

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В КАНАЛАХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕМПЛАТА И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Ноян^{a, b, *}, И. В. Колесник^{b, c}, А. П. Леонтьев^b, К. С. Напольский^{b, c, **}

^aМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

*e-mail: alekseynoyan@gmail.com

**e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 09.08.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Предложена методика аналитического описания транзиентов тока при темплатном электроосаждении металла в пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА). Проведено темплатное электроосаждение меди и золота. На примере электроосаждения меди показано, что экспериментальные данные количественно согласуются с расчетными значениями тока без использования подгоночных параметров. Измерены характеристики структуры пленок АОА, включая конусность пор и количество тупиковых каналов, исследовано влияние этих особенностей на процесс темплатного электроосаждения.

Ключевые слова: темплатное электроосаждение, анодный оксид алюминия, электроосаждение металла, нанонити, моделирование

DOI: 10.31857/S0424857023070083, **EDN:** TXSSPG

1. ВВЕДЕНИЕ

Темплатное электроосаждение [1] в пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) [2] является перспективным методом получения анизотропных наноструктур. С помощью данного подхода удается синтезировать нанонити [3], нанотрубки [4], наноспираль [5]. Массивы анизотропных наноструктур, сформированные в темплате АОА, находят применение для создания химических [6] и биологических [7] сенсоров, элементов магнитной памяти [8], источников автоэлектронной эмиссии [9], сверхтонких поляризаторов [10] и элементов нелинейной оптики [11].

Актуальной задачей является построение модели для описания кинетики темплатного электроосаждения, которая позволила бы сделать процесс более управляемым и контролируемым. Насколько нам известно, хорошего согласия экспериментальных зависимостей тока от времени при электроосаждении с модельными кривыми до сих пор не удалось достичь.

Первые модели для зависимости скорости электроосаждения (тока) от времени были основаны на рассмотрении полубесконечной диффузии [12–14]. Этот подход не позволил получить

согласия с экспериментом, так как полубесконечная диффузия предполагает монотонное снижение тока на больших временах по закону $I \propto t^{-0.5}$, тогда как в действительности при росте металла внутри пор ток обычно выходит на некоторое стационарное значение или увеличивается.

В работе [15] для описания процесса темплатного электроосаждения была использована модель роста в условиях пространственных ограничений, опробованная ранее для объяснения роста дендритов [16]. Из-за большой вычислительной сложности расчеты проводились только для системы из небольшого количества пор и только для малого аспектного соотношения (отношение длины поры к диаметру).

Модель электроосаждения в темплате АОА, одновременно учитывающая диффузионные ограничения, замедленный перенос электрона и конвекцию в растворе, построена в работах Бограчева, Волгина и Давыдова [17–20]. В этой модели для описания конвекции в растворе была введена эффективная толщина внешнего диффузионного слоя δ_{out} [17]. Учет конвекции позволяет моделировать выход тока на стационарное значение. Еще одно новшество — учет конечной скоро-

сти стадии переноса электрона. В приближении реакции первого порядка при пренебрежимо малой скорости обратной анодной реакции может быть введена “дополнительная диффузионная толщина” δ_k [21], которая выражается формулой:

$$\delta_k = \frac{nFC_0D}{j_0} \exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right), \quad (1)$$

где n — число переносимых при восстановлении иона металла электронов, F — постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), C_0 — концентрация ионов в растворе, D — их коэффициент диффузии, j_0 — ток обмена, η — перенапряжение, α — коэффициент переноса, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Это позволяет условно рассматривать смешанный режим как диффузионный, удлинняя незаполненную часть поры на δ_k (рис. 1) [21]. Такое удлинение нужно рассматривать как математический прием, упрощающий вычисления, но не вносящий дополнительные приближения. Поры считаются удлиненными только при расчете потоков, длина нанонитей соответствует реальным геометрическим размерам. Обозначения δ_k и δ_{out} удобны для модельной задачи, так как различные процессы охарактеризованы параметрами, имеющими одинаковую размерность.

В [17] было произведено численное моделирование диффузионной задачи в цилиндрических порах с использованием метода конечных элементов. Результаты показали, что для размеров и плотности расположения пор, типичных для АОА, переходная область около верхних концов пор имеет толщину порядка диаметра пор. Диаметр пор намного меньше толщины пленок АОА, используемых для темплатного электроосаждения. В связи с этим, рассмотрение системы как состоящей из двух областей (внутри пор и над темплатом), в каждой из которых происходит одномерная диффузия, является хорошим приближением. В модели предполагается, что концентрация ионов внутри поры является стационарной, так как скорость движения границы металл/раствор мала. В работе [22] проведено моделирование с учетом нестационарной диффузии при электроосаждении в порах, возникающей из-за движения границы металл/раствор при электроосаждении. Из представленных результатов следует, что отличие между стационарным и нестационарным решениями возникает в случае, когда массовая концентрация металла в растворе сопоставима с плотностью электроосажденного металла. Так как в реально используемых электролитах массовые концентрации металлов меньше их плотностей, по крайней мере на порядок, диффузия может рассматриваться как стационарная без потери точности. Такой же вывод сделан в работе [20].

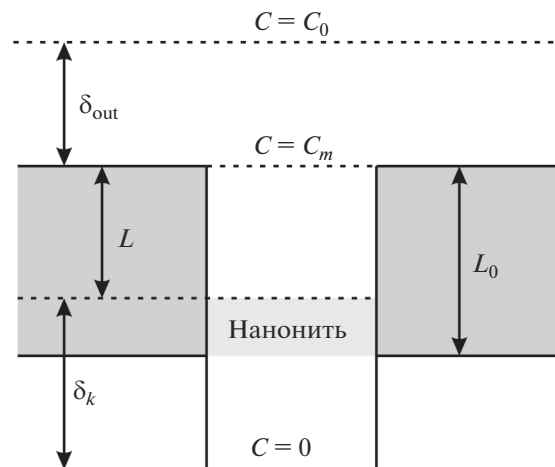


Рис. 1. Схематическое изображение поперечного сечения цилиндрической поры с указанием параметров, используемых в моделировании.

По-видимому, модель, предложенная Бограчевым и соавторами для осаждения в идеальный темплат с прямыми цилиндрическими каналами, является достаточно последовательной. Дальнейшее ее развитие может заключаться в учете особенностей реальной структуры АОА, к которым относятся нарушение дальнего порядка в гексагональном расположении каналов [23–26], отклонение каналов от нормали к поверхности пористой пленки [27], наличие ветвящихся каналов [23, 25, 28–33], конусность пор [34, 35], изменение количества пор с толщиной пленки. В работе [36] была построена модель распределения растущих нанонитей по высотам с учетом наличия в темплате ветвящихся каналов.

В настоящей работе рассмотрено влияние наиболее типичных особенностей реальной структуры АОА — ветвлений и конусности пор — на процесс роста металла в порах. Показано, что для темплатов с небольшой (~10%) долей ветвящихся пор их влиянием можно пренебречь, и предложена количественная аналитическая модель, учитывающая конусность пор, для расчета зависимости тока от времени при потенциостатическом темплатном электроосаждении нанонитей.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Получение темплатов

На предварительной стадии поверхность алюминиевой фольги (99.99%, толщина 100 мкм) была подвергнута электрохимической полировке. Последующее анодирование алюминия выполняли при напряжении 40 В в 0.3 М растворе щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ (“х. ч.”, Химмед) при тем-

пературе электролита 20°C по двухстадийной методике. Сформированный на первой стадии жертвенный слой АОА толщиной 10 мкм селективно растворяли при 70°C в растворе, содержащем 0.5 М H_3PO_4 и 0.2 М CrO_3 . Варьируя заряд, затраченный на формирование оксидного слоя на второй стадии анодирования, были получены пленки АОА толщиной 43 и 60 мкм (далее обозначены как m4 и m6, соответственно).

Неокисленный алюминий был селективно растворен в 10 об. % Br_2 (“ч. д. а.”, Sigma-Aldrich) в метаноле. Барьерный слой с нижней части АОА был контролируемо растворен в растворе 3 М H_3PO_4 при комнатной температуре [37].

2.2. Темплатное электроосаждение

Для формирования пористого электрода на нижнюю поверхность пленки АОА со сквозными каналами с помощью магнетронного напыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies) наносили слой золота (для электроосаждения меди) или меди (для электроосаждения золота) толщиной 150 нм. Золото выбрали как инертный металл, обеспечивающий высокий Z-контраст в экспериментах по визуализации тупиковых каналов, но для проведения основного электроосаждения не использовали, так как состав коммерческого электролита золочения неизвестен. Электроосаждение проводили в трехэлектродной ячейке с донным рабочим электродом прижимной конструкции. Рабочую область пористого электрода ограничивали силиконовым кольцом с внутренним диаметром 6 мм. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный (KCl) хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl), а в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку, свернутую в кольцо и расположенную в верхней части ячейки на расстоянии 4 см от рабочего электрода. Электрохимические эксперименты проводили при помощи потенциостата Autolab PGSTAT100N. Перемешивание электролита осуществляли с помощью магнитной мешалки. Электроосаждение меди проводили из электролита, содержащего 0.1 М CuSO_4 и 0.1 М H_2SO_4 , при потенциале –0.4 В относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Для электроосаждения золота использовали коммерческий электролит золочения (пр-ва Экомет, Россия), содержащий 10 г/л $\text{Au}[\text{CN}]_2^-$ в цитратном буфере, и потенциал осаждения –1.0 В (Ag/AgCl). Электроосаждение из электролита золочения проводили только для визуализации тупиковых каналов в пленке АОА.

2.3. Методы анализа

Аттестацию морфологии полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Supra 50 VP (LEO) при увеличениях 200–200 000 крат и ускоряющем напряжении от 6 до 21 кВ. Перед проведением измерений на поверхность непроводящих образцов напыляли слой хрома толщиной 5 нм методом магнетронного распыления. Элементный анализ получаемых наноконструктов проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Диаметр области генерации сигнала составлял ~2 мкм.

Для определения средней пористости пленок анодного оксида алюминия были проведены оптические эксперименты по методике, описанной в работе Нояна и Напольского [38]. Пленки размещали между скрещенными и параллельными поляризаторами, для каждого случая измеряли зависимость коэффициента пропускания для длины волны 660 нм от угла поворота пленки вокруг оси, перпендикулярной оптической оси. Разрешенные наплавления поляризаторов образцовывали угол 45 градусов с осью вращения. На измеренных зависимостях наблюдали минимумы и максимумы, положение которых задано эффектом двулучепреломления, связанным с пористостью пленки [38].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Особенности структуры пористых пленок анодного оксида алюминия

Для использованных темплатов были экспериментально определены влияющие на процесс электроосаждения геометрические параметры структуры АОА: количество тупиковых пор, среднее расстояние между каналами, диаметр пор и их конусность, средняя пористость.

Перед тем как мы приступим к обсуждению методики определения количества тупиковых пор, необходимо пояснить, что в условиях анодирования при постоянном напряжении процесс прекращения роста поры в толще оксидной пленки сопровождается ветвлением соседней поры. При этом ветвление каналов происходит лишь в направлении роста пор [25]. Другими словами, при росте АОА все “вилки” ветвлений направлены вниз (см. рис. 2). Чтобы измерить количество тупиковых каналов, было проведено электроосаждение Au в пленки АОА, ориентированные “вилками” ветвлений вверх и вниз. Для этого токосъемник напыляли на верхнюю и нижнюю сторону АОА соответственно. После электроосаждения нанонитей Au медный токосъемник селективно растворили и проанализировали РЭМ-изображения поверхности полученных нанокон-

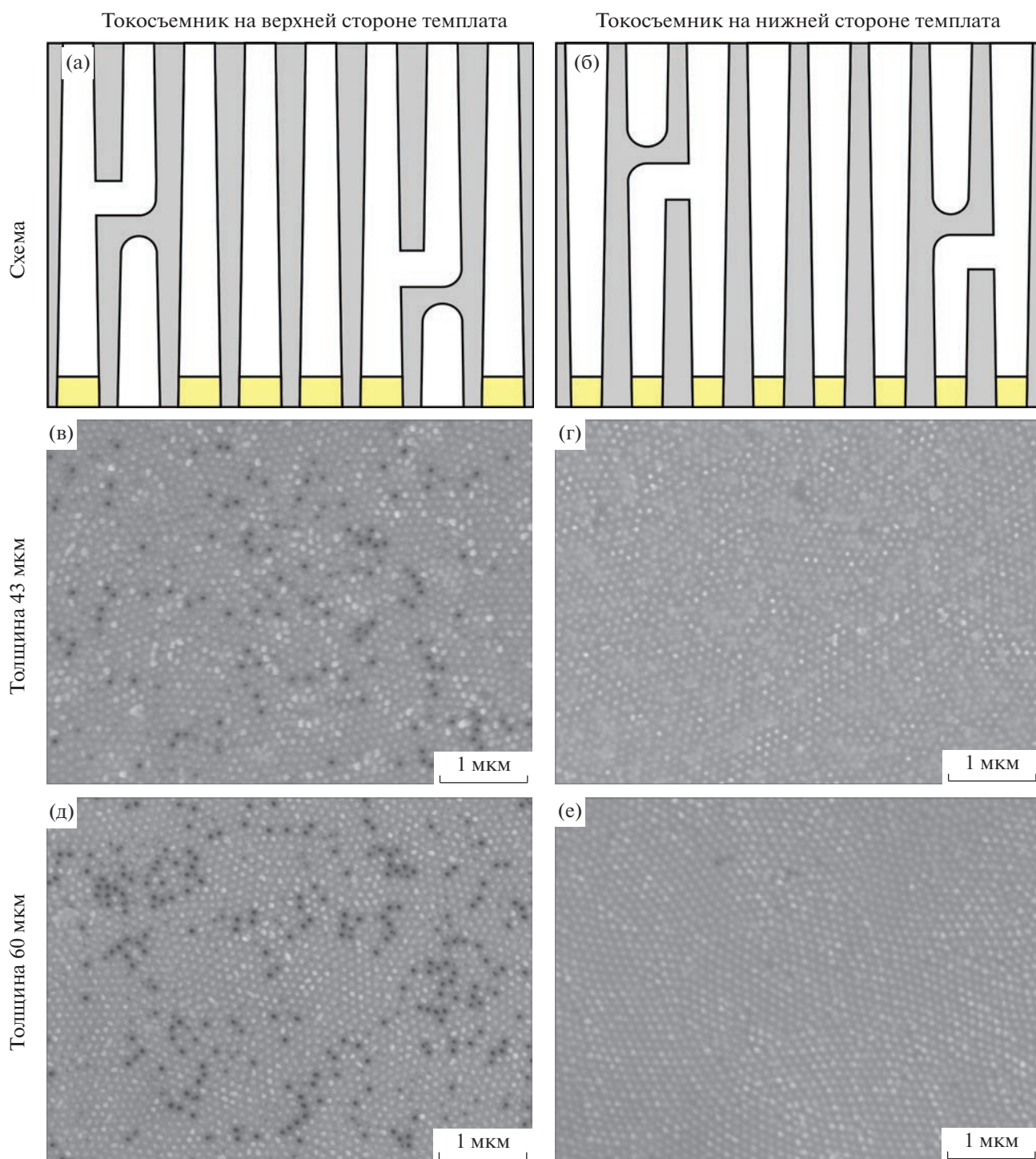


Рис. 2. Схемы поперечного сечения и РЭМ-изображения поверхности нанокompозитов Au/AOA после темплатного электроосаждения золота и растворения токоъемника. На РЭМ-изображениях нанонити видны как светлые точки, пустые поры — как темные точки.

позитов Au/AOA. Если электроосаждение начинается с нижней стороны пленки, на которую направлены “вилки” ветвлений, рост нанонитей может происходить во всех порах. Напротив, если электроосаждение начинается с верхней стороны темплата, тупиковые каналы не могут быть запол-

нены электролитом и остаются пустыми (рис. 2). Действительно, на РЭМ-микрофотографиях количество черных точек (соответствуют пустым порам) существенно выше в случае напыления токоъемника на верхнюю сторону пленки AOA. При формировании токоъемника на нижней

Таблица 1. Параметры пористых пленок анодного оксида алюминия

	Толщина, мкм	Время анодирования, ч	p , %	d_{int} , нм	d_{top} , нм	d_{bottom} , нм	Доля тупиковых каналов, %
m4	43	4.5	14.4	103	46.7	35	8
m6	60	6.2	17.8	103	52.5	37	13

стороне АОА при электроосаждении металла лишь единичные поры остаются пустыми. Для статистического анализа микрофотографий использовали области, содержащие около 10 тысяч пор каждая. Количество тупиковых каналов (примерно равное количеству ветвлений) составило 8 и 13% для темплатов толщиной 43 и 60 мкм соответственно (табл. 1). Следует отметить, что тупиковые каналы на микрофотографии располагаются не хаотично, а формируют небольшие группы, что может быть объяснено в предположении преимущественного возникновения ветвлений на границах доменов в структуре АОА [25].

Среднее расстояние между центрами каналов D_{int} , определенное из данных РЭМ, не зависит от толщины АОА и составляет 103 ± 3 нм. Пористость АОА определяли с помощью оптических измерений (Приложение 1). Средняя пористость темплата толщиной 43 мкм составила 14.4%, а пленки АОА толщиной 60 мкм — 17.8%. Увеличение пористости с ростом толщины АОА связано со значительной скоростью растворения боковых стенок пор в электролите анодирования при использованных условиях (0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 20°C). Стоит отметить, что диаметр каналов увеличивается по мере приближения к верхней стороне темплата, так как там анодный оксид алюминия находится в контакте с кислым раствором электролита в течение всего процесса анодирования. В предположении, что растворение стенок пор происходит с постоянной скоростью, форма каналов конусообразна.

Для определения скорости растворения каналов часть темплата m6 выдерживали в 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре 20°C в течение 3 ч (Приложение 2). После этого пористость возросла до 24.5%. Из этих измерений вычислена скорость растворения стенок АОА, которая составила $v = 1.3$ нм/ч. Рассчитанные исходя из этой величины диаметры каналов с нижней стороны пленки d_{bottom} и с верхней стороны d_{top} приведены в табл. 1.

3.2. Вывод формул для транзистентов тока

При расчете зависимостей тока от времени при темплатном электроосаждении не будем учитывать ветвящиеся каналы. Не будем учитывать также возможную замедленную нуклеацию металла на начальной стадии электроосаждения металла в порах. Такие приближения позволят по-

лучить конечные ответы в аналитическом виде. Измеренная конусность каналов оказалась существенной, поэтому ее учет необходим в вычислениях. При этом в рассматриваемом случае разница между диаметрами пор на верхней и нижней сторонах темплата на три порядка величины меньше, чем его толщина (длина пор), что позволяет не рассматривать радиальную компоненту транспорта ионов в порах. Будем пользоваться приближением стационарной одномерной диффузии.

Сначала рассмотрим случай электроосаждения в поры постоянного диаметра (рис. 2). Для удобства вычислений введем понятие диффузионного сопротивления элемента системы R^D :

$$\frac{I}{nF} = J = -\frac{\Delta C}{R^D}, \quad (2)$$

где I — электрический ток, протекающий через систему, J — поток ионов, ΔC — падение концентрации ионов на элементе системы. R^D зависит от геометрии системы. Для прямой поры длиной L с постоянным диаметром d , R^D равно:

$$R^D = \frac{4L}{D\pi d^2}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии.

При работе с R^D применима аналогия с сопротивлением резисторов в электрических цепях. При последовательном соединении R^D складываются. При параллельном соединении N идентичных каналов R^D уменьшается в N раз. Для системы N параллельных каналов диффузионное сопротивление R^D задается выражением:

$$R^D = \frac{1}{N} (R_p^D + R_k^D) + R_{\text{out}}^D, \quad (4)$$

где R_p^D — диффузионное сопротивление поры, R_k^D — диффузионное сопротивление, соответствующее кинетическому ограничению, R_{out}^D — диффузионное сопротивление, соответствующее внешнему диффузионному слою.

Диффузионное сопротивление внешнего диффузионного слоя:

$$R_{\text{out}}^D = \frac{\delta_{\text{out}}}{DS_0}, \quad (5)$$

где S_0 — видимая площадь электрода.

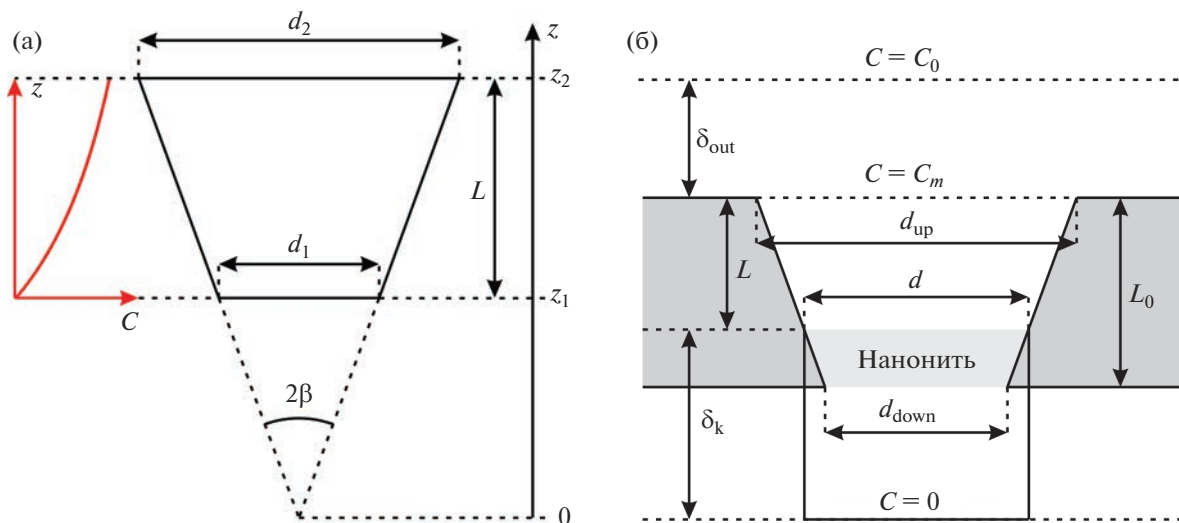


Рис. 3. Схематические изображения конусной поры (а) и нанонити в конусной поре (б).

Диффузионное сопротивление, соответствующее кинетическому ограничению

$$R_k^D = \frac{4\delta_k}{D\pi d^2}. \quad (6)$$

Общее диффузионное сопротивление системы \$N\$ прямых каналов в темплате (если рост происходит одинаково во всех каналах):

$$R^D = \frac{1}{D} \left(\frac{\delta_{out}}{S_0} + \frac{4\delta_k}{N\pi d^2} + \frac{4L}{N\pi d^2} \right). \quad (7)$$

Изменение координаты конца растущей нанонити \$z\$ со временем описывается уравнением

$$\frac{dz}{dt} \frac{\pi d^2 N}{4} = -\frac{M}{n\rho} J = \frac{M \Delta C}{n\rho R^D}, \quad (8)$$

где \$M\$ — молярная масса металла, \$\rho\$ — плотность металла.

Так как \$\delta_k\$ введено таким образом, что концентрация на нижней стороне этого слоя равна нулю, градиент концентрации равен \$C_0\$ и выражение (8) упрощается:

$$\frac{dz}{dt} \frac{\pi d^2 N}{4} = \frac{M C_0}{\rho R^D}. \quad (9)$$

Пористость темплате равна

$$p = \frac{N\pi d^2}{4S_0}. \quad (10)$$

Тогда

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{DM}{\rho} \frac{C_0}{L + p\delta_{out} + \delta_k}. \quad (11)$$

Интегрируя (11) получаем

$$L(t) = -(p\delta_{out} + \delta_k) + \sqrt{(p\delta_{out} + \delta_k + L_0)^2 - \frac{2DMC_0}{\rho} t}, \quad (12)$$

где \$L_0\$ — толщина пленки АОА.

$$I(t) = \frac{pS_0 n F D C_0}{\sqrt{(p\delta_{out} + \delta_k + L_0)^2 - \frac{2DMC_0}{\rho} t}}. \quad (13)$$

Рассчитаем диффузионное сопротивление конусного канала. В качестве нуля по координате оси канала возьмем вершину конуса, т.е. точку пересечения продолжений стенок канала (рис. 3а). Диаметр связан с координатой постоянной \$\beta\$:

$$d = 2\beta z. \quad (14)$$

Постоянная \$\beta\$ для малых углов, свойственных для пор в АОА, с большой точностью равна половине раствора конуса в радианах. На рис. 3а показано распределение концентрации электроактивных частиц в конусообразном канале в предположении \$\delta_k = 0\$. Распределение их концентрации, в отличие от канала цилиндрической формы, нелинейное. Однако распределение можно считать одномерным, так как изменение диаметра пор АОА по крайней мере на три порядка меньше длины поры. Рассчитаем диффузионное сопротивление:

$$R_{pcon}^D = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{D\pi\beta^2 z^2} = \frac{1}{D\pi\beta^2} \left(\frac{1}{z_1} - \frac{1}{z_2} \right) = \frac{1}{D\pi\beta^2 z_1 z_2}, \quad (15)$$

$$R_{pcon}^D = \frac{4L}{D\pi d_1 d_2}. \quad (16)$$

Для системы из N одинаковых конусных пор:

$$R^D = \frac{1}{D} \left(2 \frac{d_{up} - d}{N \pi d d_{up} \beta} + \frac{4 \delta_k}{N \pi d^2} + \frac{\delta_{out}}{S_0} \right), \quad (17)$$

где d_{up} — диаметр пор на поверхности темплата, противоположной той, на которую напылен токосъемник.

Схема роста металла в конусообразных порах показана на рис. 36. Подставляя (17) в (9), получаем

$$\left(\frac{d}{4\beta} - \frac{d^2}{4\beta d_{up}} + \frac{\delta_k}{2} + N \frac{\delta_{out}}{8S} \pi d^2 \right) dd = \frac{MDC_0 \beta}{n\rho} dt. \quad (18)$$

$$\begin{cases} t = \frac{n\rho}{MDC_0 \beta} \left(\frac{d^2 - d_{down}^2}{8\beta} - \frac{d^3 - d_{down}^3}{12\beta d_{up}} + \frac{1}{2} \delta_k (d - d_{down}) + \frac{\pi N}{24S_0} \delta_{out} (d^3 - d_{down}^3) \right) \\ I = \frac{nFC_0 D}{\frac{2(d_{up} - d)}{N \pi d d_{up} \beta} + \frac{4\delta_k}{N \pi d^2} + \frac{\delta_{out}}{S_0}} \end{cases}. \quad (20)$$

Расстояние от верхнего края нанонити до верхней стороны темплата (длина незаполненной части поры):

$$L = \frac{d_{up} - d}{2\beta}. \quad (21)$$

При наличии в темплате тупиковых пор и ветвлений сила тока уменьшается по сравнению с пленкой, в которой все поры прямые. Для учета этого обстоятельства в формулах (13) и (20) примем во внимание уменьшение количества работающих пор N по сравнению с наблюдаемым на поверхности количеством пор N_0 :

$$N = N_0 (1 - k^{pb} \epsilon_{pb}), \quad (22)$$

где k^{pb} зависит от потенциала и направления ветвлений. Рассчитаем k^{pb} по формуле:

$$k^{pb} = \frac{2J_1 - J_{fork}}{J_1} = \frac{2 \frac{1}{R_1^D} - \frac{1}{R_{fork}^D}}{\frac{1}{R_1^D}}, \quad (23)$$

где J_1 и R_1^D — поток и диффузионное сопротивление для одной прямой поры, J_{fork} и R_{fork}^D — поток и диффузионное сопротивление для поры с ветвлением на середине высоты.

В случае расположения токосъемника на нижней стороне темплата для k^{pb} получаем выражение:

$$k_{bot}^{pb} = 2 \left(1 - \frac{1 + \delta_k / L_0}{3/2 + \delta_k / L_0} \right). \quad (24)$$

Проинтегрируем от d_{down} — диаметра пор на поверхности темплата, на которой начинается осаждение, до d :

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 - d_{down}^2}{8\beta} - \frac{d^3 - d_{down}^3}{12\beta d_{up}} + \frac{1}{2} \delta_k (d - d_{down}) + \\ & + \frac{\pi N}{24S_0} \delta_{out} (d^3 - d_{down}^3) = \frac{MDC_0 \beta}{n\rho} t. \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, мы получили зависимость тока от времени для случая конусных каналов в параметрическом представлении, параметром является $d \in (d_{down}, d_{up})$:

В случае электроосаждения в АОА с токосъемником на верхней стороне темплата выражение для k^{pb} имеет вид:

$$k_{top}^{pb} = 2 - \frac{1 + \delta_k / L_0}{3/2 + \delta_k / L_0}. \quad (25)$$

Если $\delta_k = 0$, $k_{top}^{pb} = k_{bot}^{pb}$, и выражение (22) принимает вид:

$$N = N_0 \left(1 - \frac{2}{3} \epsilon_{pb} \right). \quad (26)$$

3.3. Экспериментальные данные по темплатному электроосаждению и извлечение параметров для моделирования

Было проведено электроосаждение меди в темплате m4 и m6 с токосъемником, нанесенным на верхнюю и нижнюю стороны оксидной пленки (рис. 4). Электроосаждение прерывали после возрастания тока и его стабилизации на постоянном значении, что свидетельствовало о выходе металла на поверхность АОА. Коэффициенты заполнения пор металлом, рассчитанные до момента начала увеличения тока, соответствующего выходу первых нитей на поверхность темплата, приведены в табл. 2.

Для определения распределения нанонитей по высотам были исследованы поперечные сколы наноконформизов АОА/Cu методами РЭМ и РСМА (EDX) (рис. 5). Области темплата, содержащие большее количество нанонитей, видны на РЭМ-изображениях как более светлые. Для определения усредненной характеристики по микрофотографиям было рассчитано среднее значение

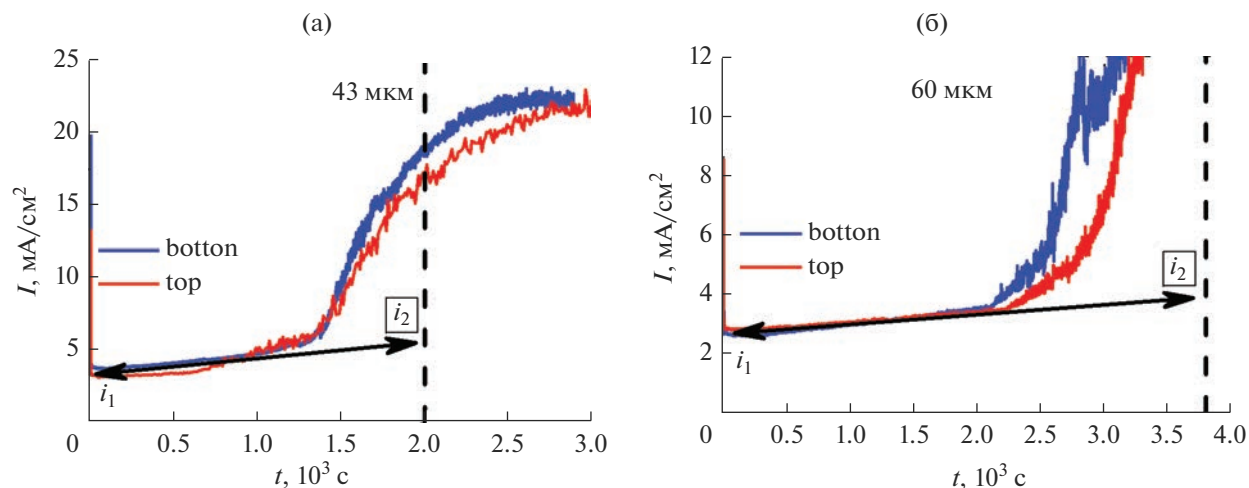


Рис. 4. Хроноамперограммы электроосаждения Cu при потенциале -0.4 В в темпаты m4 (а) и m6 (б). Синяя кривая – осаждение в темплат с токосъемником на нижней стороне (bottom), красная – на верхней (top).

цвета для слоев, перпендикулярных длинной оси пор и находящихся на разной высоте. Расчет цвета по микрофотографиям позволяет провести измерения для всей площади скола нанокompозита, однако из-за влияния морфологии поверхности обладает меньшей точностью, чем локальный рентгено-спектральный микроанализ. Данные РЭМ и РСМА согласуются в описании распределения нанонитей по высотам. В случае токосъемника на нижней стороне АОА наблюдается один фронт роста нанонитей. В случае токосъемника на верхней стороне темплата наблюдается два фронта роста нанонитей. Первый фронт нанонитей сформирован наноструктурами в ветвящихся каналах, которые растут быстрее нанонитей в прямых порах. Скорость роста металла оказывается выше если вилки ветвлений пор направлены в направлении роста по сравнению с обратной ситуацией, когда вилки ветвлений направлены против направления роста нанонитей [36].

Необходимо отметить, что в момент остановки процесса электроосаждения оба фронта роста не достигают поверхности темплата, хотя транзисты тока свидетельствуют о росте металла на внешней поверхности (рис. 4). Количество нанонитей, достигающих поверхности, мало и не видно на РЭМ-изображениях сколов нанокompозитов. Данные РЭМ свидетельствуют о том, что выход нанонитей на поверхность происходит небольшими группами в локальных областях, на которые приходится менее 1% от всех пор (пример такой группы нанонитей показан на рис. 6). Из-за небольшого количества такие группы почти не оказывают влияния на ток во время электроосаждения, пока металл не начинает разрастаться по поверхности темплата.

Зная распределение нанонитей по высотам в момент выхода металла на поверхность и используя измеренные хроноамперограммы, можно оценить эффективную толщину внешнего диффузионного слоя δ_{out} . Воспользуемся тем фактом, что электроосаждение при потенциале -0.4 В происходит в диффузионном режиме [36], т.е. $\delta_k = 0$. Из хроноамперограмм возьмем два значения тока: i_1 в начальный момент и i_2 – ток, происходящий на рост основного фронта проволок в момент окончания роста металла внутри темплата. Ток i_2 определим по продолжению тренда до выхода металла на поверхность. Усредним значения i_1 и i_2 для транзистов, полученных для случаев осаждения с токосъемниками на верхней и нижней сторонах темплата, чтобы уменьшить влияние двоящихся пор и конусности на результат, и используем формулу для тока в прямых порах (13). Тогда можно записать такое соотношение:

$$\frac{L_0 + p\delta_{out}}{L_f + p\delta_{out}} = \frac{i_2}{i_1}, \quad (27)$$

где L_f – расстояние от основного фронта проволок до поверхности, определенное из микроскопии.

Таблица 2. Коэффициенты заполнения АОА металлом в момент выхода первых нитей на поверхность темплата

Образец	m4	m4	m6	m6
Сторона токосъемника	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя
Коэффициент заполнения, %	31	32	22	24

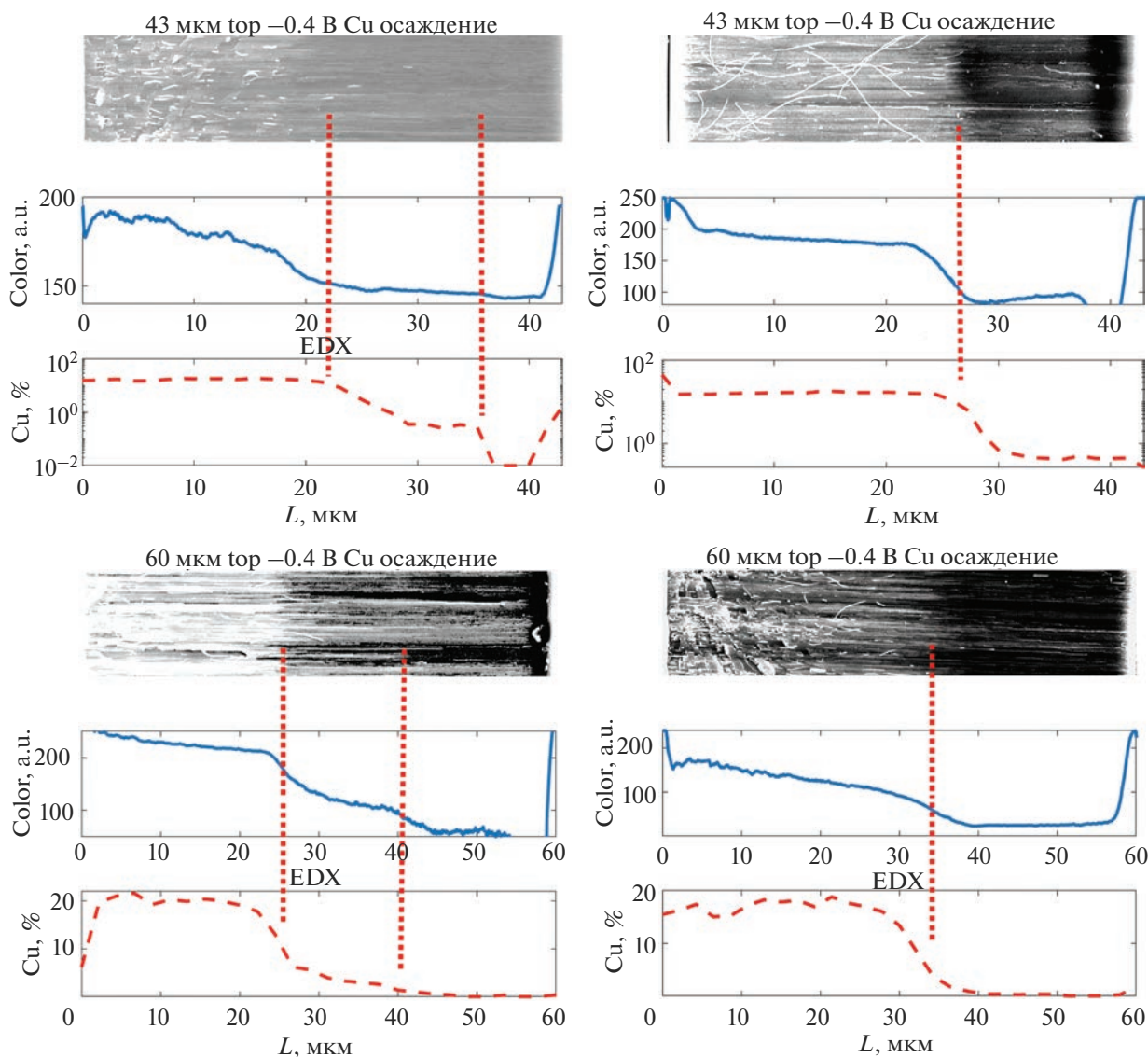


Рис. 5. РЭМ и РСМА (EDX) сколов нанокompозитов АОА/Си на основе темплатов m4 и m6 для случаев, когда токо-съемкик напылен на верхнюю (top) и на нижнюю (bottom) стороны АОА. Области с большим количеством металлических нанонитей видны как более светлые. Синей линией показано среднее значение яркости в тонком слое на микрофотографии.

Используя (27), можно выразить толщину внешнего диффузионного слоя δ_{out} :

$$\delta_{\text{out}} = L_0 \frac{1 - \frac{L_f i_2}{L_0 i_1}}{p \left(\frac{i_2}{i_1} - 1 \right)}. \quad (28)$$

Найденные значения δ_{out} приведены в табл. 3, где также представлены значения коэффициентов заполнения пор металлом, рассчитанные из заряда с использованием значений тока i_2 и i_1 в предположении о 100%-ном выходе по току. Эти значения согласуются с распределением нанонитей по высотам, наблюдаемым на микрофотографиях сколов (рис. 5).

В Приложении 3 показано, что грубая оценка значения δ_{out} , основанная на анализе начального участка электроосаждения, дает результаты, согласующиеся с приведенными в табл. 3 значениями. Начальный участок транзистента тока имеет два перегиба, соответствующих выходу диффузионного слоя за пределы темплат и достижению его границей границы внешнего диффузионного слоя.

3.4. Расчет транзистентов тока и их сравнение с экспериментальными данными

Моделирование транзистентов тока при темплатном электроосаждении было проведено на основе экспериментальных данных о геометриче-

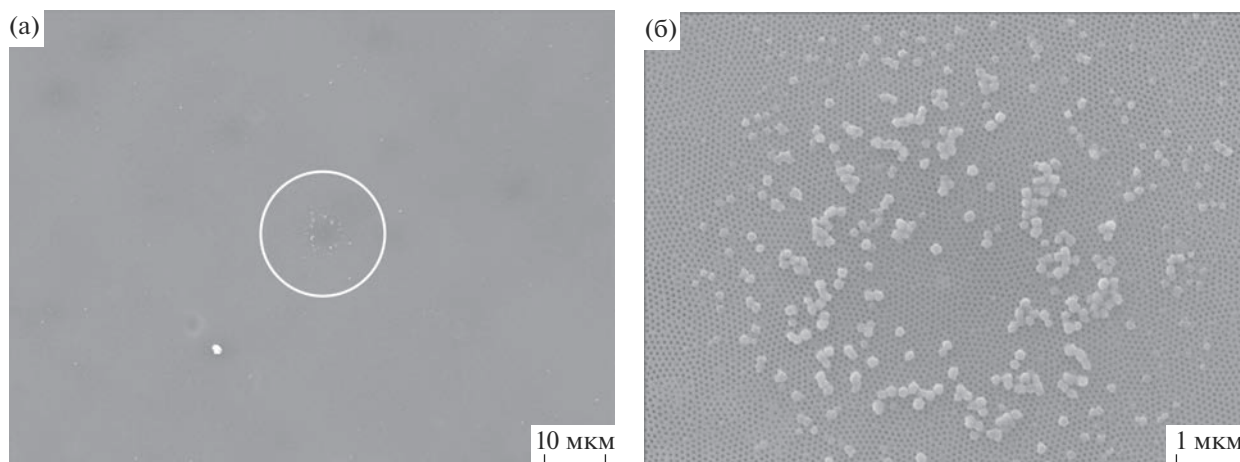


Рис. 6. РЭМ-поверхности темплата АОА после завершения электроосаждения, иллюстрирующая небольшие группы медных нанонитей, вышедших на поверхность первыми.

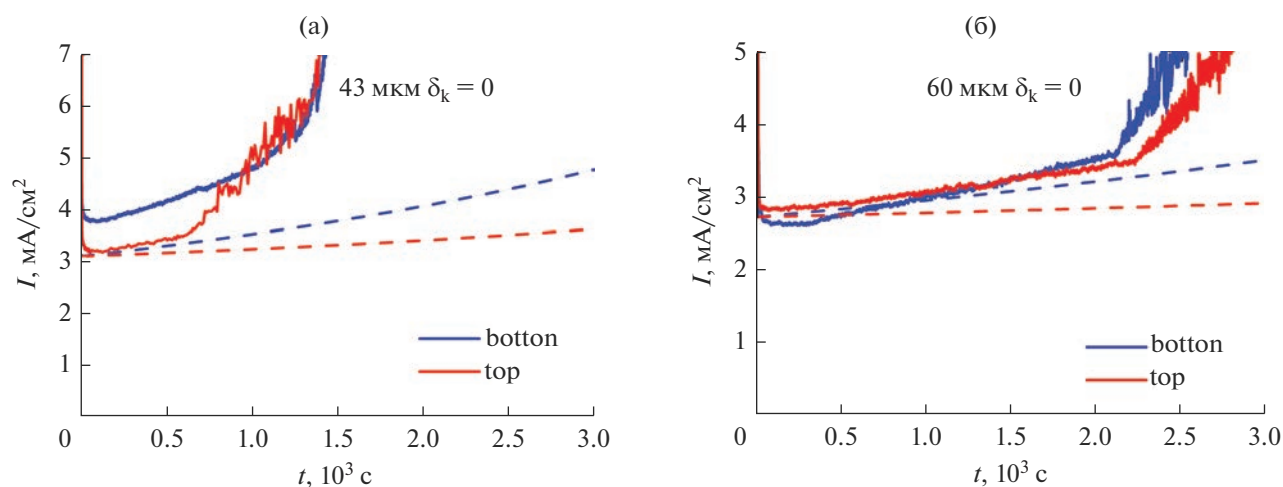


Рис. 7. Хроноамперограммы электроосаждения Си в темплате m4 и m6. Синие кривые — осаждение в АОА с токосъемником на нижней стороне (bottom), красные — на верхней (top). Пунктирные линии — модельные зависимости, сплошные линии — экспериментальные данные.

ских параметрах пористых пленок. Было использовано табличное значение коэффициента диффузии ионов меди $D = 0.714 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [39], $\delta_{\text{out}} = 127 \text{ мкм}$ (табл. 3), $\delta_k = 0$. Для учета наличия ветвлений использовали формулу (26). Расчетные зависимости (пунктирные кривые) приведены на одном графике с экспериментальными на рис. 7. Модельные зависимости без фитируемых параметров по величине тока согласуются с экспери-

ментальными данными. Выход металла на поверхность на экспериментальных зависимостях наблюдается намного раньше, чем предсказывает теория. Это происходит из-за преждевременного выхода на поверхность небольших групп нанонитей (рис. 6), не учтенного в модели. Дадим верхнюю оценку ошибки в значении тока I , к которой приводит отсутствие учета нитей, опережающих основной фронт. Долю опережающих нитей оце-

Таблица 3. Расчет толщины внешнего диффузионного слоя и коэффициентов заполнения АОА металлом

L_0 , мкм	p , %	i_1 , мА/см ²	i_2 , мА/см ²	L_f/L_0	δ_{out} , мкм	Коэффициент заполнения, %
60	17.8	2.7	4.2	0.5	120	53
43	14.4	3.5	5.5	0.5	135	45

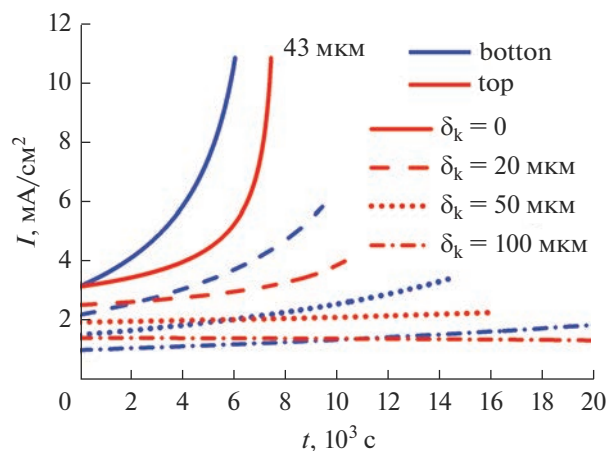


Рис. 8. Модельные хроноамперограммы электроосаждения Cu в темплат m4 при разных перенапряжениях. Синие кривые — осаждение в АОА с токоусъемником на нижней стороне (каналы расширяются в сторону роста нанонитей), красные — на верхней (каналы сужаются в сторону роста нанонитей).

ним как долю делящихся каналов (рис. 2). Для положения основного фронта и опережающих нитей используем значения из микрофотографий (рис. 5). Изменение R^D системы каналов из (7) не превышает 3%.

На рис. 8 показаны модельные зависимости тока от времени для различных параметров δ_k , характеризующих перенапряжение при электроосаждении. При уменьшении перенапряжения δ_k увеличивается, и вместе с этим уменьшается ток. Если каналы расширяются в сторону роста нанонитей, выход на поверхность происходит быстрее.

В расчетах предполагается, что нанонити растут во всех каналах. Если в некоторых каналах рост нанонитей не происходит, экспериментальные значения тока окажутся меньше рассчитанных, однако форма транзитов не изменится.

4. ВЫВОДЫ

Были измерены геометрические параметры пористых пленок АОА, сформированных в 0.3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре электролита 20°C, в том числе количественно определены такие характеристики реальной структуры АОА, как количество тупиковых каналов и конусность. Показано, что количество ветвящихся каналов лежит в диапазоне 8–13%, что составляет малую долю по сравнению с количеством прямых пор, из-за чего учет ветвящихся каналов вносит лишь небольшую поправку при моделировании зависимости тока от времени. При исследовании сколов нанокомпозитов после электроосаждения показано, что электроосажденный металл в ветвящихся каналах формиру-

ет фронт роста, обгоняющий фронт нанонитей, растущих в прямых каналах, если вилки ветвления направлены в сторону роста. Этот экспериментальный результат находится в соответствии с теоретическим предсказанием [36]. Однако было выяснено, что выход первых нанонитей на поверхность темплата не связан с ветвлениями пор и происходит в небольших локальных группах пор независимо от того, на какую сторону темплата нанесен токоусъемник.

Конусность каналов, в отличие от количества ветвлений, является существенной для описания хроноамперограмм: для использованных условий анодирования площадь сечения каналов изменяется более чем в 2 раза вдоль нормали к поверхности пленки АОА. Для зависимостей тока от времени в случае электроосаждения в прямые и конусные каналы были получены аналитические выражения. Толщину внешнего диффузионного слоя $\delta_{out} = 127$ мкм, входящую в полученные формулы, определили экспериментально. Расчет показал, что теоретические хроноамперограммы хорошо согласуются с экспериментальными, что подтверждает применимость описанного в настоящей работе подхода. Согласие расчетных транзитов тока, полученных при использовании табличного значения коэффициента диффузии, с экспериментом свидетельствует о том, что коэффициент диффузии в каналах АОА с диаметром около 40 нм существенным образом не отличается от объемного.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00984. А.А. Ноян благодарит за персональную поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (грант РФФИ-Аспирант № 20-33-90084).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stepniowski, W.J. and Salerno, M., *Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition*, Book chapter in *Manufacturing Nanostructures*, One Central Press, 2014, p. 321.
2. Sulka, G.D., Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in: *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, p. 1.
<https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>
3. Napolskii, K.S., Eliseev, A.A., Yesin, N.V., Lukashin, A.V., Tretyakov, Y.D., Grigorieva, N.A., Grigoriev, S.V., and Eckerlebe, H., Ordered arrays of Ni magnetic nanow-

- ires: Synthesis and investigation, *Physica E.*, 2007, vol. 37, nos. 1–2, p. 178.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.08.018>
4. Lee, J.S., Gu, G.H., Kim, H., Jeong, K.S., Bae, J., and Suh, J.S., Growth of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube, *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, no. 7, p. 2387.
<https://doi.org/10.1021/cm0014076>
5. Liu, L., Yoo, S.H., Lee, S.A., and Park, S., Wet-Chemical Synthesis of Palladium Nanosprings, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, no. 9, p. 3979.
<https://doi.org/10.1021/nl202332x>
6. Feng, H., Elam, J.W., Libera, J.A., Pellin, M.J., and Stair, P.C., Oxidative dehydrogenation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide nanoliths, *J. Catal.*, 2010, vol. 269, no. 2, p. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.026>
7. Li, S.J., Li, J., Wang, K., Wang, C., Xu, J.J., Chen, H.Y., Xia, X.H., and Huo, Q., A nanochannel array-based electrochemical device for quantitative label-free DNA analysis, *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 11, p. 6417.
<https://doi.org/10.1021/nn101050r>
8. Xu, C.L., Li, H., Zhao, G.Y., and Li, H.L., Electrodeposition and magnetic properties of Ni nanowire arrays on anodic aluminum oxide/Ti/Si substrate, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 253, no. 3, p. 1399.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.056>
9. Davydov, D.N., Sattari, P.A., AlMawlawi, D., Osika, A., Haslett, T.L., and Moskovits, M., Field emitters based on porous aluminum oxide templates, *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 86, p. 3983.
<https://doi.org/10.1063/1.371317>
10. Колмычек, И.А., Малышева, И.В., Новикова, В.Б., Майдыковский, А.И., Леонтьев, А.П., Напольский, К.С., Мурзина, Т.В. Оптические свойства гиперболических метаматериалов (миниобзор). *ЖЭТФ*. 2021. № 11–12. С. 727.
<https://doi.org/10.31857/S1234567821230026>
11. Kolmychek, I.A., Malysheva, I.V., Novikov, V.B., Leontiev, A.P., Napolskii, K.S., and Murzina, T.V., Phase-matched optical second harmonic generation in a hyperbolic metamaterial based on silver nanorods, *Phys. Rev. B*, 2020, vol. 102, no. 24.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.241405>
12. Valizadeh, S., George, J.M., Leisner, P., and Hultman, L., Electrochemical deposition of Co nanowire arrays; quantitative consideration of concentration profiles, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 47, no. 6, p. 865.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00797-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00797-6)
13. Ghahremaninezhad, A. and Dolati, A., Diffusion-Controlled Growth Model for Electrodeposited Cobalt Nanowires in Highly Ordered Aluminum Oxide Membrane, *ECS Transactions*, 2010, vol. 28, no. 17, p. 13.
<https://doi.org/10.1149/1.3503348>
14. Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borrás, C., and Scharifker, B.R., Modeling the Growth of Nanowire Arrays in Porous Membrane Templates, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 8, E3341.
<https://doi.org/10.1149/2.039408jes>
15. Fang, A. and Haataja, M., Modeling and Analysis of Electrodeposition in Porous Templates, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 13, D875.
<https://doi.org/10.1149/2.1331713jes>
16. Chen, L., Zhang, H.W., Liang, L.Y., Liu, Z., Qi, Y., Lu, P., Chen, J., and Chen, L.Q., Modulation of dendritic patterns during electrodeposition: A nonlinear phase-field model, *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, p. 376.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.055>
17. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 96, p. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.079>
18. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 112, p. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.171>
19. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Modeling of metal electrodeposition in the pores of anodic aluminum oxide, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 799.
<https://doi.org/10.1134/S1023193515090049>
20. Bograchev, D.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Mass transfer during metal electrodeposition into the pores of anodic aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 207, p. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.119>
21. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959.
22. Shin, S., Al-Housseiny, T.T., Kim, B.S., Cho, H.H., and Stone, H.A., The Race of Nanowires: Morphological Instabilities and a Control Strategy, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 8, p. 4395.
<https://doi.org/10.1021/nl501324t>
23. Li, F., Zhang, L., and Metzger, R.M., On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide, *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 9, p. 2470.
<https://doi.org/10.1021/cm980163a>
24. Lee, W., Ji, R., Gösele, U., and Nielsch, K., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature Mater.*, 2006, vol. 5, p. 741.
<https://doi.org/10.1038/nmat1717>
25. 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., and Grigoriev, S.V., The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum, *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 48, p. 23726.
<https://doi.org/10.1021/jp207753v>
26. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Romanchuk, A.Y., Kapitanova, O.O., Mankevich, A.S., Lebedev, V.A., and Eliseev, A.A., Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 24, p. 11922.
<https://doi.org/10.1039/C2JM31710A>
27. Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Yakovenko, E.V., Zabelin, A.V., and Napolskii, K.S., Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline

- metal substrates, *J. Appl. Cryst.*, 2013, vol. 46, p. 1705.
<https://doi.org/10.1107/S002188981302579X>
28. Petukhov, D.I., Napolskii, K.S., and Eliseev, A.A., Permeability of anodic alumina membranes with branched channels, *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, p. 335601.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/33/335601>
29. Lim, J.H. and Wiley, J.B., Controlling Pore Geometries and Interpore Distances of Anodic Aluminum Oxide Templates via Three-Step Anodization, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, vol. 15, no. 1, p. 633.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9245>
30. Kasi, A.K. and Kasi, J.K., Bending and branching of anodic aluminum oxide nanochannels and their applications, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2012, vol. 30, no. 3, p. 2166.
<https://doi.org/10.1116/1.4711246>
31. Petukhov, D.I., Napolskii, K.S., Berekchiyan, M.V., Lebedev, A.G., and Eliseev, A.A., Comparative Study of Structure and Permeability of Porous Oxide Films on Aluminum Obtained by Single- and Two-Step Anodization, *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, no. 16, p. 7819.
<https://doi.org/10.1021/am401585q>
32. Choi, Y.C. and Bu, S.D., Nanopore Domain Growth Behavior by Nanopore Changes Near Domain Boundaries in Porous Anodic Alumina, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, vol. 11, no. 2, p. 1346.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3393>
33. Shim, S.J., Jo, K.G., and Kim, Y.Y., Fabrication and Growth of Ni Nanowires by using Anodic Aluminum Oxide (AAO) Template via Electrochemical Deposition, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, 2011, vol. 18, no. 1, p. 49.
<https://doi.org/10.4150/KPMI.2011.18.1.049>
34. Liu, Y., Chang, Y., Ling, Z., Hu, X., and Li, Y., Structural coloring of aluminum, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, no. 12, p. 1336.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.008>
35. Kushnir, S.E. and Napolskii, K.S., Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina, *Materials & Design*, 2018, vol. 144, p. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
36. Noyan, A.A., Leontiev, A.P., Yakovlev, M.V., Roslyakov, I.V., Tsirlina, G.A., and Napolskii, K.S., Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 226, p. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.142>
37. Liu, P., Singh, V.P., and Rajaputra, S., Barrier layer non-uniformity effects in anodized aluminum oxide nanopores on ITO substrates, *J. Membrane Sci.*, 2009, vol. 21, no. 11, p. 115303.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/11/115303>
38. Noyan, A.A. and Napolskii, K.S., Birefringence in anodic aluminum oxide: an optical method for measuring porosity, *Materials Advances*, 2022, vol. 3, p. 3642.
<https://doi.org/10.1039/D2MA00111J>
39. Lide, R.L., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2004.