

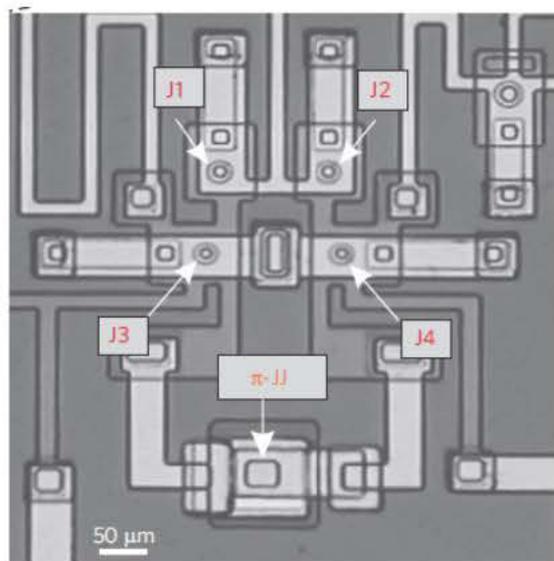
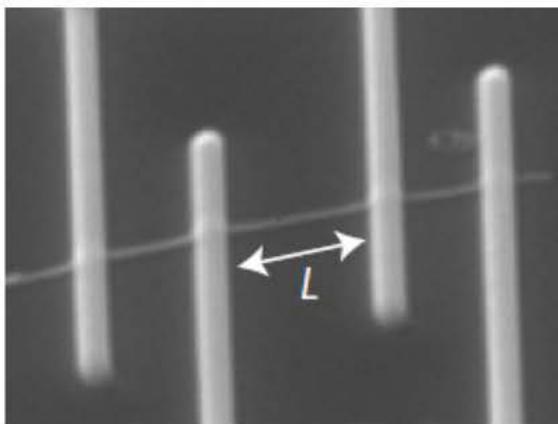


МГУ имени М.В. Ломоносова

**Закономерности формирования нанонитей
при темплатном электроосаждении металлов в
матрицы анодного оксида алюминия**

Кирилл Напольский

Использование металлических нанонитей



Потенциальное применение нанонитей:

- Проводники в микроэлектронике
- Микропловцы
- МЭМС (микроэлектромеханические системы)
- Датчики
- Элементы в сверхпроводящей электронике, π-контакт

J. Wang et al., Nature Phys., 2010, v. 6, p. 389.

A. K. Feofanov et al., Nature Phys., 2010, v. 6, p. 593.

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

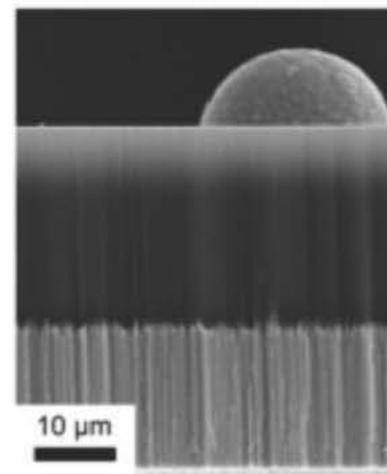
Alexey A. Noyan^a, Alexey P. Leontiev^b, Maxim V. Yakovlev^b, Ilya V. Roslyakov^{b, c}, Galina A. Tsirlina^{c, 1}, Kirill S. Napolskij^{b, c}, , 

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

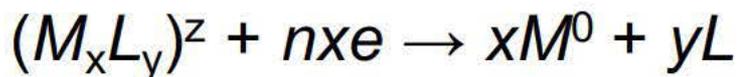
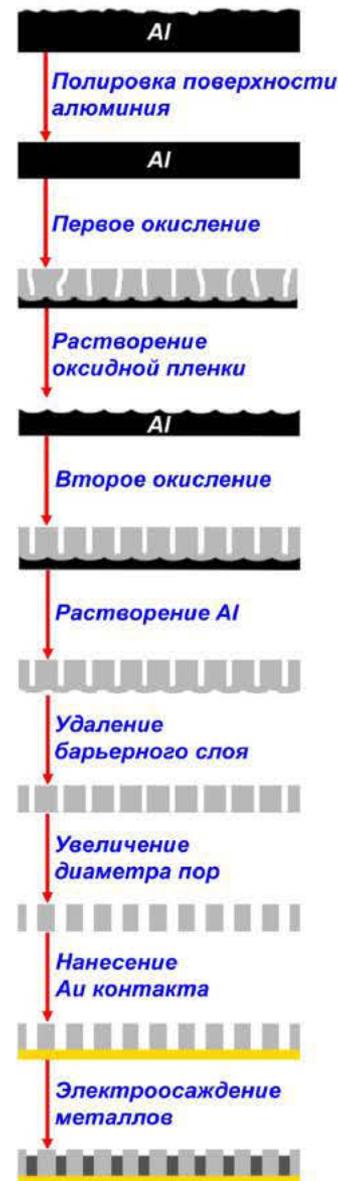
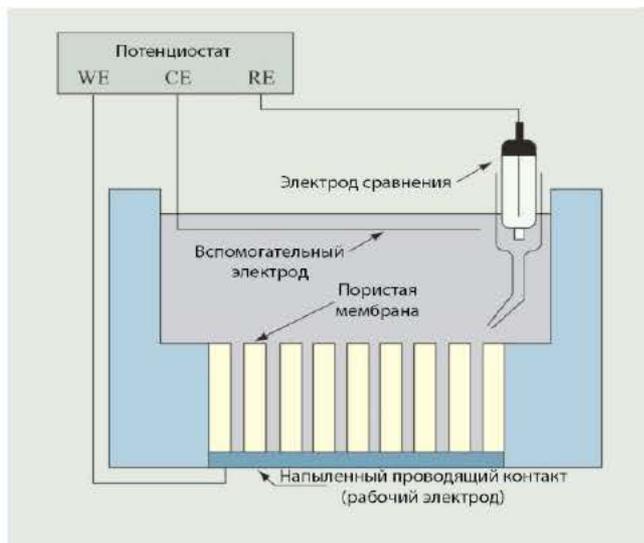
^b Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

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

Received 10 November 2016, Revised 23 December 2016, Accepted 23 December 2016, Available online 26 December 2016



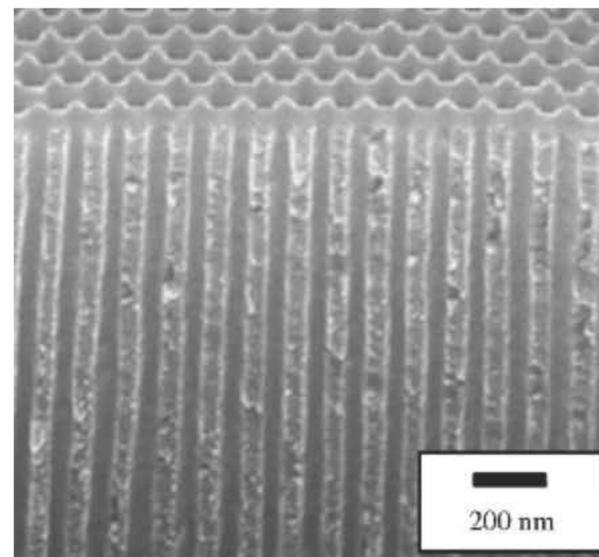
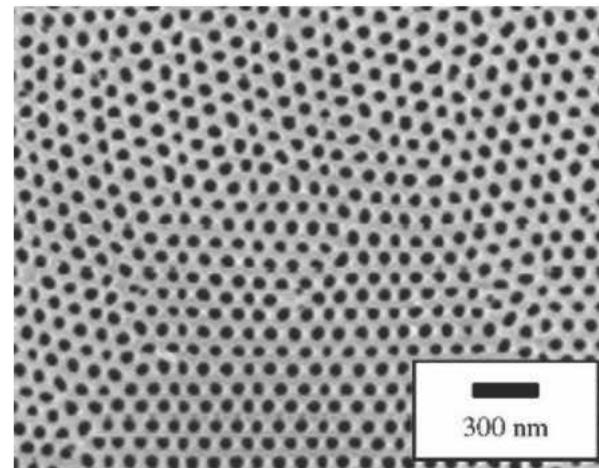
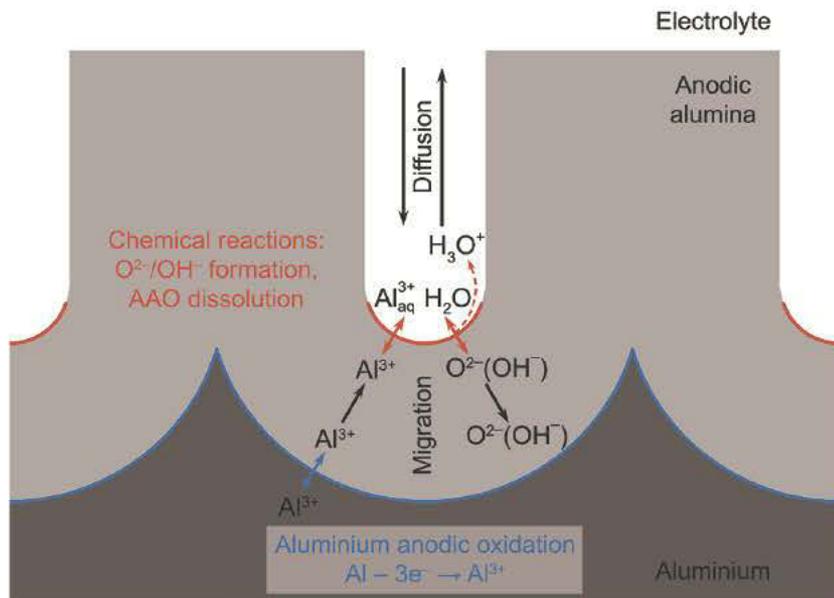
Темплатное электроосаждение



Преимущества получения нанонитей методом темплатного электроосаждения:

- Возможность контроля диаметра, длины, морфологии, состава
- Масштабируемость
- Получение $\sim 10^{10}$ нитей на 1 см^2

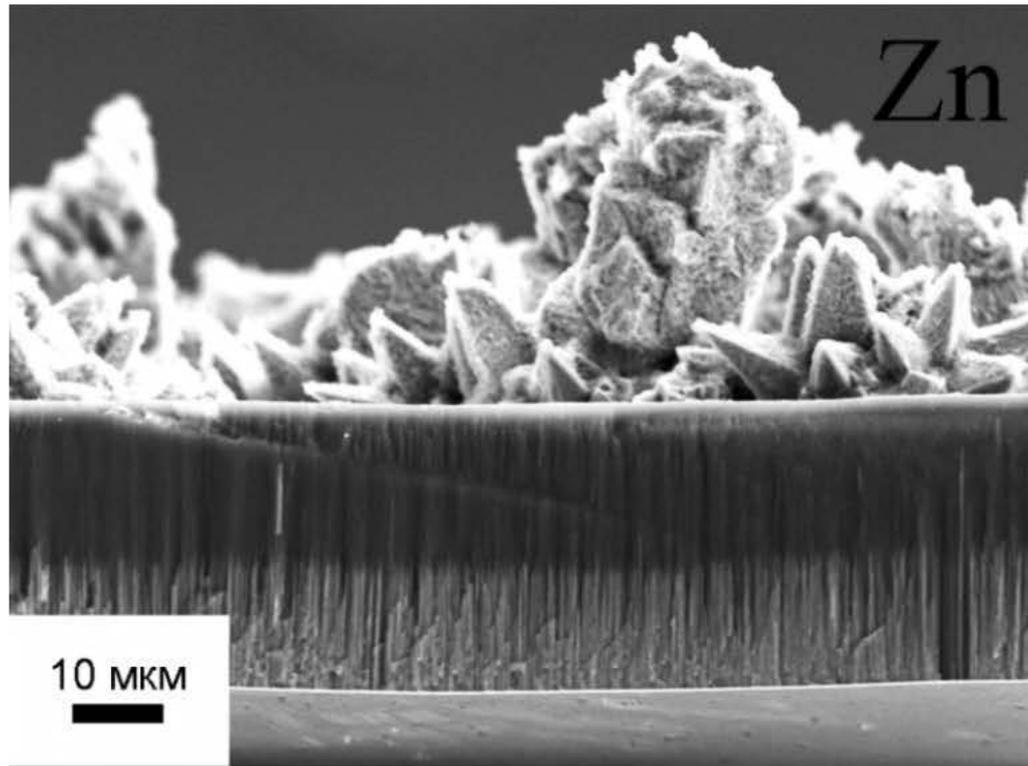
Пористые пленки анодного оксида алюминия



Уникальные свойства:

- Диаметр пор: 3 – 300 нм
- Расстояние между порами: 5 – 500 нм
- Толщина мембран: до 300 мкм
- Малая извилистость пор: $<2^{\circ}$

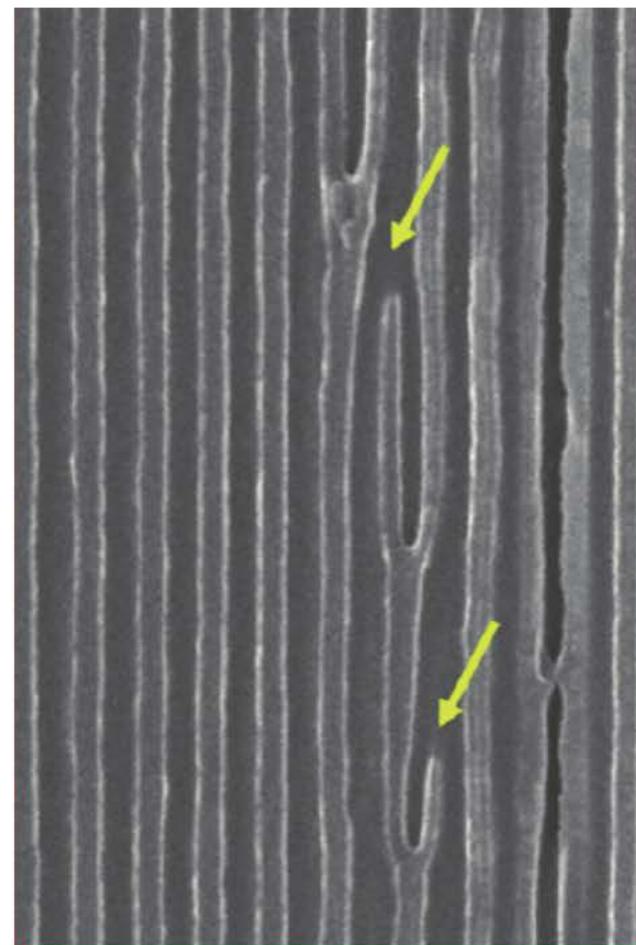
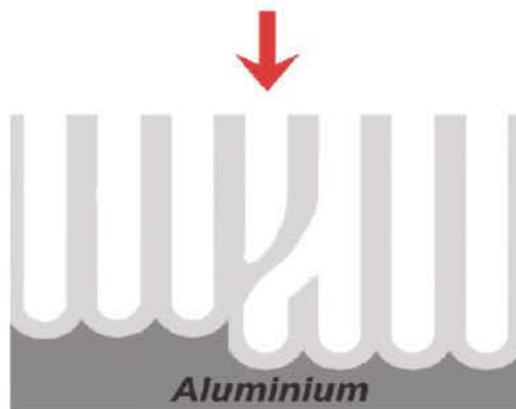
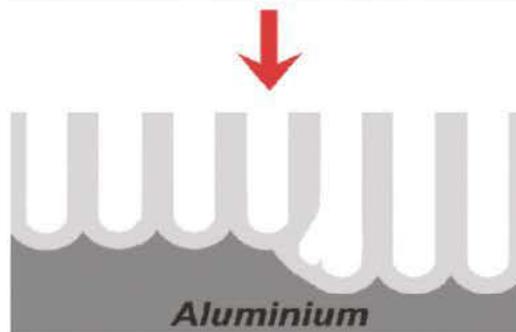
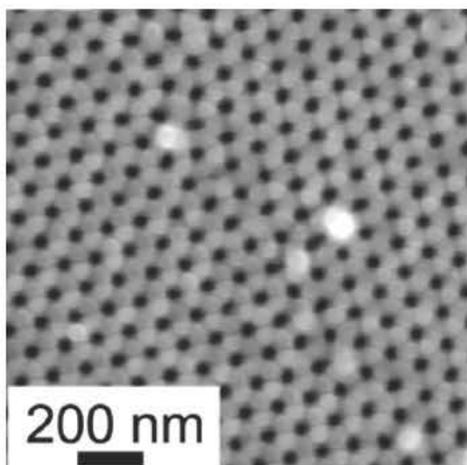
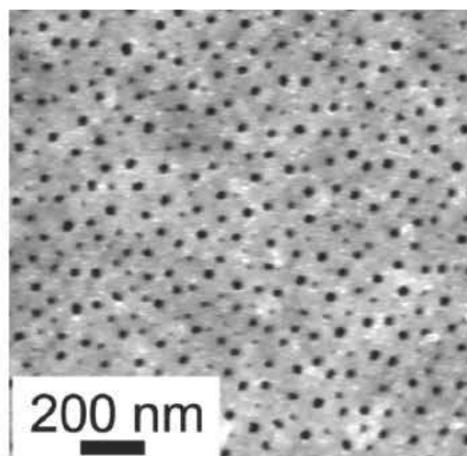
Два фронта роста нанонитей



← Первый фронт
нанонитей

← Второй фронт
нанонитей

Реальная пористая структура матрицы

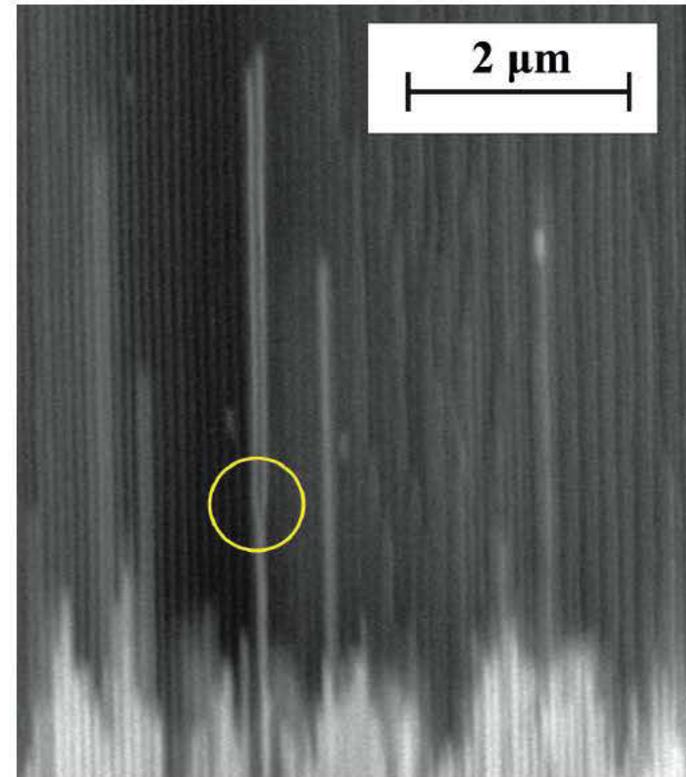
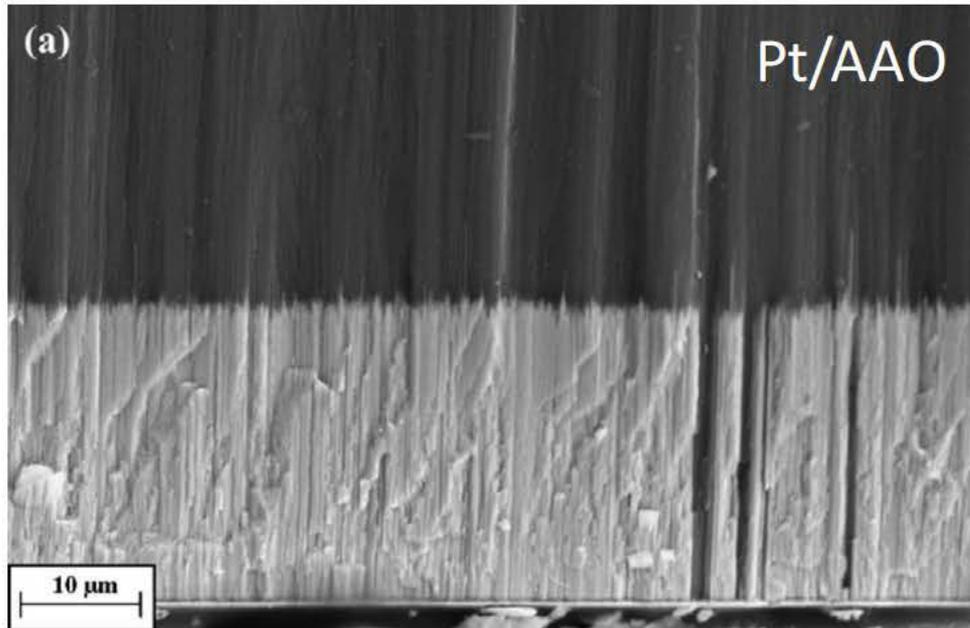


В структуре есть ветвящиеся поры.

«Вилки всегда направлены по направлению роста пор.»

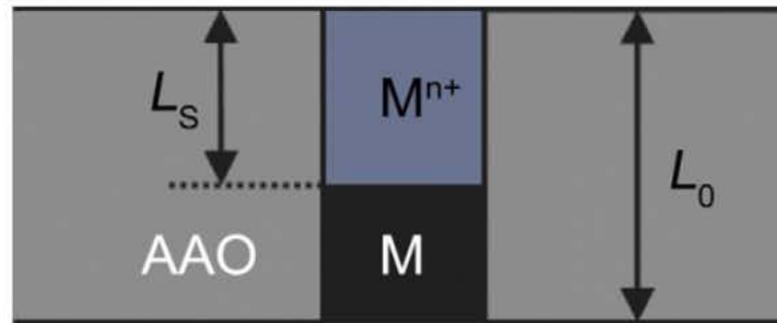
M. Chem. Mater. (1998), 10, 2470–2480, Li
J. Phys. Chem. C (2011), 115, 23726–23731, Napolskii
J. Nanosci. Nanotechnol (2011), 11, 1346–1349, Yong

Морфология нанокompозитов



Моделирование роста металла в поре

потенциалом электрода



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

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

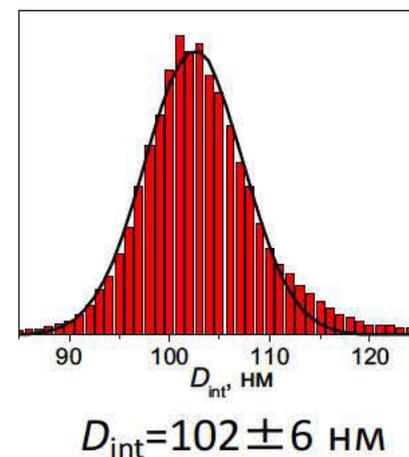
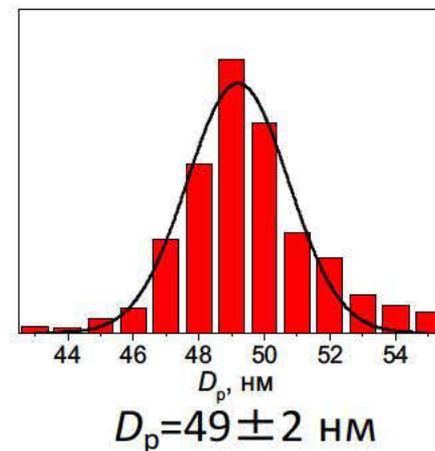
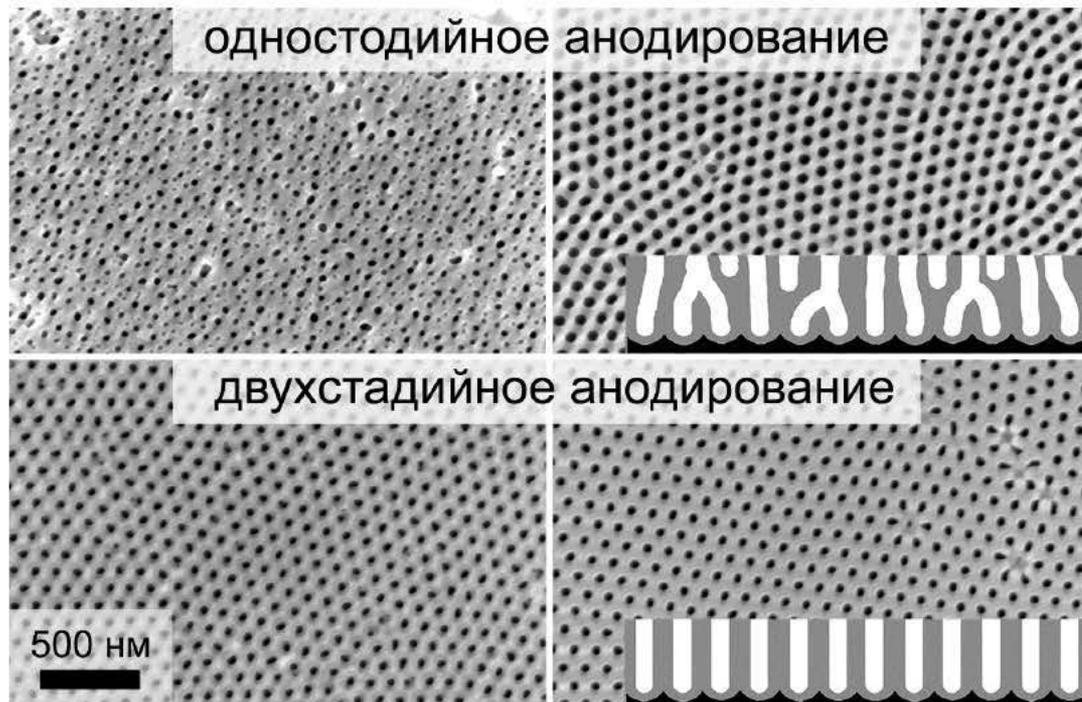
D.A. Bograchev, V.M. Volgin, A.D. Davydov, Electrochim. Acta, 2013, v. 112, p. 279.

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

Скорость роста зависит от концентрации ионов металла в растворе, потенциала электрода и геометрии каналов

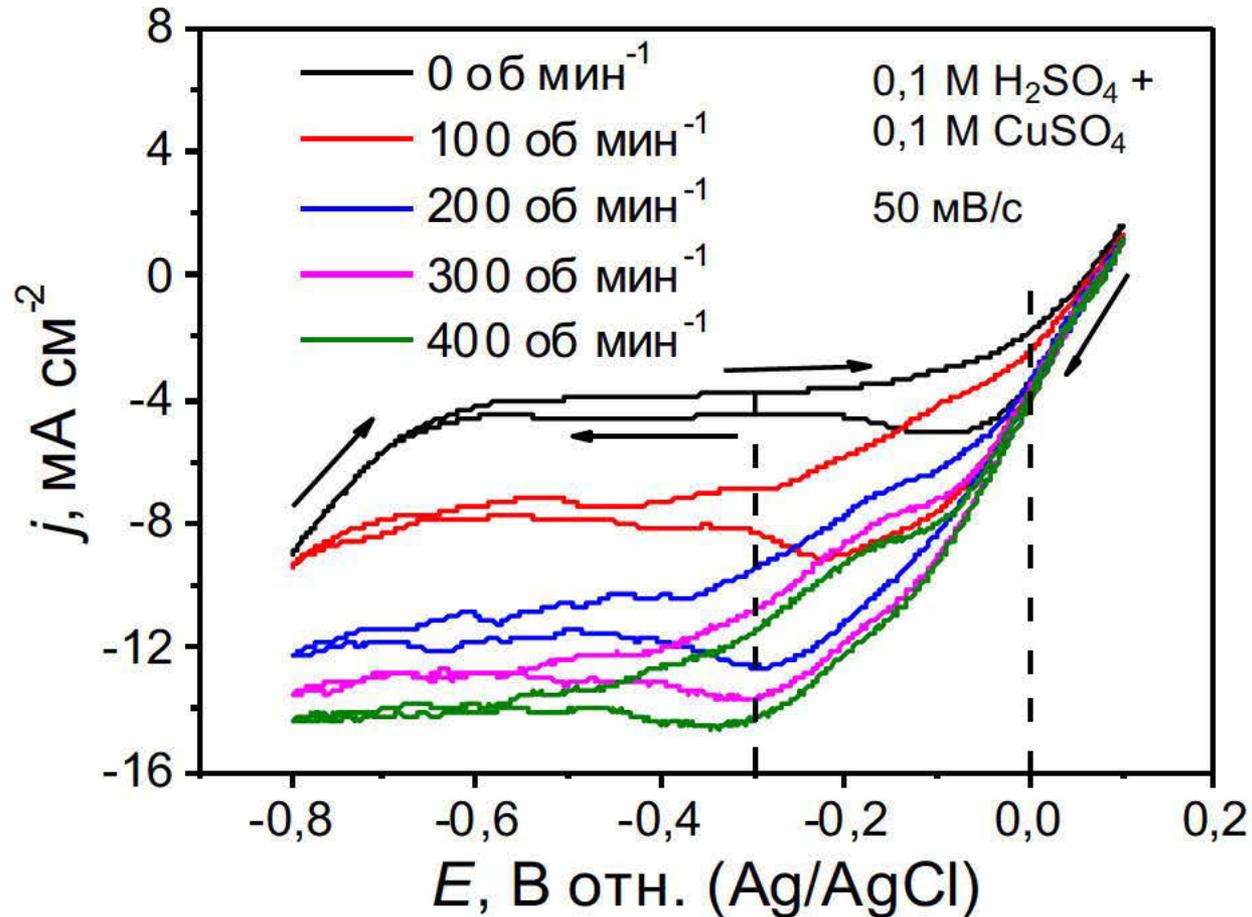
Матрицы анодного оксида алюминия

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



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

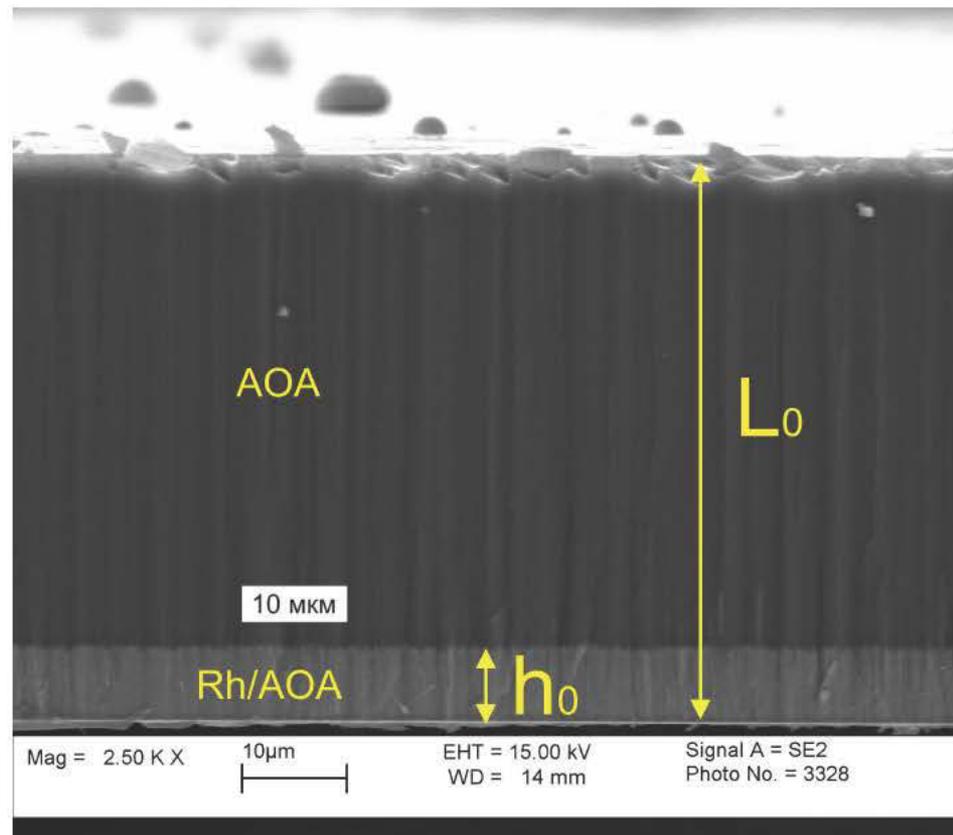
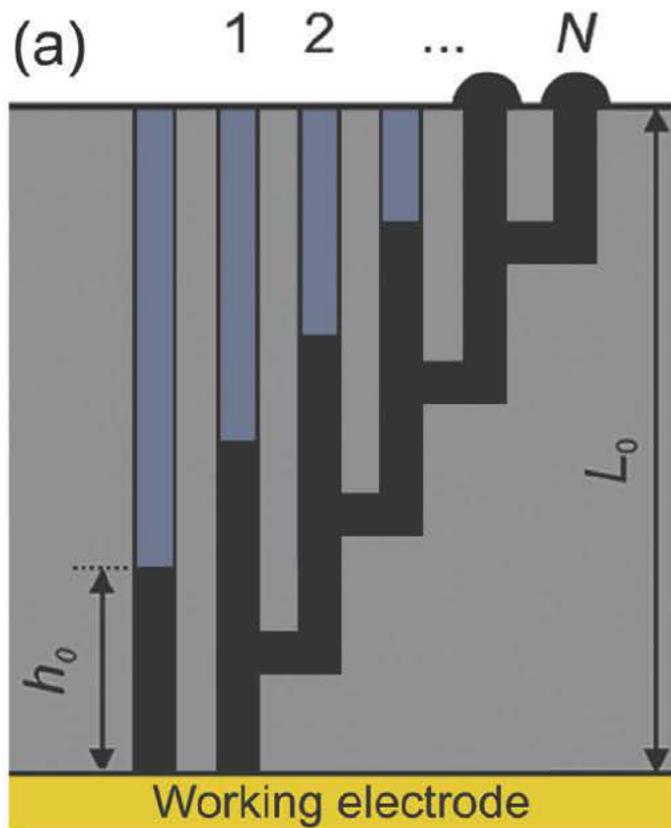
Выбор условий электроосаждения



Режимы электроосаждения:

- кинетический ($E_d > 0 \text{ В}$)
- смешанный ($-0,3 \text{ В} < E_d < 0 \text{ В}$)
- диффузионный ($E_d < -0,3 \text{ В}$)

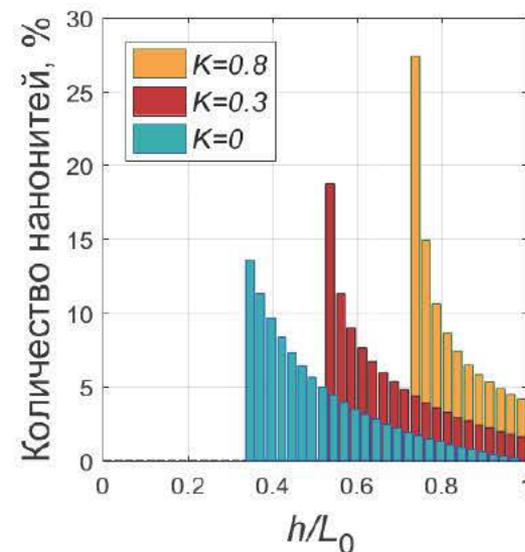
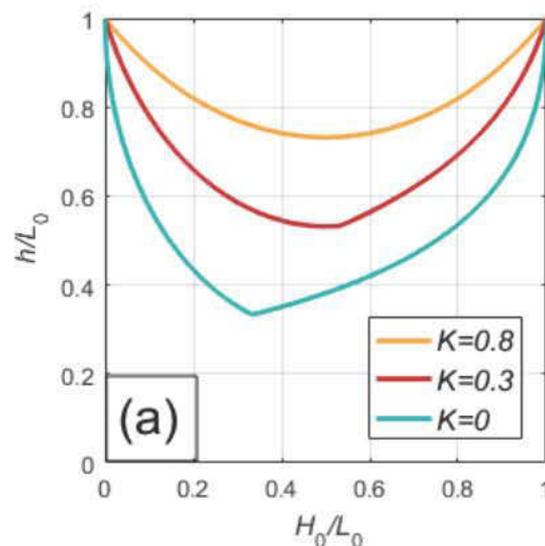
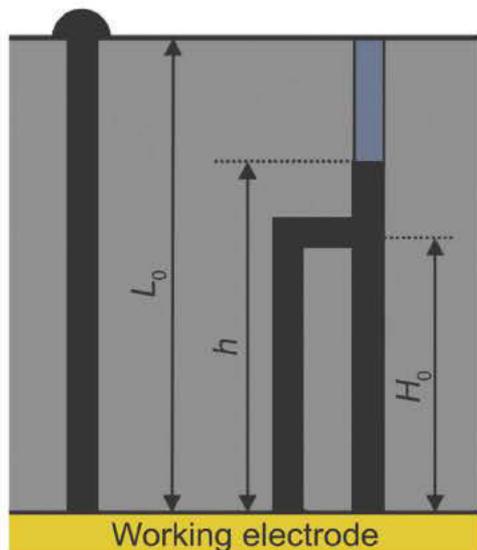
«Вилки» вверх



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

Первыми на поверхность выходят нити, растущие в ветвящихся порах

«Вилки» вниз



Высота нанонитей в двоящихся порах:

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

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

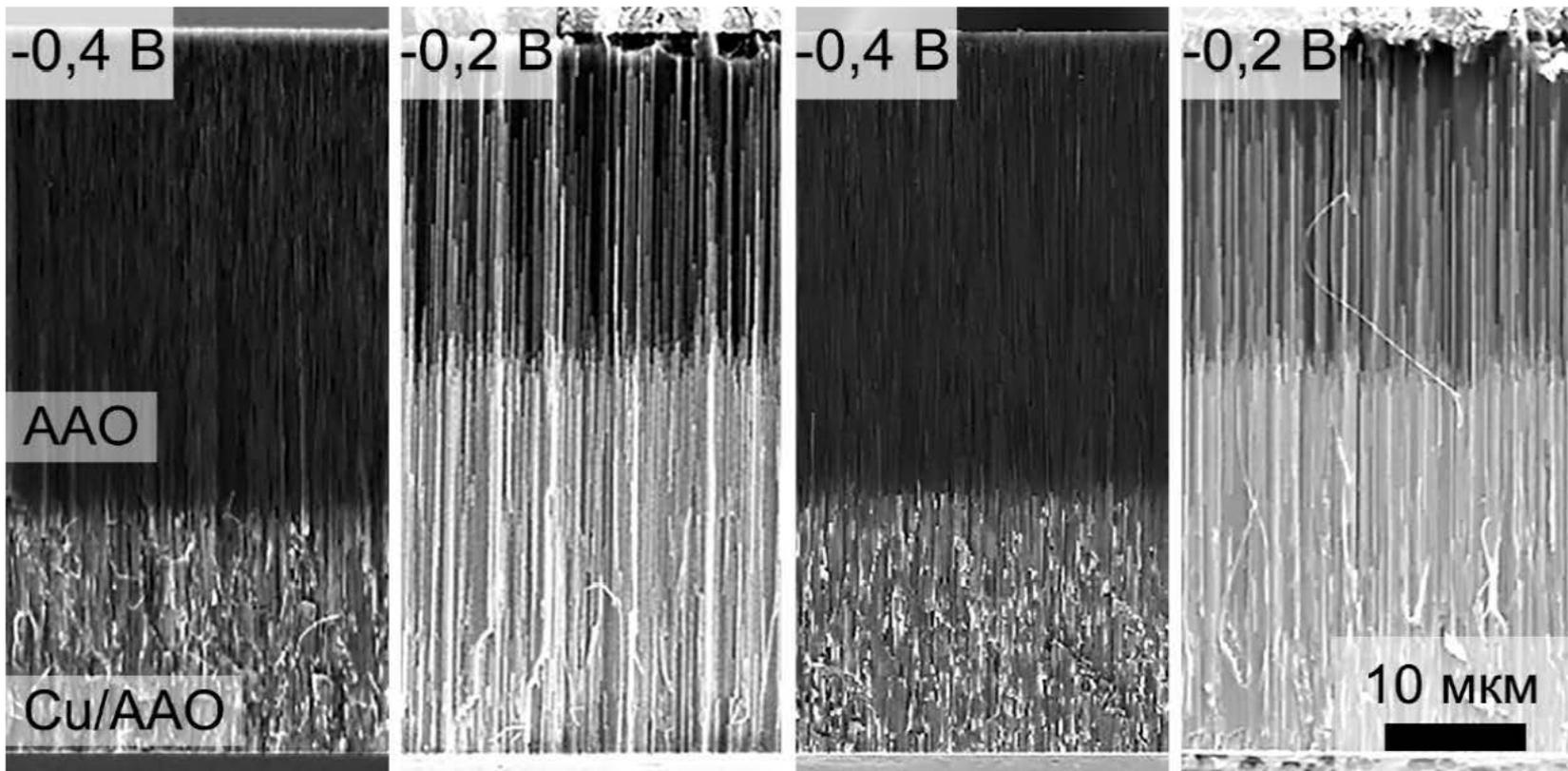


Теория предсказывает появление второго фронта роста нанонитей

Влияние потенциала осаждения

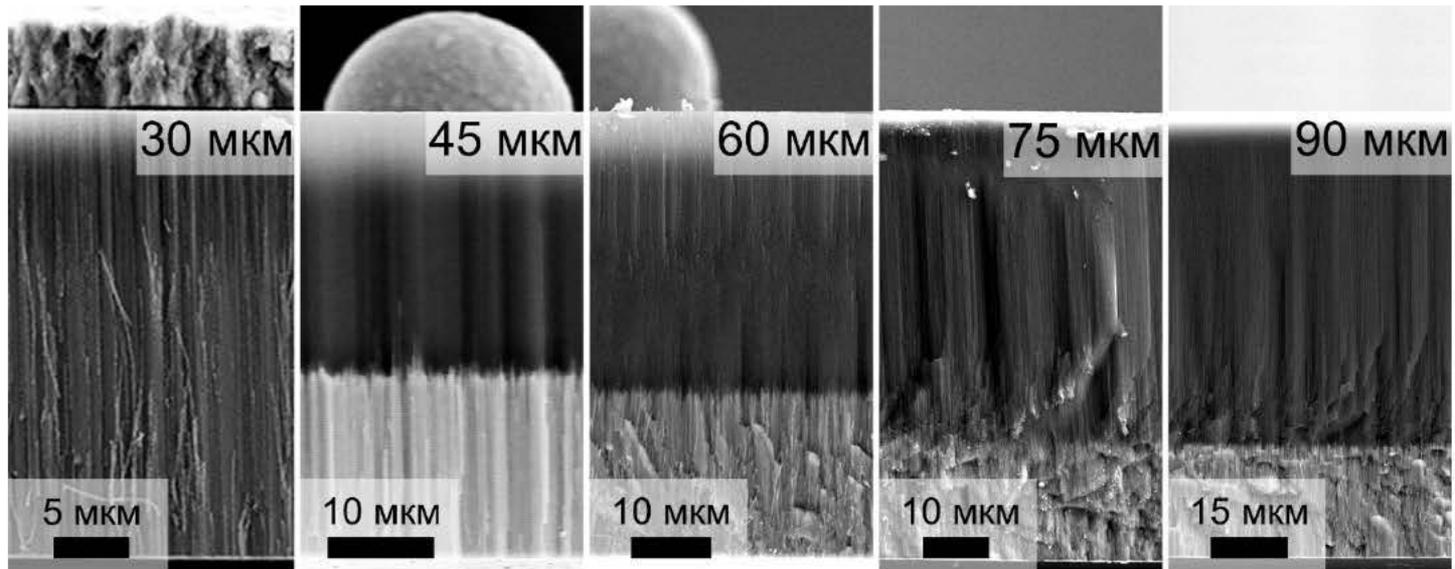
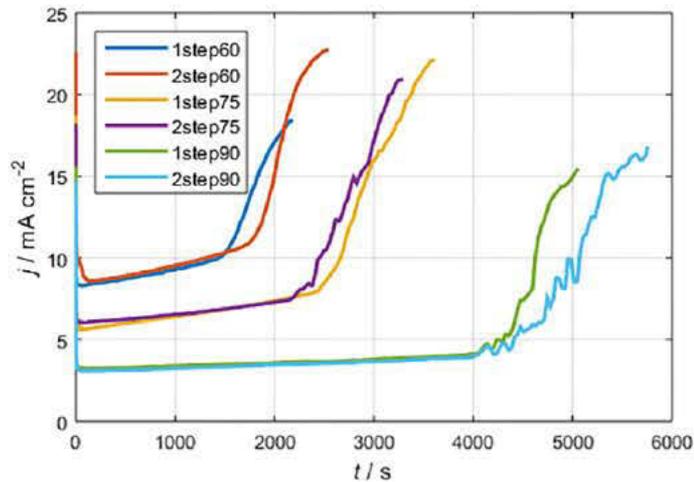
неупорядоченная структура

упорядоченная структура



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

Влияние толщины матрицы



Наиболее высокие степени заполнения достигаются при использовании тонких матриц

Выводы

- Предложена модель электроосаждения металлов в пористых матрицах анодного оксида алюминия, учитывающая наличие ветвящихся пор и позволяющая рассчитать распределение нитей по высоте.
- 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.

