

УДК 539.23; 537.9; 620.9

## ОСОБЕННОСТИ ШАБЛОННОГО ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР В ПОРАХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ

© 2013 С.Н. Подойницын<sup>2</sup>, Т.В. Цыганова<sup>1</sup>, Б.В. Мchedlishvili<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, г. Москва

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

Поступила в редакцию 03.12.2013

Исследованы процессы шаблонного формирования металлических наноструктур в порах трековых мембран при электрохимическом осаждении меди. Показаны особенности хроноамперограмм процессов формирования этих наноструктур в зависимости от начальных условий и кислотности электролита.

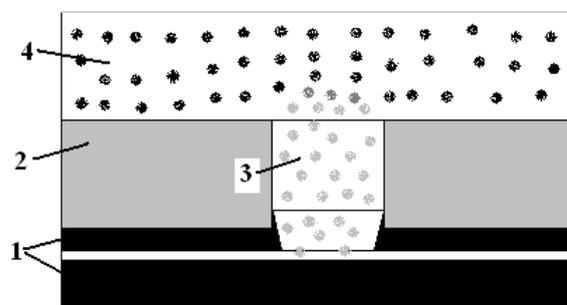
Ключевые слова: *трековые мембраны, электрохимическое осаждение, шаблонные металлические наноструктуры, хроноамперограмма*

В последние годы интенсивно развиваются методы электрохимического осаждения в поры трековых мембран (ТМ) с целью шаблонного формирования различных металлических наноструктур, таких как нанопроволоки, нанотрубки, нанопробирки [1-11]. Было выработано общее представление о процессе шаблонного формирования, выделены его основные этапы. Однако для более полного понимания всех механизмов требуется изучение особенностей шаблонного формирования наноструктур на начальных этапах процесса.

**Методика эксперимента.** Для шаблонного формирования металлических наноструктур использовались стандартные ТМ с диаметрами пор 500 нм. В качестве такой ТМ использовалась полиэтилентерефталатная пленка толщиной 10 мкм, облученная высокоэнергетичными ионами Кг, с последующим травлением латентных треков в водном растворе КОН до образования цилиндрических пор. На одну из поверхностей такой ТМ методом термического напыления наносился проводящий слой меди или серебра толщиной 0,1 мкм. В процессе термического напыления образец вращался, а поверхность образца располагалась перпендикулярно потоку испаряемого металла так, чтобы

металл осаждался как на поверхность ТМ, так и на внутреннюю поверхность цилиндрических пор.

Формирование металлических наноструктур в порах указанных ТМ проводилось в электрохимической ячейке, где катодом служила плотно прижатая к напыленному слою медная фольга. На начальном этапе поры мембраны заполнялись дистиллированной водой с целью полного заполнения пор до начала эксперимента. Затем непосредственно с началом измерения в ячейку заливался электролит, который замыкал электрическую цепь. В ходе экспериментов использовались два электролита: содержащий только медный купорос (200 г/л) и второй электролит, содержащий также серную кислоту (60 г/л). На рис. 1 представлено схематическое изображение области катода электрохимической ячейки в начале измерений.



**Рис. 1.** Схематическое изображение области катода электрохимической ячейки в начале измерений:

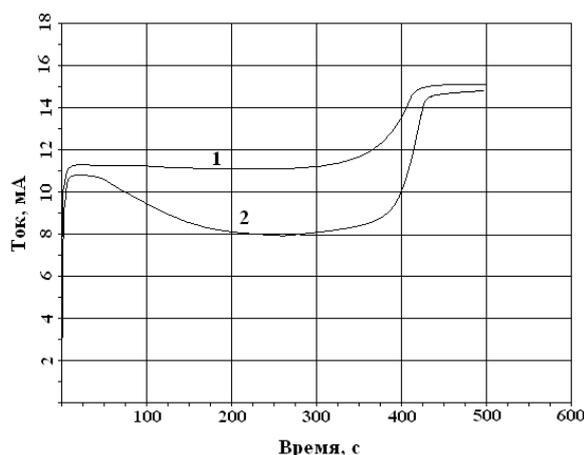
1 – катод (металлическое покрытие трековой мембраны и прижатая медная фольга); 2 – трековая мембрана; 3 – дистиллированная вода в поре ТМ; 4 – электролит

*Подойницын Сергей Николаевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. E-mail: spod2@mail.ru*

*Цыганова Татьяна Владимировна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. E-mail: tvts@mail.ru*

*Мchedlishvili Борис Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом. E-mail: mchedlishvili44@mail.ru*

**Результаты и их обсуждение.** Для хроноамперограммы электрохимического осаждения меди на ТМ с металлизированными порами (рис. 2, кривая 1) можно выделить четыре характерных участка: начальный быстрый рост, горизонтальный участок, нелинейный участок интенсивного роста тока, который заканчивается выходом на плато. Начальный участок быстрого роста тока связан с диффузионным проникновением и миграцией в электрическом поле ионов меди в поры через дистиллированную воду к катоду и заканчивается после полного уравнивания концентрации электролита в поре и во внешней среде. Время выхода тока на горизонтальный участок может экспериментально характеризовать процесс диффузии ионов в поры трековой мембраны. Горизонтальный участок тока соответствует заполнению пор мембраны гальванически осаждаемым металлом в виде нанопроволоки или нанотрубки. Этот процесс обеспечивается равномерным диффузионным притоком в поры мембраны и поэтому проявляется как горизонталь на хроноамперограмме. Нелинейный участок интенсивного роста тока после горизонтального участка начинается при заполнении металлом всей длины поры и связан с существенным увеличением площади металлических наноструктур и их ростом над мембраной и по поверхности мембраны с образованием характерной структуры «округлой шляпки гвоздя». Интенсивный рост тока заканчивается выходом на плато при полном заполнении металлом всей площади поверхности мембраны.



**Рис. 2.** Изменение тока в гальванической ячейке на образце ТМ с металлизированными порами от времени (при постоянном приложенном напряжении): кривая 1 – измерения, проведенные в электролите из медного купороса, кривая 2 – измерения, проведенные в электролите из медного купороса и серной кислоты

Хроноамперограмма электрохимического осаждения меди на ТМ с металлизированными порами в присутствии в электролите серной кислоты (рис. 2, кривая 2) при прочих одинаковых внешних условиях имеет существенные отличия в области горизонтального участка тока. Собственно горизонтальный участок превращается в плавную кривую, имеющую нечетко выраженный минимум. Такой характер зависимости, описанный во многих статьях [1-11], не нашел какого-либо объяснения. Действительно, концентрация ионов на входе в пору всегда постоянна, также как и диффузионный поток ионов внутри поры. Вклад процессов миграции ионов в электрическом поле может приводить только к увеличению тока по мере осаждения металла внутри поры. Анодные процессы, связанные с образованием одновалентной меди в присутствии серной кислоты, в нашем эксперименте также не оказывают влияния на появление такого минимума. Одной из причин появления этого минимума может быть растворение меди в электролите, содержащем серную кислоту. Известно, что разбавленная серная кислота в присутствии кислорода в воде частично растворяет медь. Для подтверждения этого положения был проведен простой эксперимент. ТМ с напыленным слоем меди вертикально помещалась наполовину в электролит так, чтобы половина мембраны находилась в воздухе. Через 30 минут медь на трековой мембране полностью растворялась в верхнем слое электролита (3-4 миллиметра), а ниже медь становилась полупрозрачной. Таким образом, медь интенсивнее всего растворяется в области с максимальной концентрацией кислорода вблизи поверхности электролита. В условиях гальванического осаждения медь будет заметнее всего растворяться на катоде только в областях с низкой напряженностью электрического поля.

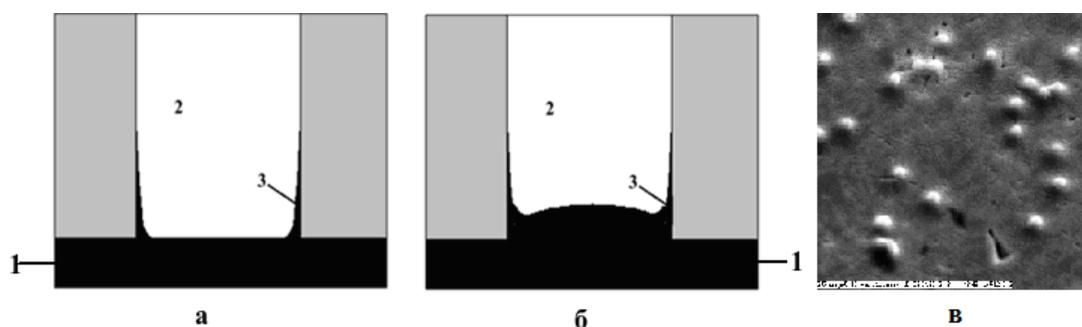
Именно растворение уже осажденного металла может являться причиной различия процессов в порах мембраны в зависимости от кислотности электролита (рис. 2). Можно представить, что в процессе роста нанотрубки или нанопровода внутри поры образуются области, где напряженности электрического поля на поверхности осевшего металла многократно различаются по абсолютной величине вследствие определенной геометрии осажденного металла внутри поры. Например, при формировании нанотрубки внутри поры величина напряженности электрического поля вблизи ее края будет намного больше, чем в середине растущей нанотрубки. Это означает, что в середине нанотрубки приложенный электрохимический потенциал равен нулю, и гальванический процесс

отсутствует. Соответственно рост нанотрубки будет происходить за счет осаждения металла преимущественно на ее окончании, тогда как металл из середины и из основания нанотрубки может растворяться в кислой среде. Далее растворенный металл диффундирует внутри поры и осаждается в области больших значений напряженности электрического поля. Глубокие минимумы на хроноамперограмме могут быть объяснены постоянно увеличивающимся объемом растворенного металла в поре, так как в процессе роста нанотрубки внутри поры увеличивается площадь металла с нулевым потенциалом на поверхности, а размер области большого значения потенциала электрического поля остается неизменным.

Фактически процесс осаждения на таком источнике высокоградиентного электрического поля в кислой среде может рассматриваться как случай кажущегося противоречия законам Фарадея, то есть одновременно с процессом осаждения металла идет его растворение, и масса осевшего металла в локальной области высокой напряженности поля будет больше, чем можно было бы рассчитать по законам Фарадея. Другим важным фактором, определяющим характер хроноамперограммы и тип наноструктуры, образующейся в процессе электроосаждения в порах ТМ,

является начальная форма металлической структуры внутри поры. Изначальная форма металлической структуры в поре ТМ, на которую будет проводиться электроосаждение, подобна мениску в капилляре. Так, в случае напыления металла на мембрану и приложения к этой стороне плоского катода, форма металла в поре ТМ будет подобна вогнутому мениску, состоящего из плоского основания поры и напыленного на стенки поры металла (рис. 3а). Наличие напыленного металла на стенках поры не удается доказать с помощью прямых наблюдений, так как при изготовлении образцов для электронной микроскопии металл растворяется вместе с шаблонной полимерной матрицей. Однако напыление металла внутри пор можно контролировать по изменению электрической проводимости мембраны [12].

Когда катод формируется путем предварительного гальванического осаждения металла на напыленную сторону мембраны, металл внутри поры мембраны приобретет форму выпуклого капиллярного мениска (рис. 3б). На рис. 3в приведена микрофотография такого катода, выполненная с помощью сканирующего электронного микроскопа TESLA-BS 340. Увеличение 5000, наклон  $40^\circ$ .



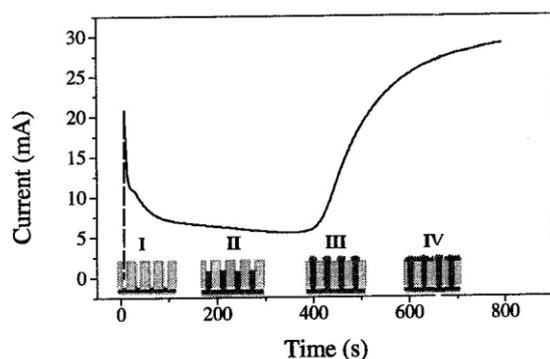
**Рис. 3.** Схематичное изображение металлизированной поры ТМ: а) медная фольга, а прижатая к напыленной стороне мембраны; б) гальваническое осаждение металла на напыленную сторону мембраны; в) микрофотография (сканирующий электронный микроскоп TESLA-BS 340.  $\times 5000$ , наклон  $40^\circ$ ). 1 – катод (гальванически осажденный металл или прижатая медная фольга); 2 – пора ТМ; 3 – напыленный металл на стенках поры ТМ

Рост полый металлической нанотрубки или нанопроволоки наиболее вероятен в первом варианте, когда форма металла будет подобна вогнутому мениску, и электроосаждение будет происходить преимущественно на напыленный металл на стенках поры ТМ. Во втором случае «выпуклого» катода более вероятен рост сплошной нанопроволоки. Общая площадь поверхности металла катода в поре ТМ в начальный момент на порядок превышает площадь самой поры. Эту оценку легко получить, предполагая, что напыленный металл создает проводящий слой на

внутренней полимерной поверхности поры до глубины не менее двух диаметров поры. Площадь поверхности металла в поре ТМ в начальный момент может быть значительно выше, чем при окончании роста нанопроволоки. Уменьшением площади головной части растущей нанопроволоки, на которую активно осаждается металл, также может быть объяснено падение величины тока на второй стадии хроноамперограммы. Минимизация площади поверхности растущей нанопроволоки, вероятно, обусловлена уменьшением неоднородности

распределения электрического потенциала в процессе осаждения металла на головной части растущей нанопроволоки.

Сочетание и совместное действие указанных двух факторов: исходной формы металла катода в поре и возможности растворения осажденного на катоде металла в значительной степени может определять тип формирующейся наноструктуры (нанопроволока или нанотрубка) и вид хроноамперограммы. Графики, аналогичные представленным на рис. 2 хроноамперограммам, были получены многими независимыми группами исследователей [1-8, 11] (например, рис. 4). Принципиальное отличие наших экспериментов связано только с начальным заполнением пор металлизированной ТМ дистиллированной водой, что приводит к росту тока на первом этапе, при этом характерные времена первого этапа соответствуют литературным данным.



**Рис. 4.** Изменение тока, проходящего через образец ТМ с металлизированными порами от времени (при постоянном приложенном напряжении) [2]

Во всех этих исследованиях на первом этапе отмечено характерное падение тока до стационарных значений второй стадии. Это объясняется возникновением заряда двойного слоя [4], однако характерное время этого процесса на несколько порядков меньше, чем время первого этапа, наблюдаемое в экспериментах по электроосаждению на ТМ. На наш взгляд, токовой выброс на первом этапе объясняется избыточным растворением металла подложки и созданием более высокой концентрации ионов металла внутри поры. Детальное рассмотрение процессов на этапе электроосаждения металла внутри пор ТМ [10, 11] выявило аномально большую величину плотности тока, которая приблизительно в 7 раз больше, чем на массивном катоде. Также часто наблюдается падение значения тока на этапе начального роста наноструктур внутри поры. Эти явления могут быть объяснены исходя из предположения о значительно большей

площади поверхности катода внутри поры по сравнению с площадью поры и дальнейшим уменьшением площади поверхности катода внутри поры на втором этапе вследствие изменения формы катода внутри поры и растворения осажденного в порах металла.

**Выводы:** исследованы процессы электрохимического осаждения меди в порах ТМ при шаблонном формировании металлических наноструктур. Показаны особенности хроноамперограмм на начальных этапах процессов формирования этих наноструктур в зависимости от начальных условий и кислотности электролита. Высказано предположение о существенном влиянии на процессы роста металлических наноструктур внутри пор ТМ значительно большей площади поверхности металла внутри поры по сравнению с площадью поры и химического растворения осажденного в порах металла.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-08-01390 и ОФН РАН «Физика новых материалов и структур».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Whitney, T.M. Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires / T.M. Whitney, P.C. Searson, J.S. Jiang, C.L. Chien // Science. 1993. V. 261, T. 5126. P. 1316-1319.
2. Dauginet-De Pra, L. Fabrication of a new generation of track-etched templates and their use for the synthesis of metallic and organic nanostructures / L. Dauginet-De Pra, E. Ferain, R. Legras, S. Demoustier-Champagne // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. V. 196. P. 81-88.
3. Cao, G. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays / G. Cao, D. Liu // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. V. 136. P. 45-64.
4. Toimil-Molares, M.E. Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track membranes / M.E. Toimil-Molares, V. Buschmann, D. Dobrev et al. // Advanced Materials. 2001. V. 13. P. 62.
5. Sanjeev, K. Electrodeposition of Copper Nanowires in Ion-Crafted Membranes as Templates / K. Sanjeev, S.K. Chakarvarti // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. December 2006. V. 1. T. 4. P. 139-143.
6. Schonenberger, C. Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology / C. Schonenberger, B.M.I. van der Zande, L.G.J. Fokkink et al. // J. Phys. Chem B. 1997. V. 101. P. 5497-5505.
7. Dobrev, D. Electrochemical preparation of metal microstructures on large areas of etched ion track membranes / D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1999. V. 149. P. 207-212.
8. Enculescu, I. Copper nanowires electrodeposited in etched single-ion track templates / I. Enculescu, Z. Siwy, D. Dobrev et al. // Applied Physics A: Materials Science & Processing. V. 77. T. 6. P. 751-755.

9. Wang, H.-W. Standing [111] gold nanotube to nanorod arrays via template growth / H.-W. Wang, C.-F. Shiehl, H.-Yi. Chen et al. // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 2689-2694.
10. Schuchert, I.U. Electrochemical Copper Deposition in Etched Ion Track Membranes: Experimental Results and a Qualitative Kinetic Model / I.U. Schuchert, M.E. Toimil-Molares, D. Dobrev et al. // *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. V. 150. T. 4, P. 189-194.
11. Коротков, В.В. Особенности электроосаждения кобальта в микро и наноразмерные поры в трековых мембранах / В.В. Коротков, В.Н. Кудряцев, Д.Л. Загорский, С.А. Бедин // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2011. № 4. Т. XIX. С. 23-29.
12. Подойницын, С.Н. Особенности электрического пробоя металлизированных трековых мембран с цилиндрическими порами / С.Н. Подойницын, Т.В. Цыганова, Б.В. Мchedlishvili // *Мембраны и мембранные технологии*. 2013. Т. 3. № 2. С. 100-103.

## THE FEATURES OF TEMPLATED FORMATION OF METAL NANOSTRUCTURES IN THE PORES OF TRACK MEMBRANES AT COPPER ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

© 2013 S.N. Podoynitsyn<sup>2</sup>, T.V. Tsyganova<sup>1</sup>, B.V. Mchedlishvili<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Crystallography Institute named after A.V. Shubnikov RAS, Moscow

<sup>2</sup>Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel RAS, Moscow

Processes of template formation of metal nanostructures in pores of track membranes at copper electrochemical deposition are investigated. Features of chronoamperograms of these nanostructures processes formation depending on initial conditions and acidity of electrolyte are shown.

Key words: *track membranes, electrochemical deposition, template metal nanostructures, chronoamperogram*

---

*Sergey Podoynitsyn, Candidate of Physics and Mathematics,  
Senior Research Fellow. E-mail: spod2@mail.ru*

*Tatiana Tsyganova, Candidate of Physics and Mathematics,  
Senior Research Fellow. E-mail: tvts@mail.ru*

*Boris Mchedlishvili, Doctor of Chemistry, Professor, Head  
of the Department. E-mail: mchedlishvili44@mail.ru*