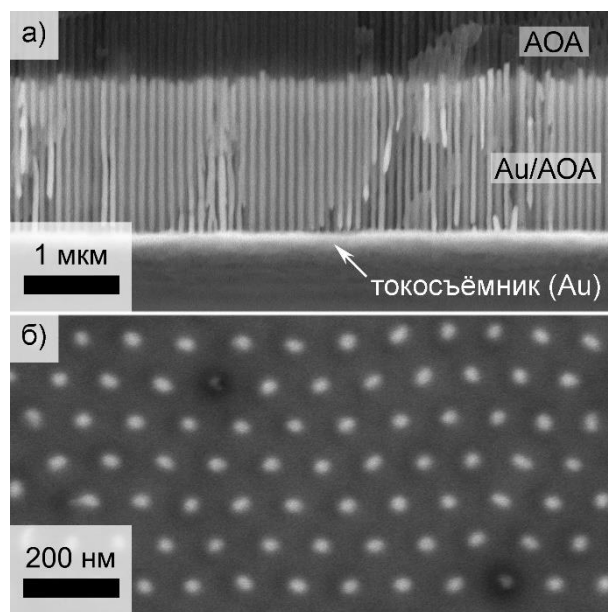


Рисунок 4. РЭМ-изображение бокового склона нанокompозита Au/AOA (а) и его нижней поверхности после травления токосъёмника в  $\text{Ag}^+$  плазме (б).

Поэтому важной задачей в ходе работы была разработка методики подготовки темплатов АОА с малой пористостью, пригодных для получения ГММ.

Наиболее простым способом решения данной проблемы является использование пористых плёнок с исходно низкой пористостью. В ходе работы в 0,3 М селеновой кислоте при напряжении 48 В и температуре электролита 0 °С методом двухстадийного анодирования были получены плёнки с пористостью 4%. Однако степень упорядочения их структуры была не очень высокой и составляла менее 65%. Таким образом, темплаты, полученные в селеновокислом электролите пригодны для изготовления ГММ, однако не обеспечивают узкое распределение наностержней по размерам.

Для уменьшения объёмной доли металла можно контролируемо заблокировать часть каналов темплата. При увеличении напряжения анодирования в  $\sqrt{m}$  раз, среднее расстояние между пора́ми также возрастает в  $\sqrt{m}$  раз, поэтому лишь  $1/m$  доля каналов продолжают расти, остальные блокируются. Если нанести токосъёмник на верхнюю сторону такого темплата, в процессе дальнейшей электрокристаллизации металлом заполняются лишь доступные для электролита каналы, поэтому объёмная доля

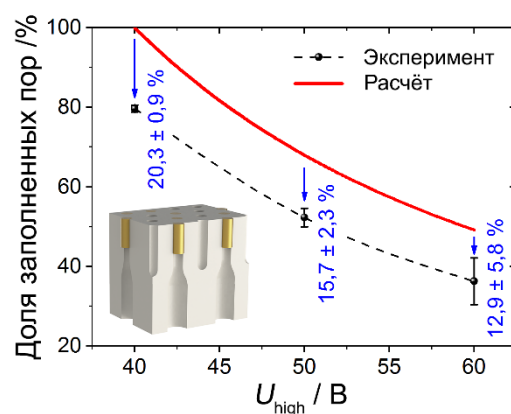


Рисунок 5. Зависимость доли заполненных пор от напряжения, приложенного при формировании блокирующего слоя. На врезке: схема наноконструктуры на основе темплата с частично заблокированными каналами.

металла не превышает  $p/m$  (см. схему на рис. 5). В ходе работы слой прямых пор для последующего осаждения металла формировали при  $U_{low} = 40$  В, а блокирующий слой – при напряжении  $U_{high}$ , которое варьировали в диапазоне от 40 до 60 В. Экспериментально наблюдаемая доля заполненных пор при этом изменяется в очень широком диапазоне от 80% до 35% (рис. 5), однако значительно нарушается гексагональное упорядочение наностержней.

Темплаты с минимально возможной пористостью можно получить при переходе от химического растворения барьерного слоя к ионному травлению в вакууме. При наклонном падении пучка ионов глубина травления не может значительно превышать величину диаметра пор. Следовательно, за исключением устьев каналов, пористость темплата не изменяется. При этом массив наностержней наследует высокую степень упорядочения пористой структуры АОА. Как следствие, в ГММ на основе темплатов, подготовленных с помощью ионного травления барьерного слоя наблюдается наибольшая добротность плазмонного резонанса в точке ENZ (рис. 6). Кроме того, разработанная методика позволяет достичь хорошей



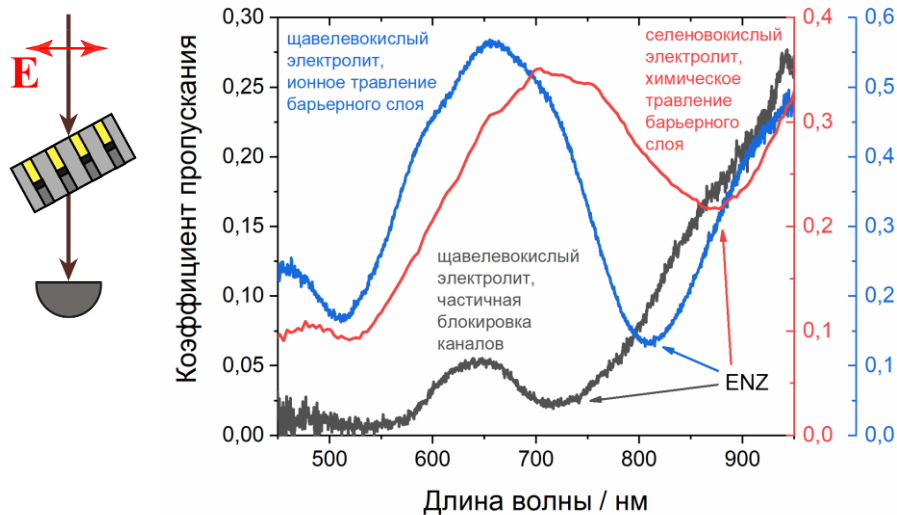


Рисунок 6. Схема измерения спектров пропускания в  $p$ -поляризованном свете и сравнение спектров пропускания гиперболических метаматериалов, полученных с использованием темплата с частично заблокированными каналами (чёрная линия), темплата, сформированного в селеновокислом электролите (красная линия), и темплата, сформированного в щавелевокислом электролите, после ионного травления барьерного слоя (синяя линия). Угол падения света  $30^\circ$ .

воспроизводимости получения метаматериалов, поэтому несмотря на инструментальную сложность, именно ей в ходе работы было отдано предпочтение.

Для получения ГММ использовали темплаты после 10-минутного ионного травления барьерного слоя. Согласно статистической обработке РЭМ-изображений, кажущаяся пористость АОА составляет  $p = (3,93 \pm 0,13)\%$ , а объёмная доля металла в нанокompозите на его основе  $\zeta = (8,15 \pm 0,09)\%$ . Кроме того, экспериментально полученная зависимость положения точки ENZ от длины наностержней в подготовленном с помощью ионного травления темплате хорошо описывается теоретической кривой для ГММ с 8%-объёмной долей металла. Более чем двукратная разница в пористости и объёмной доле металла в нанокompозите возникает вследствие частичного переосаждения оксида на стенки пор в процессе ионного травления. То есть ошибка при определении диаметра пор АОА методом РЭМ может быть связана не только с естественными ограничениями метода, но и с особенностями морфологии темплата.

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

Учитывая ограничения РЭМ для количественного определения параметров темплата, перспективными для оценки пористости плёнок АОА могут быть электрохимические подходы, которые можно было бы применить перед электроосаждением или непосредственно в его процессе. Согласно выполненному в ходе работы численному моделированию, участок хроноамперограмм темплатного электроосаждения, соответствующий стационарному росту



металла, линейаризуется в координатах обратного квадрата тока от времени и описывается уравнением, которое впервые было получено авторами работы [10]. Записывая его в соответствующих координатах, пренебрегая вкладом радиальной диффузии, получаем следующее выражение:

$$\frac{1}{I_{\text{dep}}^2} = \left( \frac{1}{I_k} + \frac{\phi}{A p n F D_{S, \text{Ox}} c_{\text{Ox}}^*} + \frac{\delta}{A n F D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^*} \right)^2 - \frac{2M}{(A p n F)^2 \rho D_{\text{Ox}, S} c_{\text{Ox}}^*} \cdot t, \quad (1)$$

где  $I_{\text{dep}}$  и  $I_k$  – ток электроосаждения и кинетический ток,  $A$  – геометрическая площадь электрода,  $p$  – пористость темплата,  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции,  $F$  – число Фарадея,  $c_{\text{Ox}}^*$ ,  $D_{\text{Ox}}$  и  $D_{S, \text{Ox}}$  – объёмная концентрация металлосодержащих ионов и коэффициенты их диффузии в объёме электролита и в каналах темплата,  $M$  и  $\rho$  – молярная масса и плотность осаждаемого металла,  $\phi$  – толщина темплата,  $\delta$  – толщина внешнего диффузионного слоя,  $t$  – время. Согласно уравнению (1), наклон хроноамперограмм в координатах  $I^{-2}(t)$  не зависит от потенциала и определяется пористостью темплата, а значит, может быть использован для её измерения, что в ходе работы впервые было продемонстрировано экспериментально (рис. 7а). В качестве модельной системы использовали электроосаждение Cu 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. Величина  $p$ , определённая по уравнению (1) в приближении равенства  $D_{\text{Ox}, S}$  и  $D_{\text{Ox}}$ , составила  $(19,7 \pm 2,4)\%$ , а средняя пористость темплата, определённая с помощью статистической обработки РЭМ-изображений нижней и верхней поверхностей темплата – 24,6%. Разница может быть связана с тем, что величины  $D_{S, \text{Ox}}$  и/или  $D_{\text{Ox}}$  меньше коэффициента диффузии ионов меди при бесконечном разбавлении, который использовали для вычислений, или доля активных пор отличается от 100%.

Если наклон хроноамперограмм можно использовать для определения пористости, то точки пересечения прямой, описывающей экспериментальные данные, с осью ординат – для

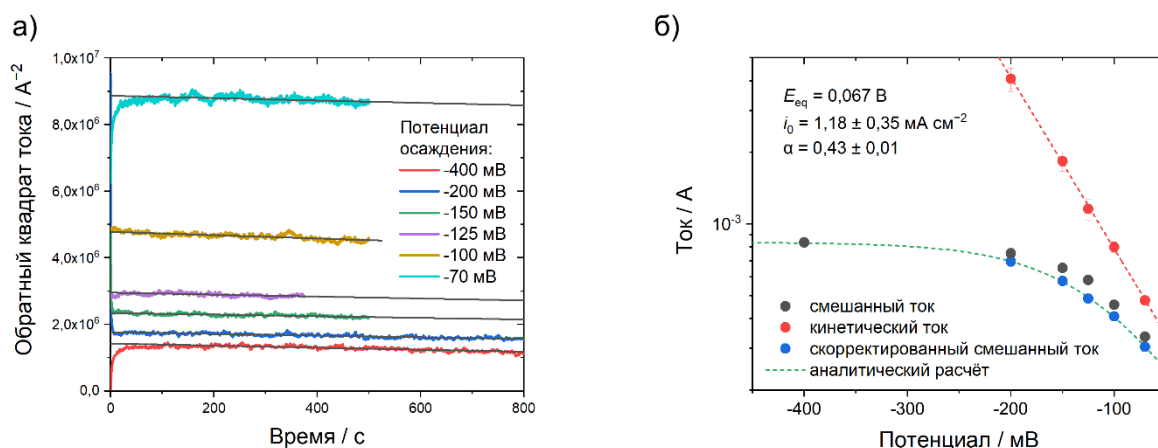


Рисунок 7. Зависимости обратного тока от времени в процессе темплатного электроосаждения Cu при различных потенциалах из электролита, содержащего 1 М MgSO<sub>4</sub>, 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,1 М CuSO<sub>4</sub>, в условиях принудительной конвекции (а) и результаты их обработки с использованием уравнения 1 (б).

построения стационарных поляризационных кривых и определения кинетического тока (рис. 7б). Так как осаждение проводили последовательно на одном и том же электроде, значения тока корректировали, учитывая уменьшение толщины темплата. В рамках работы считали, что при потенциале  $-0,4$  В достигается предельный диффузионный ток, при котором  $1/I_k = 0$ , что позволило вычислить значения кинетического тока, а также тока обмена и коэффициента переноса.

К сожалению, анализ хроноамперограмм темплатного электроосаждения может быть значительно затруднён на ранних стадиях процесса.

Например, при осаждении Au из электролита 04-3Г (Экомет), содержащего  $0,05$  М  $Au(CN)_2^-$  в цитратном буфере ( $pH = 6$ ), ток после падения на первых секундах увеличивается, проходит через локальный максимум в районе  $15 - 20$  с и медленно падает, достигая стационарного значения лишь к 300-й секунде (рис. 8). Причиной сложного поведения тока является рост нанотрубок на ранних стадиях (врезка на рис. 8), вызванный осаждением материала токосъёмника на стенках пор у их основания в процессе магнетронного напыления. Из-за особенностей массопереноса в такой геометрии, электролит на дне каналов достаточно быстро обедняется, рост металла в верхней части нанотрубки происходит быстрее. С одной стороны, при этом увеличивается шероховатость электрода, а с другой – поверхность, на которой происходит активное осаждение золота, уменьшается и выходит на стационарное значение при срастании стенок нанотрубки. Таким образом, максимум тока может быть связан с немонотонным изменением площади поверхности электрода.

Согласно ПЭМ-изображениям ламели, вырезанной из нанокompозита Au/AOA (врезка на рис. 8), стенки нанотрубок срастаются на высоте  $2 - 3$  диаметров поры. Однако падение тока на хроноамперограмме происходит значительно позднее. По-видимому, на шероховатость электрода может оказывать значительное влияние кристаллическая структура наностержней. На начальном этапе золото наследует структуру запылённого в поры поликристаллического токосъёмника и осаждается в виде нанометровых разориентированных

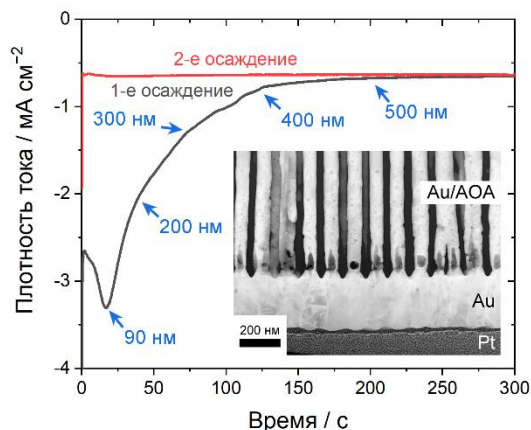


Рисунок 8. Хроноамперограммы двух последовательных электроосаждений Au в каналы анодного оксида алюминия из коммерческого электролита, содержащего  $0,05$  М  $Au(CN)_2^-$  в цитратном буфере ( $pH = 6$ ), при потенциале осаждения  $-1$  В и интенсивном перемешивании. Диаметр пор темплата составлял  $50$  нм. На врезке: ПЭМ-изображение ламели, вырезанной из нанокompозита золото/ анодный оксид алюминия перпендикулярно поверхности темплата.

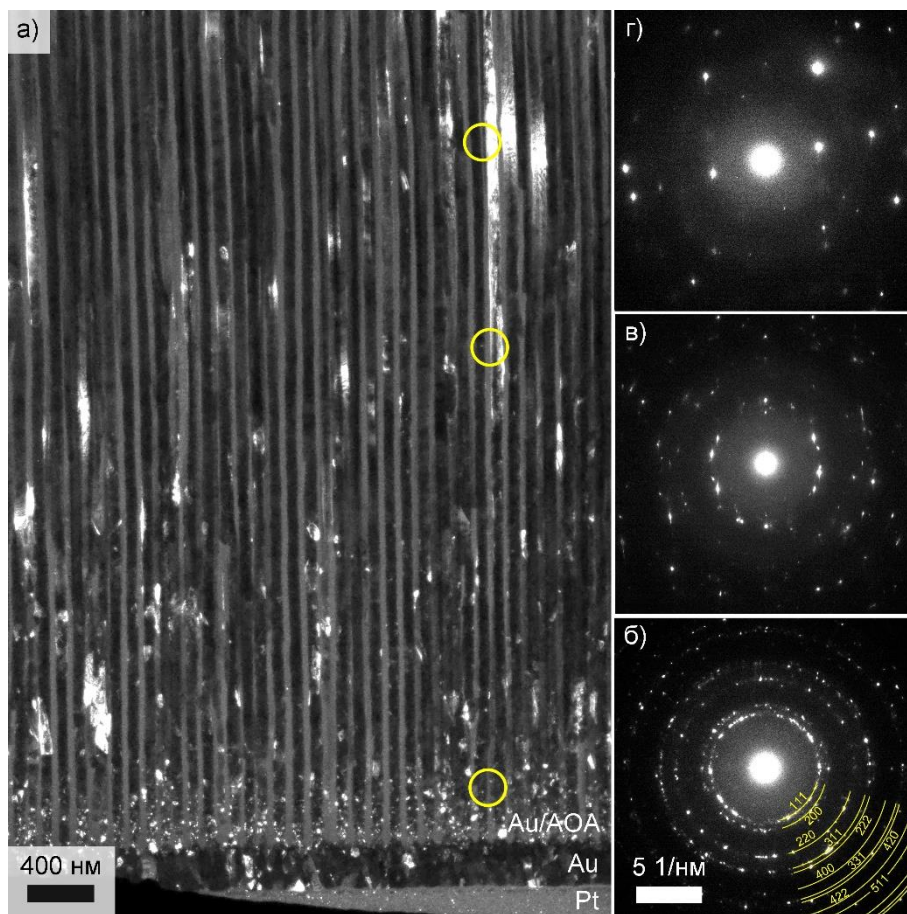


Рисунок 9. (а) Темнопольное ПЭМ-изображение ламели, вырезанной из нанокompозита Au/AOA, и (б-г) картины электронной дифракции, полученные на различных участках ламели. Область для съёмки электронной дифракции ограничивали апертурой диаметром 180 нм.

частиц (рис. 9). С ростом наностержней зёрна укрупняются, и шероховатость торцов нанонитей уменьшается. Вдали от токосъёмника кристаллиты могут достигать сотен нанометров в длину, однако в использованных условиях электроосаждения Au, согласно электронной и рентгеновской дифракции, текстурирования металла не происходит.

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

На спектре пропускания массива золотых наностержней, сформированного в темплате AOA, наблюдается два минимума, связанных с возбуждением плазмонного резонанса (рис. 10а). Положение коротковолновой резонансной полосы определяется химическим составом нанокompозита и практически не зависит от его структуры. В области больших длин волн, в точке ENZ наблюдается продольный коллективный плазмонный резонанс, положение которого зависит от геометрических параметров структуры ГММ. Так, в ходе работы было показано, что с ростом длины наностержней наблюдается красный сдвиг точки ENZ (рис. 10б), а с ростом объёмной доли металла – синий. Таким образом, на примере ГММ на основе массивов металлических наностержней в диэлектрической матрице можно отчётливо

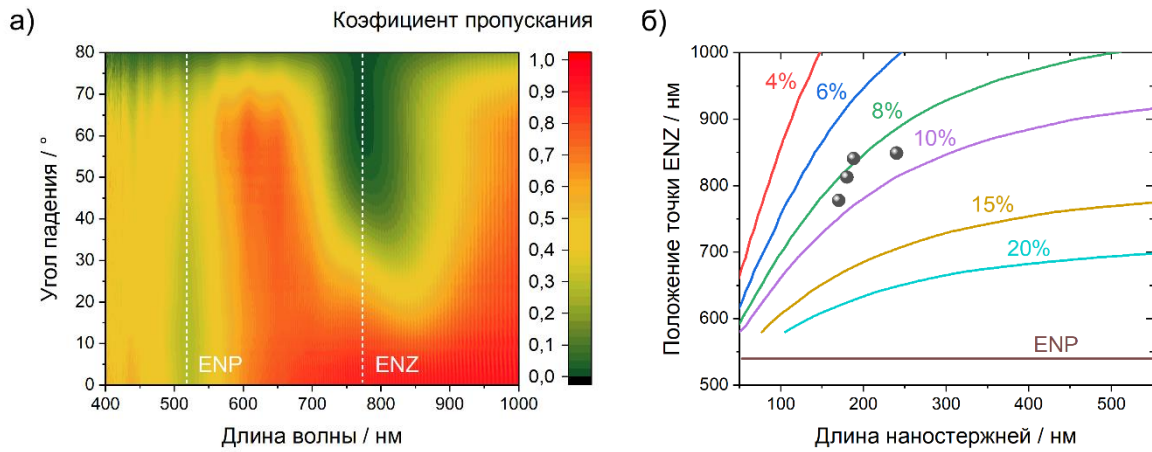


Рисунок 10. (а) Спектр пропускания массива золотых наностержней длиной  $188 \pm 8$  нм в матрице анодного оксида алюминия, измеренный в  $p$ -поляризованном свете. Объёмная доля металла 8%. (б) Зависимость положения точки ENZ от длины наностержней в гиперболическом метаматериале: экспериментальные данные (чёрные точки) и теоретический расчёт в рамках приближения эффективной анизотропной среды для гиперболических метаматериалов с различной объёмной долей металла (линии).

проследить взаимосвязь между составом, структурой и функциональными свойствами материала. Отметим, что экспериментальные данные согласуются с расчетными зависимостями, что существенно упрощает поиск оптимальных параметров синтеза.

АОА и нанокомпозиты на его основе обладают ярко выраженной анизотропией: свет с произвольной поляризацией внутри материала разделяется на обыкновенную ( $s$ -поляризованная волна) и необыкновенную волну ( $p$ -поляризованная волна). Согласно результатам теоретического моделирования, вблизи точки ENZ разность действительных частей соответствующих показателей преломления  $n_e' - n_o'$  достигает трёх, что более чем на два порядка превышает аналогичную величину, например, в кварце ( $\sim 0,01$  при  $\lambda = 820$  нм [11]). В случае наклонного падения, к моменту выхода из ГММ между обыкновенной и необыкновенной волной накапливается значительная разность фаз, что приводит к появлению эллиптичности, а доминирующее поглощение необыкновенной волны вызывает значительный поворот поляризации. Так величина изменения угла поворота поляризации в окрестности ENZ достигает десятков градусов (рис. 11).

Эффекты двулучепреломления не проявляются при облучении материала  $p$ - или  $s$ -поляризованным светом. Но даже

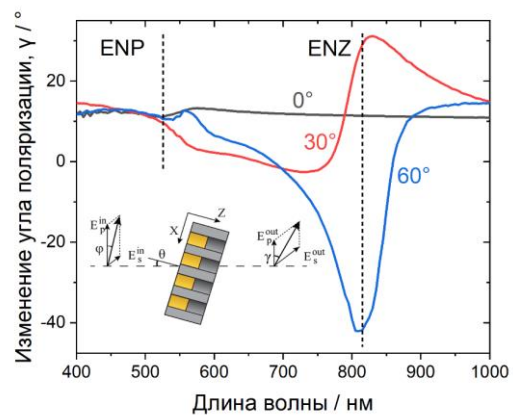


Рисунок 11. Спектры изменения угла поворота плоскости поляризации, измеренные с её помощью при углах падения света  $0^\circ$  (чёрная кривая),  $30^\circ$  (красная) и  $45^\circ$  (синяя). На врезке: схема измерения.



небольшое отклонение поляризации многократно увеличивается ГММ. Таким образом, двулучепреломлением можно управлять, функционализируя метаматериал, например ферромагнетиком, который изменяет угол поворота плоскости поляризации света за счёт гиротропных эффектов. В ходе работы были получены и исследованы два типа ГММ, модифицированных ферромагнитной составляющей. Структуры первого типа представляют собой нанокompозит Au/AOA, на поверхность которого напылена тонкая ферромагнитная плёнка Ni. Вторая геометрия – массив биметаллических наностержней, состоящих из Au и Ni сегментов.

В силу различной геометрии магнитные ГММ первого и второго типа проявляют различные магнитооптические свойства. Однако можно выделить общие для обеих структур принципы возникновения магнитного контраста. В геометрии Фарадея (рис. 12а) между образцом и детектором помещали анализатор, ориентированный под углом  $45^\circ$  относительно плоскости падения  $p$ -поляризованного света. В этом случае магнитный контраст пропорционален углу поворота поляризации. В первом ферромагнитном слое за счёт гиротропных эффектов происходит незначительный поворот плоскости поляризации. Далее свет попадает на слой ГММ, который из-за колоссальной разницы между коэффициентами преломления обыкновенной и необыкновенной волн в области ENZ многократно увеличивает угол поворота поляризационного эллипса. Непосредственно в точке ENZ разность действительных частей коэффициента преломления меняет знак, ГММ начинает закручивать плоскость поляризации света в другую сторону, и положительные значения контраста изменяются на отрицательные (рис. 12а).

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

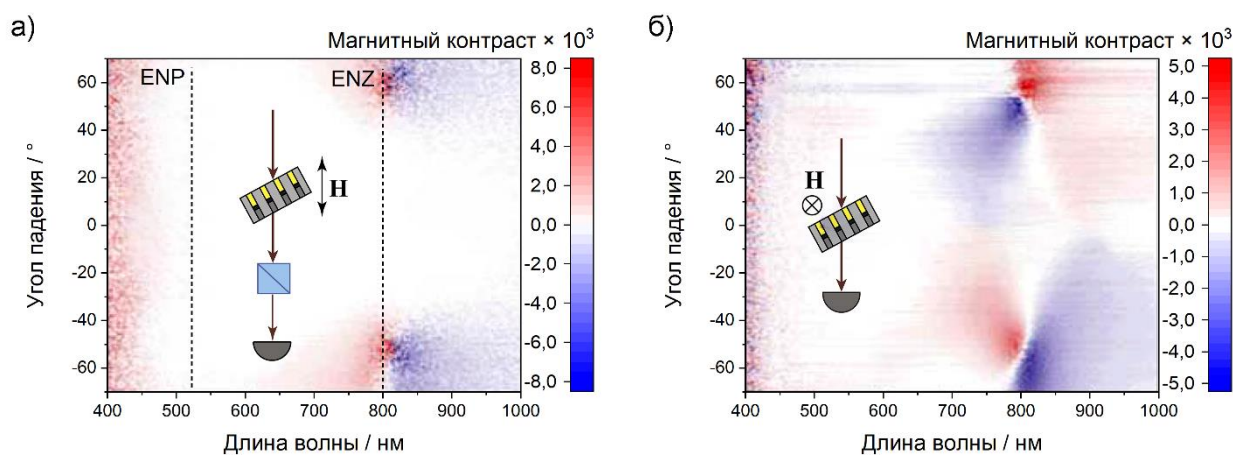


Рисунок 12. Экспериментальные частотно-угловые спектры магнитного контраста гиперболических метаматериалов, представляющих собой массив биметаллических Au/Ni наностержней в матрице AOA, измеренные в геометрии Фарадея (а) и Фохта (б). Длина Au сегмента  $188 \pm 8$  нм, Ni –  $70 \pm 3$  нм, объёмная доля металла – 8%. На врезках: схемы измерения.

внешнего магнитного поля происходит изменение коэффициента преломления ферромагнитного слоя, и, как следствие, положения продольного плазмонного резонанса. Отметим, что магнито-индуцированное изменение коэффициента 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 с помощью внешнего магнитного поля.

Для подстройки положения плазмонного резонанса в более широком диапазоне длин волн в рамках работы были впервые предложены градиентные гиперболические метаматериалы, в которых положение точки ENZ определяется координатой вдоль направления градиента длины наностержней. Для получения массива наностержней переменной длины темплат с напылённым слоем золота помещали на токосъёмник, содержащий две не соприкасающиеся медные контактные площадки. К одной из них прикладывали постоянный потенциал  $-1,1$  В, а между площадками создавали дополнительную латеральную разность потенциалов величиной  $\Delta E = 200$  мВ. Длина наностержней в пределах полученного образца изменяется от 160 до 570 нм, а положение точки ENZ – в широком диапазоне от 710 до 890 нм при угле падения света  $60^\circ$  (рис. 13).

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.

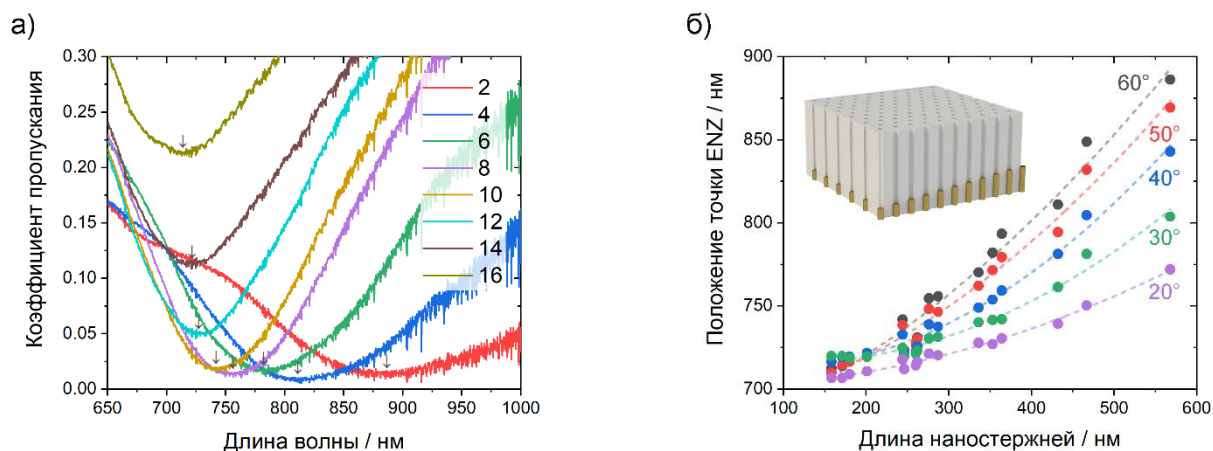


Рисунок 13. (а) Спектры пропускания градиентного метаматериала с объёмной долей металла  $(8,5 \pm 1,0)\%$ , измеренные при угле падения света  $60^\circ$  в различных точках образца вдоль градиента длины наностержней. Стрелками указано положение точки ENZ. (б) Зависимость положения точки ENZ от длины наностержней. На врезке: схема массива наностержней переменной длины.

## 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 объёмная 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/АОА 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°.



## 8. Список цитируемой 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, Vol. 52, P. 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. Poddubny A., Iorsh I., Belov P., Kivshar Y. Hyperbolic metamaterials // Nature Photonics, 2013, Vol. 7, P. 948-957, doi: 10.1038/nphoton.2013.243.
9. 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.
10. 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.
11. Palik E.D., Handbook of optical constants of solids, New York: Academic Press, 1985. 804 p

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:**

1. Леонтьев А.П., Напольский К.С. Численное моделирование вольтамперограмм и хроноамперограмм для модифицированного пористой плёнкой электрода // Электрохимия, 2022, Т. 58, С. 508 – 518. DOI: 10.31857/S0424857022090109. Импакт-фактор РИНЦ: 0,690 (60%).
2. 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.2022.10.53084.34НН. Импакт-фактор РИНЦ: 0,907 (10%).
3. 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, V. 168, 071511. DOI: 10.1149/1945-7111/ac131e. Импакт-фактор Web of Science: 4,371 (60%).
4. 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. Импакт-фактор РИНЦ: 0,464 (10%).
5. 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, V. 32, P. 305710, DOI 10.1088/1361-6528/abf691. Импакт-фактор Web of Science: 3,953 (15%).

6. 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, V. 120, P. 1266 – 1269, DOI 10.1134/S0031918X19130131. Импакт-фактор Web of Science: 1,319 (10%).
7. 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 hyperbolic metamaterials based on nanorod arrays // Optics Express, 2019, V. 27, P. 32069 – 32074, DOI 10.1364/OE.27.032069. Импакт-фактор Web of Science: 3,833 (10%).
8. **Leontiev A.P.**, Roslyakov I.V., Napolskii K.S. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium// Electrochimica Acta, 2019, V. 319, P. 88 – 94, DOI 10.1016/j.electacta.2019.06.111. Импакт-фактор Web of Science: 7,336 (60%).
9. **Leontiev A.P.**, Volkova O.Yu, Kolmychek I.A., Venets A.V., Pomozov 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, V. 9, P. 739 – 749, DOI 10.3390/nano9050739. Импакт-фактор Web of Science: 5,719 (30%).
10. Kolmychek I.A., Pomozov A.R., **Leontiev A.P.**, Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-optical effects in hyperbolic metamaterials // Optics Letters, 2018, V. 43, P. 3917 – 3920, DOI 10.1364/OL.43.003917. Импакт-фактор Web of Science: 3,560 (15%).
11. Помозов А.Р., Колмычек И.А., Ганьшина Е.А., Волкова О.Ю., **Леонтьев А.П.**, Напольский К.С., Мурзина Т.В. Оптические эффекты в магнитных гиперболических метаматериалах // Физика Твёрдого Тела, 2018, Т. 60, С. 2224 – 2228, DOI 10.21883/FTT.2018.11.46667.09NN. Импакт-фактор РИНЦ: 0,907 (10%).

## 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. Кушнiru, И.В. Колесник, И.А. Калинину, А.А. Елисееву, Д.И. Петухову, О.В. Бойцовой, М.В. Берекчиану** 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.