

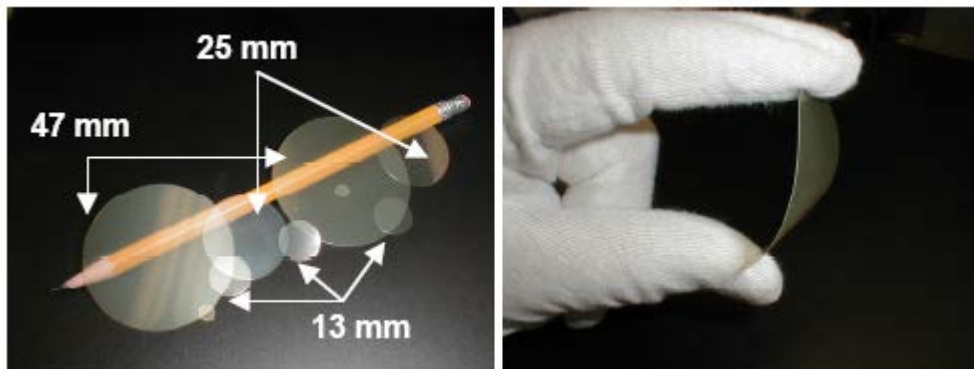


МГУ имени М.В. Ломоносова

**Темплатное электроосаждение металлов
в пористые матрицы
из анодного оксида алюминия**

Кирилл Напольский

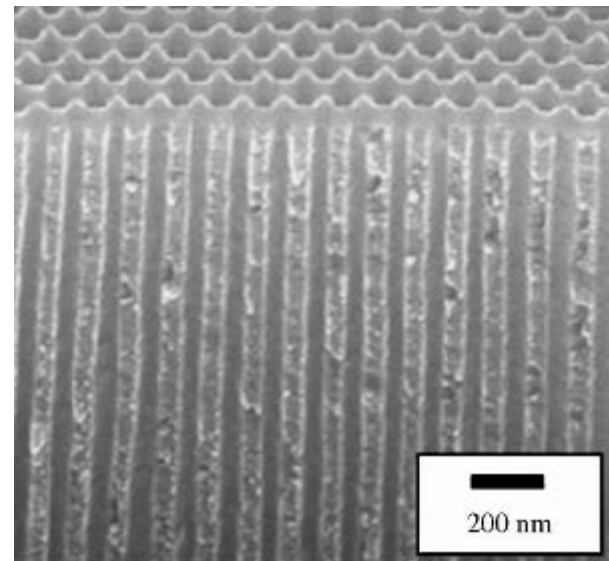
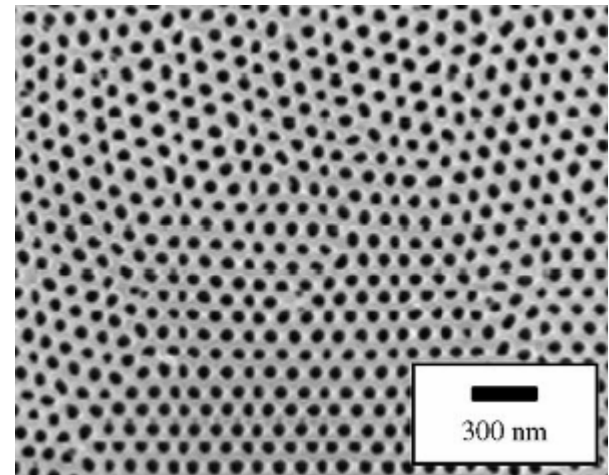
Пористые пленки анодного оксида алюминия



www.synkera.com

Уникальные свойства:

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



Применение

Пористые пленки анодного оксида алюминия уже используются в промышленности для:

- увеличения коррозионной устойчивости
- улучшения износостойкости
- увеличения адгезии (клеи, краски)
- декорирования
- создания диэлектрического покрытия (конденсаторы)

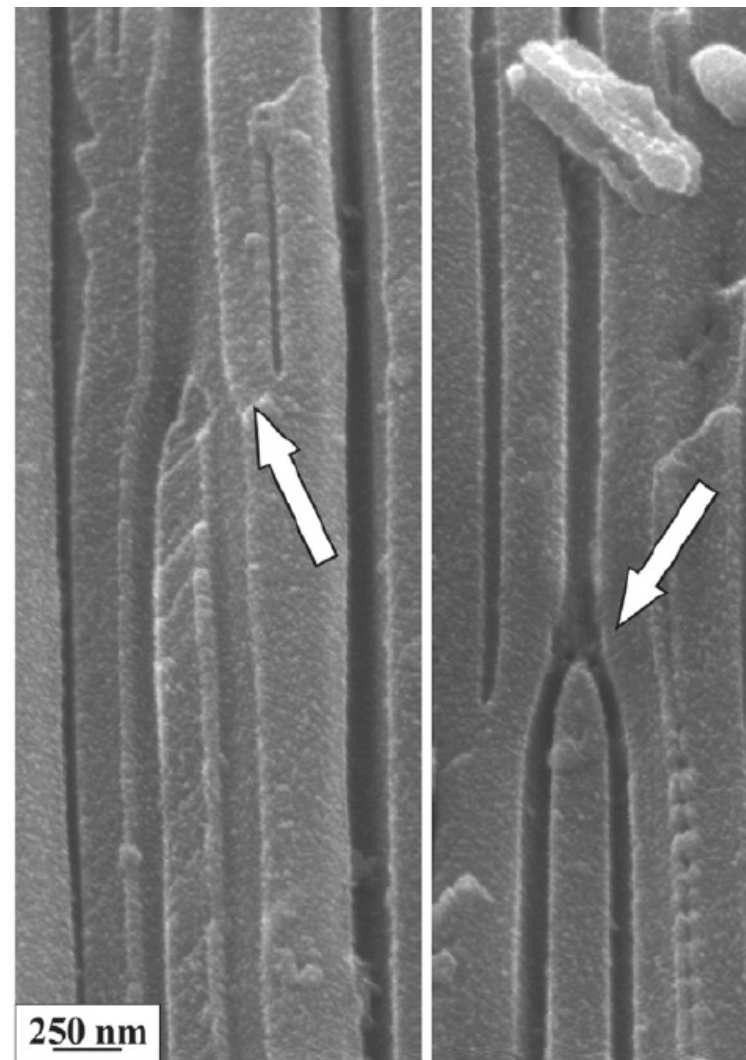
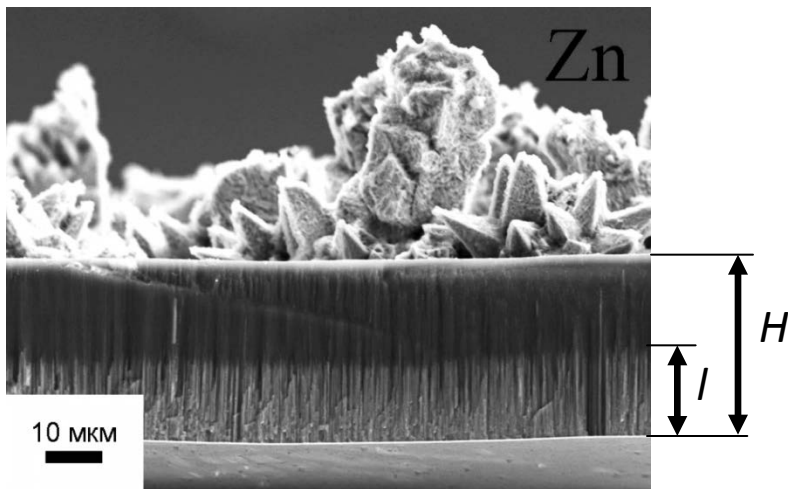
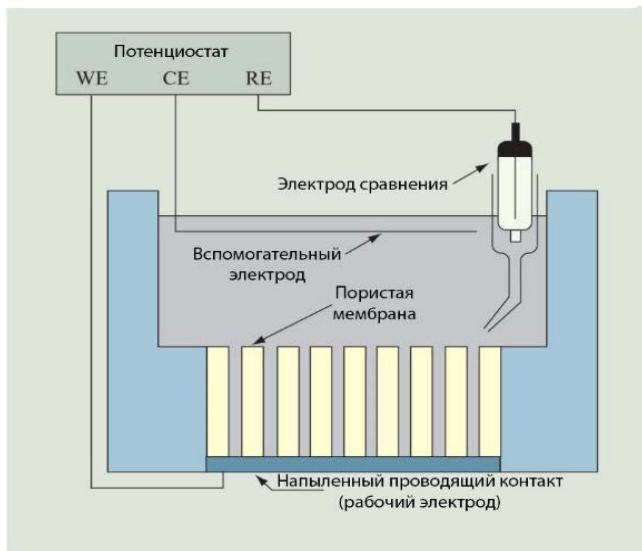
Новые области использования:

- неорганические мембраны
- носители для катализаторов
- изменяющие цвет декоративные покрытия
- матрицы для формирования 1D наноструктур



www.sapphrealuminium.com.au

Темплатное электроосаждение



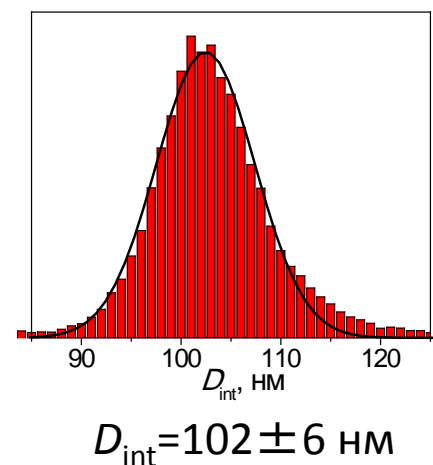
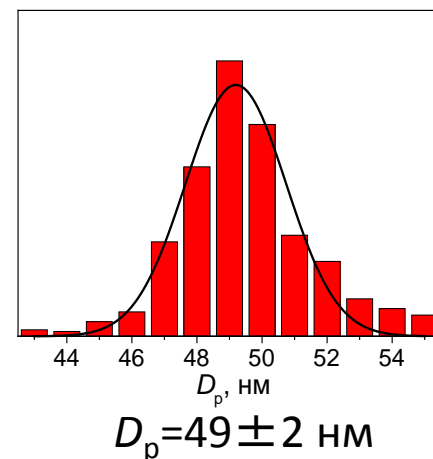
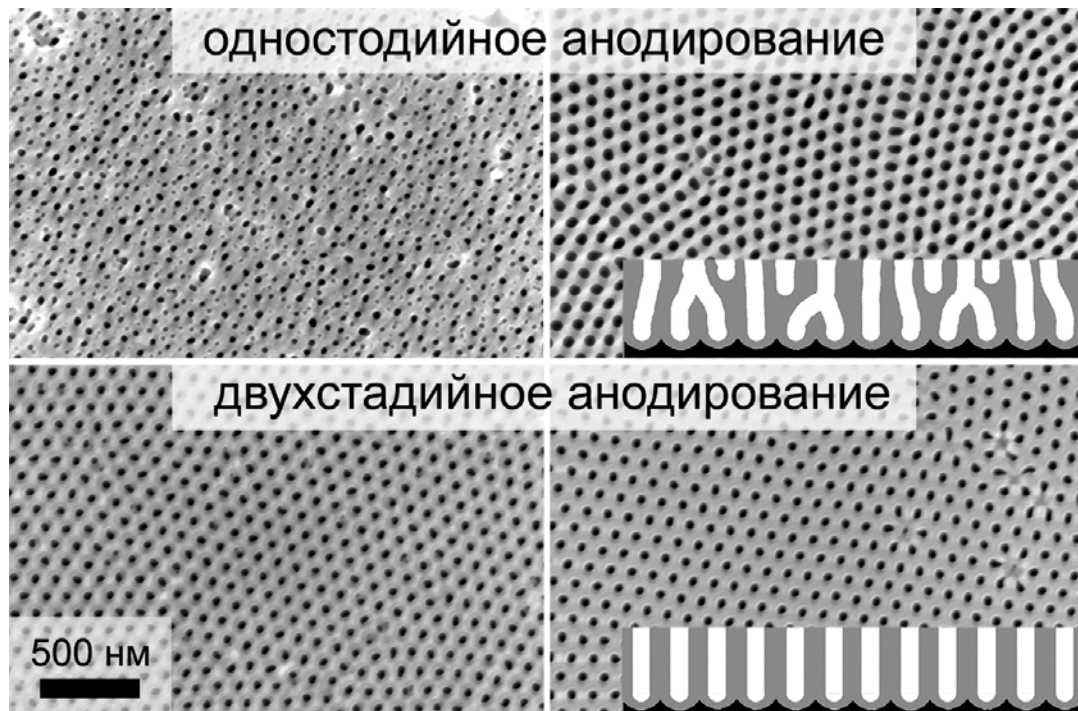
Наличие двух фронтов роста нанонитей!

L. Sun et al., IBM J. Res. Dev., 2005, v. 49, p. 79

K.S. Napolskii et al., J. Phys. Chem. C, 2011, v. 115, p. 23726.

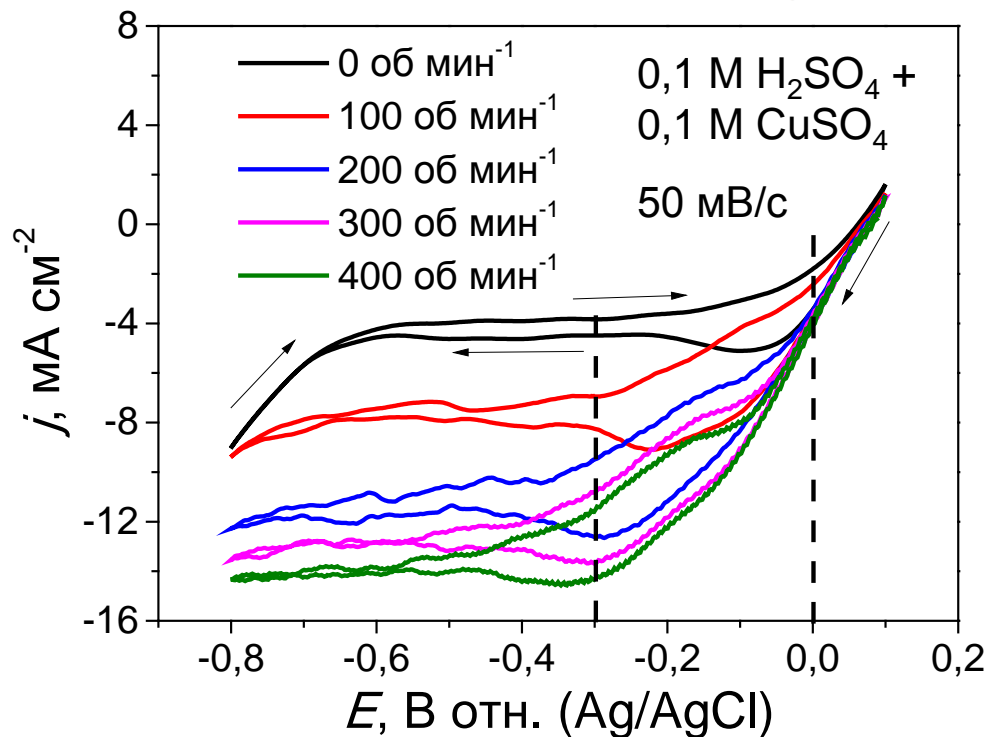
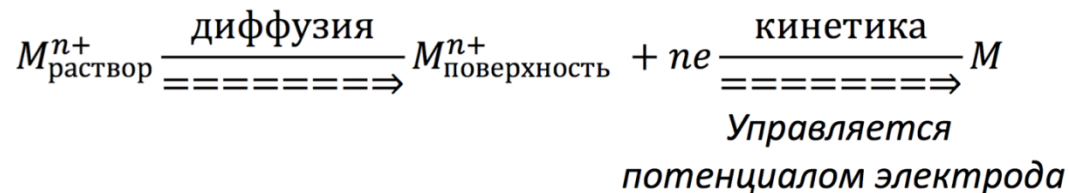
Матрицы анодного оксида алюминия

0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 В, 0 ° С



В матрицах, полученных методом двухстадийного анодирования, содержится гораздо меньше ветвящихся пор

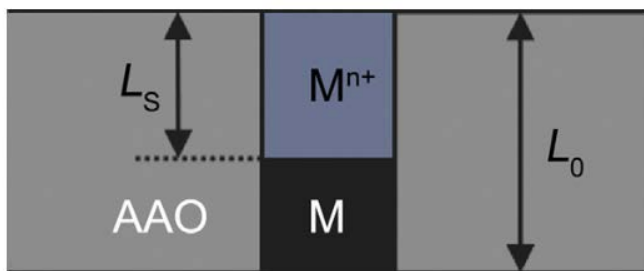
Выбор условий электроосаждения



Режимы электроосаждения:

- кинетический ($E_d > 0$ В)
- смешанный ($-0,3$ В $< E_d < 0$ В)
- диффузионный ($E_d < -0,3$ В)

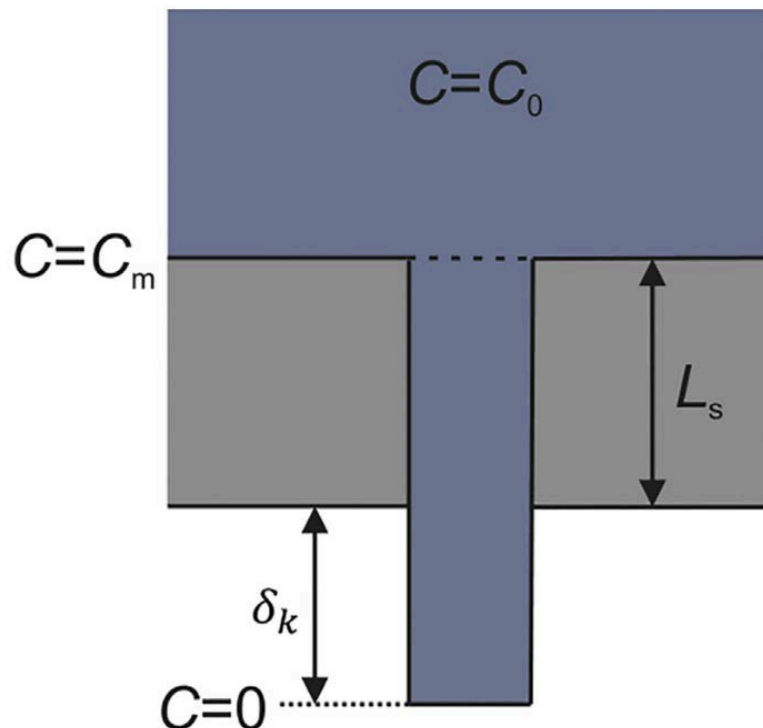
Моделирование роста металла в поре



$$\frac{dL_s}{dt} = - \frac{MD \left(C_m + \left(\frac{nF\rho C_0}{j_0 M} \right) \left(\frac{dL_s}{dt} \right) \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) \right)}{\rho L_s}$$

$$\delta_k = \left(\frac{nFC_0 D}{j_0} \right) \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT} \right)$$

$$\frac{dL_s}{dt} = - \frac{MD}{\rho} \frac{C_m}{(L_s + \delta_k)} \quad K = \frac{\delta_k}{L_0}$$



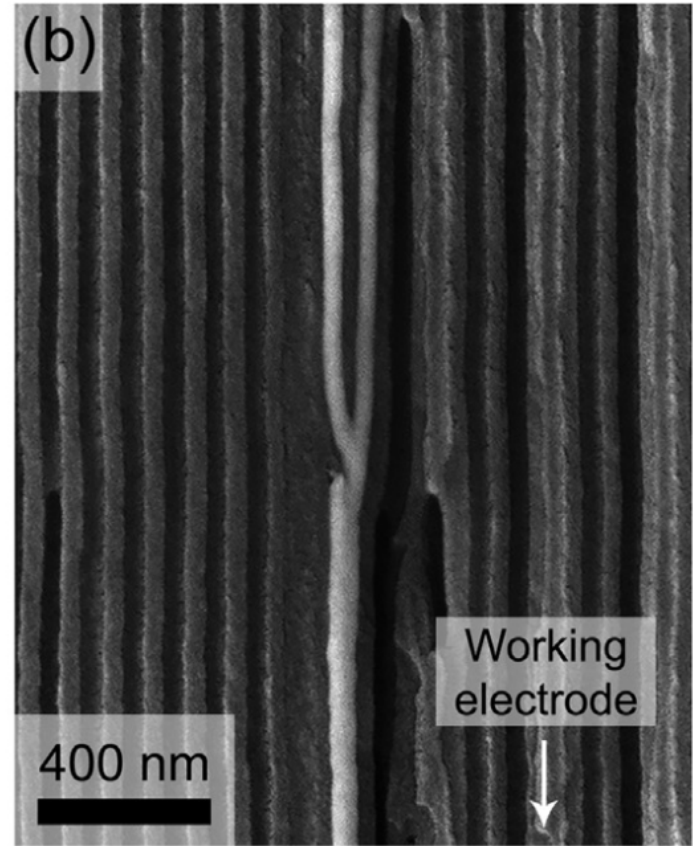
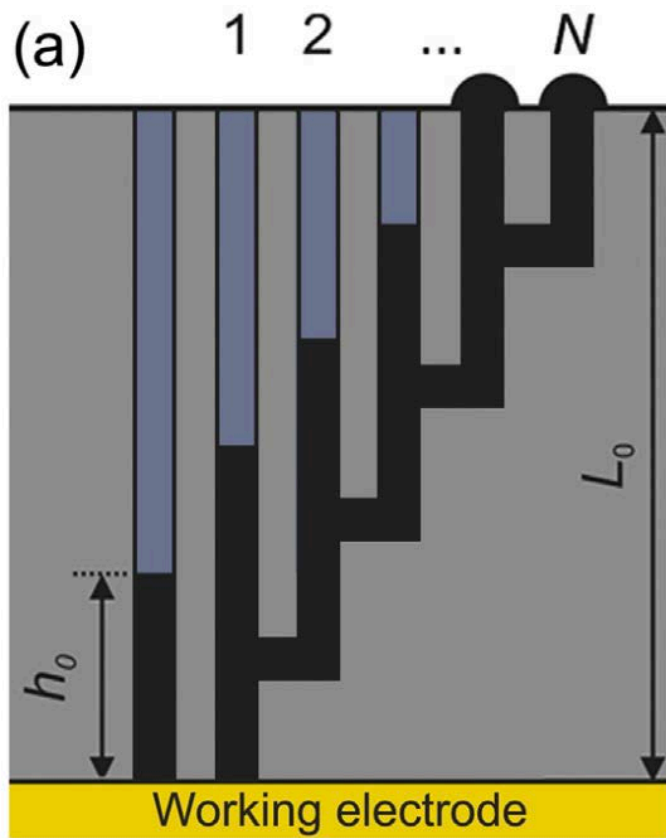
D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov, Electrochim. Acta, 2013, v. 96, p. 1.

D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov, Electrochim. Acta, 2013, v. 112, p. 279.

D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov, Russ J. Electrochem., 2015, v. 51, p. 799.

Электроосаждение в смешанном режиме может быть сведено к диффузионному случаю

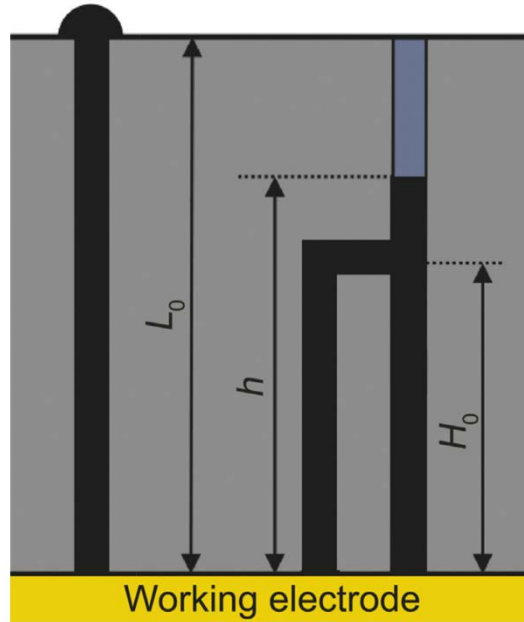
«Вилки» вверх



$$\frac{h_0}{L_0} = (1 + K) - \sqrt{1 + K^2 - \frac{4}{3\sqrt{N}}}$$

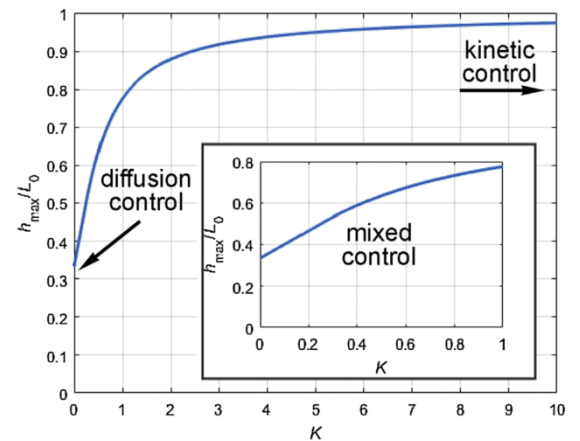
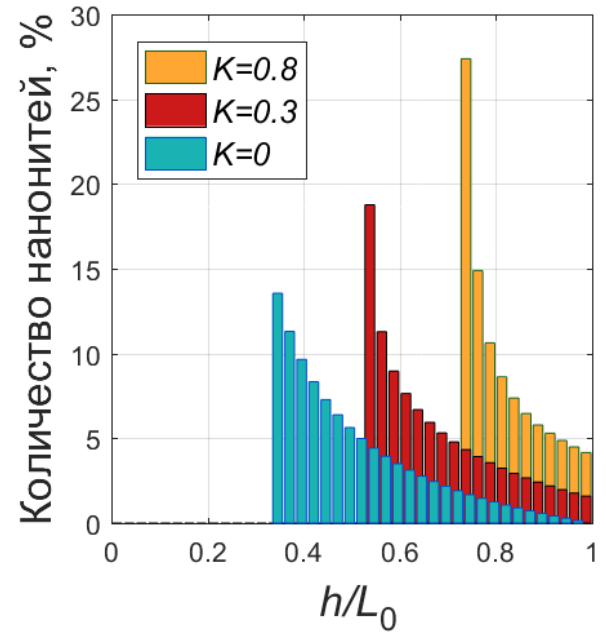
Первыми на поверхность выходят нити, растущие в ветвящихся порах

«Вилки» вниз



$$\frac{H_0}{L_0} \leq \frac{1+2K}{3}, \quad \frac{h}{L_0} = (1+K) - \sqrt{1+K^2 - \left(1 - \left(\frac{H_0}{L_0}\right)^2\right)^2 - \left(\frac{H_0}{L_0}\right)^2}$$

$$\frac{H_0}{L_0} > \frac{1+2K}{3}, \quad \frac{h}{L_0} = \left(2 - \frac{H_0}{L_0} + K\right) - \sqrt{\left(2 - \frac{H_0}{L_0} + K\right)^2 - (1+2K)}$$

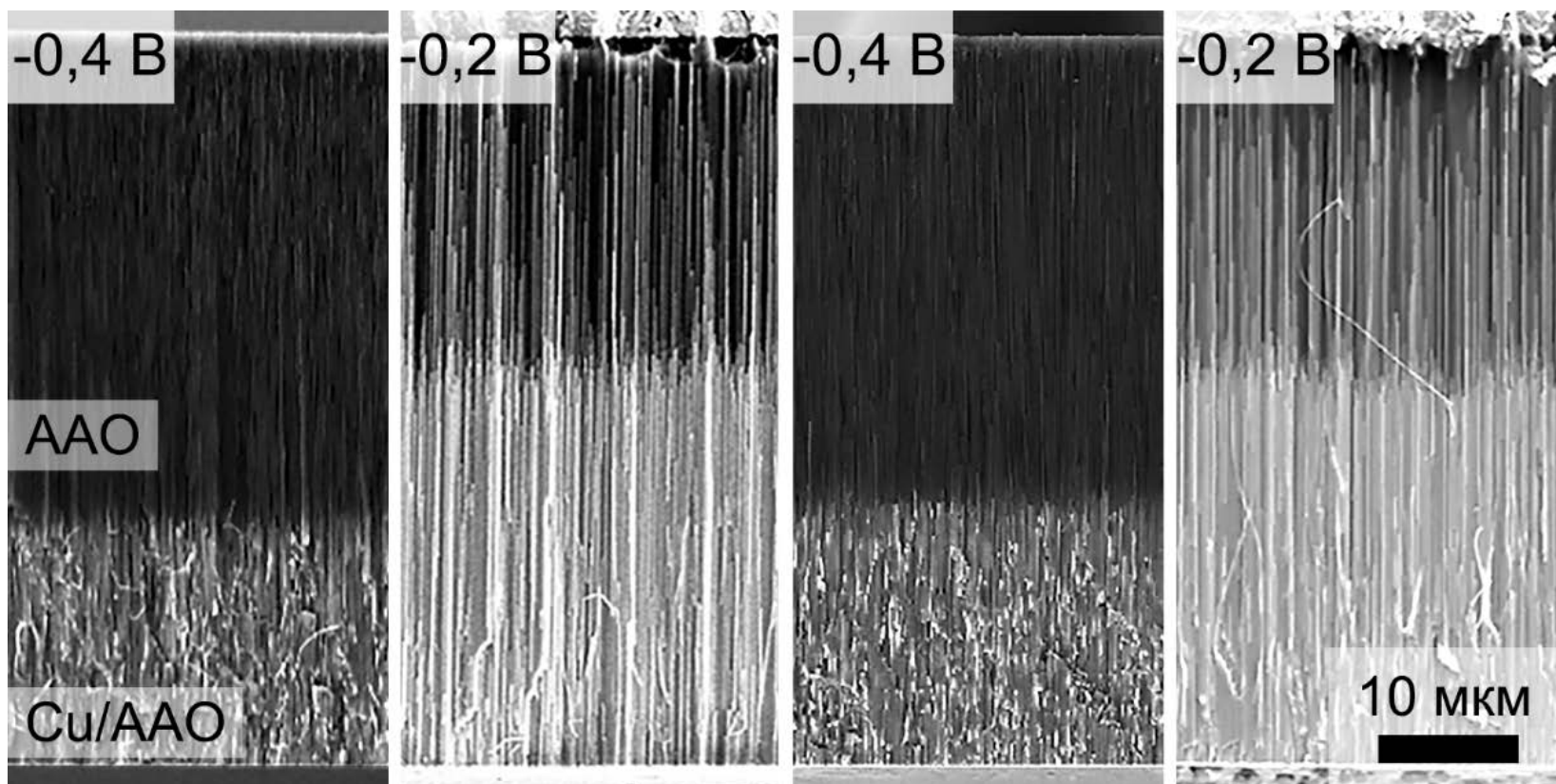


Теория предсказывает появление второго фронта роста нанонитей

Влияние потенциала осаждения

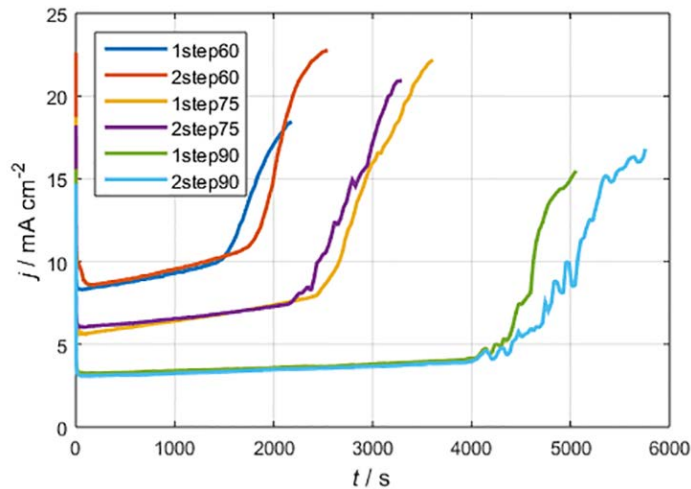
неупорядоченная структура

упорядоченная структура



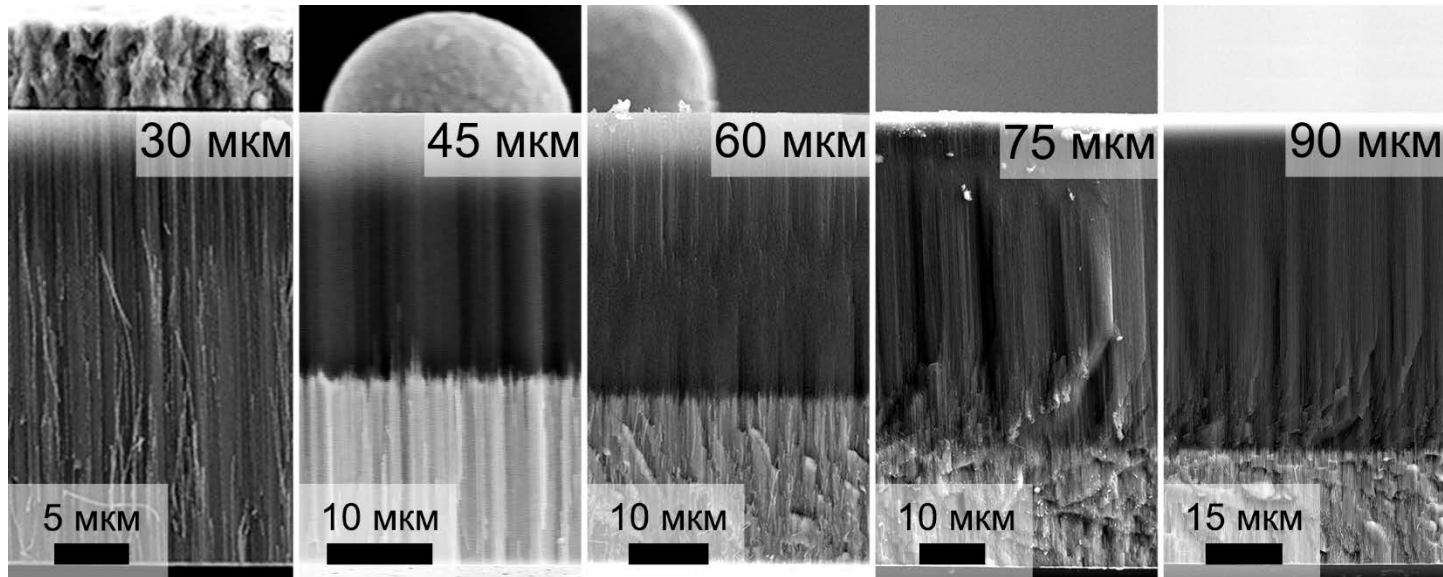
Уменьшение перенапряжения приводит к увеличению степени заполнения и увеличению дисперсии нитей по длине

Влияние толщины матрицы



Рост нитей
в матрице

Выход на
поверхность



*Наиболее высокие степени заполнения достигаются
при использовании тонких матриц*

Выводы

- Предложена модель электроосаждения металлов в пористых матрицах анодного оксида алюминия, учитывающая наличие ветвящихся пор.
- При формировании металлического контакта на верхней поверхности плёнки нанонити в прямых каналах растут медленнее, чем в ветвящихся, что приводит к низким степеням заполнения матрицы.
- При напылении токосъёмника на нижнюю поверхность матрицы медленнее растут нити в ветвящихся каналах, формируя второй фронт роста.
- Наибольшие степени заполнения достигаются при осаждении металла в тонкие матрицы в смешанном и кинетическом режимах.

Electrochimica Acta 226 (2017) 60–68



Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching



Alexey A. Noyan^a, Alexey P. Leontiev^b, Maxim V. Yakovlev^b, Ilya V. Roslyakov^{b,c}, Galina A. Tsirlina^{c,1}, Kirill S. Napolskii^{b,c,*}

^a Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Russia

^b Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

^c Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 November 2016

Received in revised form 23 December 2016

Accepted 23 December 2016

Available online 26 December 2016

ABSTRACT

A comparative study of electrochemical growth of nanowires in the anodic alumina templates with various degree of porous structure ordering is performed. Scanning electron microscopy and coulometric analysis are used for experimental evaluation of the average filling of pores with metal. The theoretical model of metal growth inside anodic alumina templates is proposed. The model takes into account the presence of branched channels in the real structure of anodic alumina and operates with completeness of