

С.А. Баранов^{*,**}, П.Г. Глоба^{*}, С.П. Ющенко^{*,**}, А.И. Дикусар^{*,**}

О РАЗМЕРНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЗО- И НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ДИАМЕТРЕ ПОР ТЕМПЛАТА

^{*}Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-20028, Республика Молдова
^{**}Приднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, baranov@phys.asm.md

Размерное электроосаждение, или темплатный синтез, – один из методов получения мезо- и наноматериалов. В этом методе на одну из сторон темплата (шаблона) наносится проводящий слой металла, а электроосаждение осуществляется в поры мембраны, причем размеры пор определяют размеры получающегося нанопродукта [1–3].

В качестве шаблона (темплата) используются пористый оксид алюминия [4], мембраны, полученные ионным травлением [5], а также пористые полупроводниковые структуры, изготавливаемые в том числе и методом анодного растворения [6]. В том случае, если поры являются цилиндрическими, скорость осаждения и толщина слоя при заданном количестве пропущенного заряда могут быть рассчитаны в соответствии с законом Фарадея:

$$h = \frac{C}{\rho S} Q, \quad (1)$$

где h – высота осадка; S – площадь цилиндрической поры; Q – количество электричества, пропущенного для получения осадка, ρ и C – плотность и электрохимический эквивалент для данного вещества. Из формулы (1) следует, что скорость роста осадка v постоянна и зависит только от плотности тока j :

$$v = \frac{C}{\rho} j. \quad (2)$$

Однако при изменении размера пор по высоте задача существенно усложняется, и скорость осаждения уже сложным образом зависит от количества электричества, а следовательно, от времени. Эти зависимости для простой геометрии будут получены ниже.

Данная работа посвящена особенностям расчета скоростей фарадеевских процессов для случая осаждения в реальные поры с переменной геометрией.

Особенности темплатного осаждения в пору

Если нанопоры представляют собой не цилиндрические объемы, а их диаметр изменяется по мере роста высоты осадка, то измеряемая скорость ее роста в нанопоре имеет более сложную зависимость, чем (1) и (2), уже даже из-за геометрических причин.

Ниже получим зависимость роста высоты и скорости осаждения для простой модели усеченного конуса.

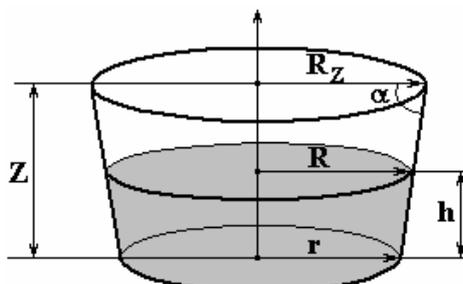


Рис. 1. Схема простейшей модели поры в виде усеченного конуса

Выпишем закон Фарадея в форме

$$V = \frac{C}{\rho} Q, \quad (3)$$

где V – объем осадка (остальные обозначения, как в (1)).

Как видно на рис. 1, в отличие от роста осадка в цилиндре в усеченном конусе с изменением высоты осадка h по координате Z изменяется и площадь поперечного сечения, что приведет к изменению скорости осаждения. В соответствии с законом Фарадея скорость осаждения для цилиндрической поры не должна зависеть от Z .

В ранее проведенных экспериментах (см., например, [7, 8]) показано, что в некоторых случаях скорость является переменной при малых количествах пропущенного электричества. В этих работах предполагалось, что наблюдаемая зависимость видима. При различной активности участков поверхности в начальный момент времени возможно неоднородное осаждение на различных участках. Фиксируются же на поперечных срезах мембран максимальные толщины осадков (скорости осаждения) [7, 8]. С учетом того, что в [7, 8] при высоких значениях Q скорость осаждения уже не зависела от Z , не ясен был механизм, приводящий к выравниванию скоростей осаждения на различных участках при высоких Q . Ниже покажем, что причиной наблюдаемых эффектов может быть неравномерность диаметра пор по высоте мембраны.

Кроме геометрических причин убывания скорости осаждения существуют электрохимические, кинетические и другие причины. Очевидно, что необходим учет геометрических причин хотя бы в случае простой модели, представленной на рис. 1. Так как в экспериментах [7, 8] скорость осаждения уменьшалась с увеличением Q , следует предположить, что на начальных участках осаждения диаметр пор был меньше, чем на более отдаленных. Если моделировать изменение поры моделью усеченного конуса, то он в данном случае должен быть расположен так, как это представлено на рис. 1.

Методика расчета в модели усеченного конуса

Объем усеченного конуса, заполненного осадком до высоты h , как известно (см., например, [9, с. 18]), представляется формулой

$$V = \frac{\pi}{3} h(R^2 + rR + r^2), \quad (4)$$

где $R = r + h(R_z - r)/Z$, R_z – максимальное значение радиуса поры (когда $h = Z$). Удобно ввести параметр

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{Z}{R_z - r} = \frac{1}{\operatorname{ctg} \alpha},$$

который, по порядку величины (если $r \sim 10$ нм, $R_z \sim 100$ нм, $Z \sim 10$ мкм), $\operatorname{tg} \alpha \sim 100$.

Подстановка (4) в (3) приводит к алгебраическому уравнению третьей степени относительно измеряемой в эксперименте величины h :

$$h^3 + ah^2 + bh + c = 0, \quad (5)$$

где

$$a = \frac{3r(R_z - r)}{Z} = 3r \cdot \operatorname{ctg} \alpha,$$

$$b = \frac{3r^2(R_z - r)^2}{Z^2} = 3r^2 \operatorname{ctg}^2 \alpha,$$

$$c = \frac{3CQ(R_z - r)^2}{\pi r Z^2} = \frac{3CQ}{\pi r} \operatorname{ctg}^2 \alpha.$$

Решение уравнения (5) находится, как известно, по формуле Кардано. Стандартная подстановка (см., например, [9, с. 8])

$$h = y - r \operatorname{ctg} \alpha,$$

приводит (5) к каноническому виду уравнения. Используя решение для уравнения, получим следующую формулу:

$$h = \left(\frac{3CQ}{\pi\rho} \operatorname{ctg}^2 \alpha - r^3 \operatorname{ctg}^3 \alpha \right)^{1/3} - r \cdot \operatorname{ctg} \alpha \sim Q^{1/3}. \quad (6)$$

С достаточной точностью можно оценить скорость гальваностатического (в случае постоянного тока I) роста осадка из выражения, получаемого из (6):

$$v = \left(\frac{3CI t}{\pi\rho} \operatorname{ctg}^2 \alpha - r^3 \operatorname{ctg}^3 \alpha \right)^{-2/3} \frac{CI \operatorname{ctg}^2 \alpha}{\pi\rho}. \quad (7)$$

Как видно из формулы (7), скорость осаждения будет убывать во времени по сложному степенному закону:

$$v \sim t^{-2/3}. \quad (8)$$

Отметим, что для осаждения в цилиндрическую пору скорость осаждения постоянна (см. (2)), то есть не зависит от времени.

Методика расчета для более сложных моделей и простейшая геометрическая теория подобия

Одна из причин возможных расхождений формулы (6) и ее следствий с экспериментальными данными – переменный угол наклона усеченного конуса. Если принять это предположение, можно объяснить тот факт, что только в начальный период электроосаждения скорость роста осадка является нелинейной функцией Q [7, 8]. При больших толщинах электроосаждение происходит уже в цилиндрическую пору, что приводит к линейной зависимости h от Q и независимости скорости осаждения от количества пропущенного заряда. В этих случаях экспериментальная зависимость может быть промежуточной между зависимостью (6) и линейной зависимостью h от Q (см. (1)) для цилиндрической поры постоянного диаметра.

Основываясь на этих рассуждениях, можно предположить, что в общем виде зависимость высоты осадка от пропущенного электричества может иметь вид

$$H \sim q^{1/L}. \quad (9)$$

В этой части статьи мы будем пользоваться обезразмеренными величинами высоты и заряда, которые в отличие от применяемых ранее размерных величин будем обозначать H и q соответственно. При этом H и q являются симплексами, а обезразмеривание осуществляется нормированием с использованием неких стандартных значений h и Q . Введенный нами параметр L , значение которого для простых пор представлено в таблице (см. ниже), может быть любым числом, но при этом характеризовать геометрический параметр процесса электроосаждения.

Продемонстрируем наше утверждение простыми рассуждениями. Предположим, что рассматривается электроосаждение в пору, представляющую собой фигуру вращения. Пусть процесс осаждения идет в гальваностатическом режиме в пределе очень малых плотностей тока, когда выход по току стремится к 100%. Тогда для фигуры вращения из (3) получаем выражение

$$\int_0^H R^2(H) dH \sim q, \quad (10)$$

где $R(h)$ – функция радиуса от высоты (в нашем случае – от высоты осадка).

Из (9) и (10) следует:

$$R^2(H) \sim \frac{\partial q}{\partial H} \sim H^{L-1}. \quad (11)$$

Получим для неизвестной функции $R(h)$ следующую аппроксимацию:

$$R(H) \sim H^{(L-1)/2} \sim H^K, \quad (12)$$

где в (12) введен еще один важный параметр

$$K = (L - 1)/2. \quad (13)$$

Таким образом, при использовании (9) пора может быть представлена как фигура вращения с любой (степенной) зависимостью радиуса от высоты и в пределе может переходить в пору по форме, близкой к цилиндрической. В качестве чисто математического примера рассмотрим случай, когда

пора представляет собой фигуру вращения, образующая которой задается простейшей параболой, то есть $K = 2$, и корневой параболой, когда $K = 1/2$.

Для всех этих случаев введенные нами геометрические параметры приведены в таблице.

Геометрические параметры для простейших форм пор

Форма поры	L	K
Цилиндрическая	1	0
Коническая	3	1
Квадратично-параболическая	5	2
Пора корневой параболы	2	1/2

Сравнение с экспериментальными результатами

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости h от \bar{Q} в логарифмических координатах, где \bar{Q} – плотность пропущенного заряда. Эти зависимости взяты из [7, 8] соответственно для электроосаждения серебра из роданистого раствора и меди из пирофосфатного в мембраны со средним диаметром пор 200 нм при плотности тока 6 мА/см² (для электроосаждения серебра [7]) и 3 мА/см² (для электроосаждения меди [8]).

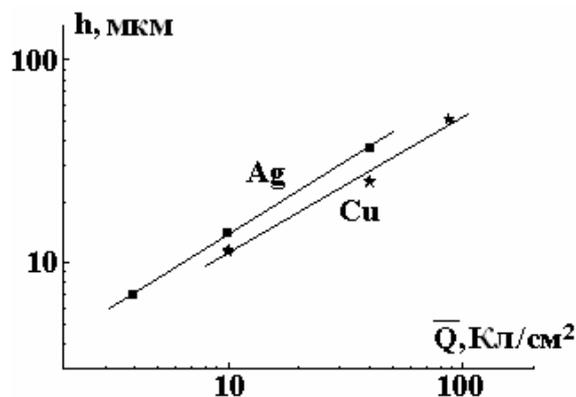


Рис. 2. Зависимость высоты осадка серебра [7] и меди [8] в мембраны из пористого Al_2O_3 со средним размером пор 200 нм от плотности пропущенного заряда

Приведенные на рис. 2 экспериментальные результаты относятся только к начальным этапам электроосаждения. При больших \bar{Q} наблюдается отсутствие зависимости скорости осаждения от времени. Эти результаты позволяют экспериментально получить величину $1/L$ из (9), которая оказалась равной $0,72 \pm 0,02$ для электроосаждения серебра [7] и $0,68 \pm 0,09$ для электроосаждения меди [8]. Несмотря на то что значения получены для размерных величин, кажется очевидным, что они характеризуют именно величину $1/L$, то есть соотношение для безразмерных параметров такое же, что и было подтверждено соответствующими численными оценками.

Экспериментально наблюдаемые зависимости в максимальной степени соответствуют ситуации, при которой диаметр пор изменяется в начальный момент времени осаждения с переходом к цилиндрической поре при больших \bar{Q} (больших временах осаждения). Это наглядно демонстрируется не только фактом отсутствия зависимости скорости осаждения от времени при достаточно больших временах осаждения (см. [7, 8]), но и оценкой величины $1/L$. Для меди наблюдаемый наклон ($0,68 \pm 0,09$) является средним при различных временах. При относительно малых временах он равен 0,56, а при более высоких наблюдается следующая зависимость: $h \sim Q^{0,92}$. Очевидно, что и в случае электроосаждения серебра наблюдаемая зависимость представляет собой среднее значение в определенном интервале Q .

Таким образом, в описанных в настоящей работе примерах наблюдается следующая экспериментальная зависимость:

$$h \sim Q^{2/3}. \tag{14}$$

Если воспользоваться экспериментальными значениями (14), то получим для неизвестной функции $R(h)$ следующую аппроксимацию:

$$R(h) \sim h^{1/4}. \quad (15)$$

Таким образом, при выполнении (9) пора может быть представлена как фигурой вращения со слабой зависимостью радиуса от высоты, в пределе переходящая в пору по форме, близкую к цилиндрической, что согласуется с описанными экспериментальными данными.

Заключение

Показано, что в случае электроосаждения в условиях темплатного синтеза в поры переменного (по высоте) диаметра высота полученного слоя нанопродукта становится нелинейной функцией пропущенного заряда. При конической форме пор $h \sim Q^{1/3}$ (h – высота слоя, Q – заряд). Экспериментальные результаты, описанные ранее [7, 8], свидетельствуют о том, что при малых величинах пропущенного заряда $h \sim Q^{2/3}$. Полученные результаты являются следствием нецилиндричности пор только в слоях мембран, близких к исходной электродной поверхности, либо в том случае, когда поры представляют собой внутреннюю поверхность тел вращения со слабой зависимостью радиуса от высоты поры ($R \sim h^{1/4}$).

Финансирование работы осуществлялось в рамках государственных программ Республики Молдова “Электрофизикохимические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба” и “Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств”, а также билатерального молдавско-украинского проекта “Эффекты скорости коррозии наноструктур и нанокompозитов при их электрохимическом получении и использовании”.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Martin C.R.* Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Science*. 1994. V. 266. 23 December. P. 1961–1965.
2. *El-Giar E.M., Said R.A., Bridges G.E., Thomson D.J.* Localized electrochemical deposition of copper microstructures // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 586–592.
3. *Hulteen J.C., Martin C.R.* A general template-based method for the preparation of nanomaterials // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1075–1089.
4. *Furneaux R.C., Rigby W.K., Davidson A.P.* The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminum // *Nature*. 1989. V.337, P. 147–149.
5. *Schonenberger C., van der Zande B.M.L., Fokink G.J., Henny M., Schmid C., Kruger M., Bachtold A., Ruber R., Brik K., Staufer U.* Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: electrochemistry and morphology // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 5407–5505.
6. *Tiginyanu I., Monaco E.L., Monaco E.D.* Ordered arrays of metal nanotubes in semiconductor envelope // *Electrochem. Comm.* 2008. V.10. P. 731–734.
7. *Globa P.G., Sidelinkova S.P., Dikumar A.I., Zaslavitskii E.A., Kantser V.G.* Precision electrochemical deposition: kinetics of nanopore filling in template synthesis // *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2006. V. 42. № 3. P. 1–10.
8. *Dikumar A.I., Globa P.G., Belevskii S.S., Sidelinkova S.P.* On the limiting rate of dimensional electrodeposition at meso- and nanomaterial manufacturing by template synthesis // *Surface Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. № 3. P. 171–179.
9. *Цыпкин А. Г., Цыпкин Г. Г.* Математические формулы. М: Наука, 1985. 127 с.

Поступила 22.12.09

Summary

The deposit's height becomes in case of electrodeposition conditions template synthesis during pores variable (on height) diameter as nonlinear function of the passed charge. The experimental results testifying to presence of similar effects at electrodeposition of silver and copper in porous Al_2O_3 membranes are presented. The analysis of these results testifies that nonlinearity are consequence in case noncylinder pores only in layers of the membranes close to an initial electrode surface, or in that case when pores represent an internal surface of bodies of rotation with weak dependence of radius on height of pores.