

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ МЕТАМАТЕРИАЛОВ

А. В. Агращенко<sup>1,2,\*</sup>, А. А. Красилин<sup>1,2</sup>, И. С. Кучук<sup>1,3</sup>, Е. М. Арысланова<sup>1</sup>,  
С. А. Чивилихин<sup>1</sup>, П. А. Белов<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (НИУ ИТМО), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Queen Mary University of London, London E1 4NS, UK

\*astron86@mail.ru

**PACS 81.05.Xj, 81.15.Pq, 82.45.Aa, 81.07.Gf, 61.46.Km**

Метаматериалы — это искусственно создаваемые структуры, имеющие не присущие традиционным материалам электромагнитные характеристики. Наиболее перспективными метаматериалами являются гиперболические среды. Такие среды являются одноосными материалами с разными знаками диэлектрической проницаемости основных компонент. Успешной реализацией таких материалов в оптическом диапазоне частот является среда из металлических нанопроводов сформированных путем заполнения металлом диэлектрических пористых матриц. В данном обзоре рассматриваются процессы создания диэлектрических матриц с упорядоченной структурой на основе  $Al_2O_3$  с помощью анодирования и заполнения этих матриц различными металлами электрохимическими методами.

**Ключевые слова:** гиперболические метаматериалы, пористый оксид алюминия, анодирование, электрохимическое осаждение, металлы, нанопровода.

### 1. Введение

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется созданию и изучению свойств новых материалов, которые состоят из высокоупорядоченных массивов различных нанообъектов. В роли последних могут выступать самоорганизованные системы на основе квантовых точек  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  [1–5], металлические и оксидные нанонити из  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Au$ ,  $Ag$  [6], наностержни и нанотрубки [7–10], сферические частицы из  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  [11, 12], и др. Кроме того, получение регулярной самоорганизованной структуры возможно с помощью создания упорядоченной системы пор или каналов в объёме твёрдого тела, например в  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  [13, 14]. Наноматериалы на основе перечисленных объектов обладают заданными оптическими, магнитными, электрическими, каталитическими и механическими свойствами. Это позволяет применять такие материалы для создания широкого спектра устройств, примерами которых могут являться селективные сенсорные мембраны [15–18], катализаторы [17, 19–21] и метаматериалы [22, 23].

Особое внимание уделяется метаматериалам, которые представляют собой искусственно созданные структуры, имеющие отличные от традиционных материалов электромагнитные характеристики. Если первая работа про возможность создания сред, где одновременно отрицательны и диэлектрическая ( $\epsilon$ ), и магнитная ( $\mu$ ) проницаемости, опубликованная в 1967 году советским физиком Виктором Веселаго [24], не нашла должных

откликов, то в 2000 году эта идея была подхвачена английским физиком Джоном Пэндри [25] и уже в 2001 году вышло первое подтверждение о создании метаматериалов [26]. С этого момента наблюдается взрывной интерес к этому направлению (к 2011 году было сделано более 14000 цитирований по статьям с тематикой метаматериалов). Это абсолютно закономерный процесс, поскольку в метаматериалах предсказаны и уже наблюдаются новые необычные для природных материалов электромагнитные характеристики, такие как преодоление дифракционного предела и отрицательный показатель преломления [27].

Наиболее перспективными метаматериалами являются гиперболические среды. Такие среды представляют собой одноосные материалы с разными знаками диэлектрической проницаемости основных компонент. Необычные электромагнитные свойства этих сред, такие как отрицательное преломление, частичная фокусировка, ультравысокий фактор Парселла, возможность передачи распределений электромагнитного поля со сверхразрешением и т.п., широко описаны в литературе [27–31].

Существует много способов создания гиперболических сред, предназначенных для работы в оптическом диапазоне частот, но наибольшие успехи были достигнуты в создании двух типов наноструктурированных материалов, которые демонстрируют гиперболические свойства — это слоистые металл-диэлектрических наноструктуры и среды на основе упорядоченных однонаправленных нанопроводов. В них продемонстрированы такие эффекты, как передача электромагнитного поля сквозь материал без искажений [32–34] с кратным увеличением латеральных размеров поля [35–37], преодоление дифракционного предела [38] и создание маскирующих покрытий [39]. Эти материалы могут быть изготовлены гораздо более простыми способами, чем обычные оптические метаматериалы [40–43]. Самой успешной реализацией гиперболической среды является среда из металлических нанопроводов, сформированных путем заполнения металлом диэлектрической матрицы. В работе [44] использовалась матрица из пористого  $Al_2O_3$ , изготовленная с помощью анодирования и заполненная серебром методом электрохимического осаждения.

Метод анодного электрохимического травления позволяет получать полупроводниковые [45–51] и диэлектрические [52, 53] нанопористые матрицы. Эти матрицы могут быть использованы как основа для создания композитов диэлектрик-диэлектрик, металл-диэлектрик, полупроводник-диэлектрик, металл-полупроводник, а так же для создания свободно стоящих нанопроводов, изготавливаемых путем удаления стенок в заполненной матрице [54–56].

Широкое распространение получили нанопористые матрицы, изготовленные методом анодирования алюминия [52] (анодированный оксид алюминия, АОА). Нанопористый  $Al_2O_3$  давно известен [57], он имеет высокое структурное совершенство [58, 59], которое поддается контролю [60, 61], относительно прост в изготовлении [62]. Выбирая параметры анодирования, можно в широких пределах управлять структурными свойствами (пористость, размер и форма пор) и, как следствие, их оптическими параметрами (показателем преломления, величинами двулучепреломления и дихроизма), а также толщиной формируемых пористых слоев, чтобы создать желаемые оптические среды и устройства.

Основным способом заполнения нанопористых матриц различными металлами является метод электрохимического осаждения металлов. Этим методом удаётся изготавливать массивы нанопроводов из золота и серебра в диэлектрических нанопористых матрицах, причем не только в АОА [63–66], но и в различных полимерных матрицах на основе трековых мембран [54, 67]. Этим же методом в матрицы АОА [68–70] и  $Si$  [71, 72] вводят ферромагнитные металлы. Работы по заполнению металлами нанопористых матриц на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  с помощью метода электрохимического осаждения металлов в данный момент отсутствуют.

В настоящем обзоре рассматривается процесс и особенности изготовления нанопористой матрицы АОА методом анодирования, на основании результатов исследований различных авторов, а также дано описание процесса заполнения такой матрицы металлами с помощью метода электрохимического осаждения.

## 2. Анодированный оксид алюминия

Формирование нанопористых пленок АОА, а также барьерных слоев на поверхности *Al* при проведении электролиза активно изучается с начала 1950-ых годов [57]. Сегодня алюминий с искусственно созданным оксидным покрытием нашел применение в различных сферах жизни человека (например, в авиационной промышленности [73]), да и в повседневной жизни мы постоянно сталкиваемся с таким покрытием, когда используем алюминиевую посуду на которой барьерная пленка АОА делает её термически и механически устойчивой и наделяет антипригарными свойствами [74].

Процесс анодирования алюминия обычно происходит в различных кислотах при фиксированной плотности тока (гальваностатический режим) или при фиксированном напряжении смещения (потенциостатический режим, который используют гораздо чаще). Установившийся режим формирования пористого АОА — это поддерживаемое равновесие между скоростью окисления у основания поры и растворения оксида алюминия на границе с электролитом.

В этой главе будут рассмотрены типы пленок АОА, описано их строение, методы изготовления и влияющие на это параметры, также будет приведена сводная таблица, отражающая параметры при получении нанопористых матриц АОА, изготавливаемых различными научными группами.

### 2.1. Типы пленок анодированного оксида алюминия

Все плёнки АОА принято разделять на два класса: барьерные и пористые [75, 76]. В первом случае оксид алюминия покрывает плотным слоем поверхность анодируемого металла. Во втором случае в структуре АОА имеется большое количество каналов. Вследствие высокого удельного сопротивления плёнок ( $10^{12} - 10^{13}$  Ом·см [77]) задача получения слоёв АОА большой толщины (порядка десятков микрометров) электрохимическим методом содержит в себе значительные трудности. Предельная толщина пористой плёнки при этом будет значительно больше (100 мкм и более) по сравнению с максимальной толщиной плёнок барьерного типа вследствие её большей проницаемости для раствора электролита, хотя при увеличении толщины такой пленки теряется упорядоченность наноканалов [78].

Образование того или иного класса плёнок оксида алюминия в процессе электрохимического анодирования зависит, главным образом, от способности электролита растворять образующийся на поверхности алюминия оксид, то есть способности анионов электролита встраиваться в анодную пленку. Так, синтез барьерных плёнок осуществляется в растворах слабых неорганических и органических кислот, практически не растворяющих АОА, например, в борной  $H_3BO_3$ , винной  $C_4H_6O_6$  или лимонной  $C_6H_8O_7$  [79]. Получение пористых слоёв обычно проводится с использованием электролитов, частично растворяющих образующийся оксид алюминия. В качестве таких электролитов широкое распространение получили водные растворы таких кислот, как фосфорная  $H_3PO_4$  [80–82], серная  $H_2SO_4$  [83] и щавелевая  $H_2C_2O_4$  [59, 84, 85].

## 2.2. Структура пористых плёнок анодированного оксида алюминия. Влияние режимов на параметры анодирования.

С физико-химической точки зрения АОА представляет собой рентгеноаморфную смесь гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ , оксигидроксида алюминия  $AlOOH$ , гидратированного оксида алюминия  $Al_2O_3 \cdot (H_2O)_{0..3}$  и инкорпорированных из раствора электролита анионов [58, 86]. Содержание анионов в структуре АОА сильно зависит от типа электролита и может составлять от 2% для  $(COOH)_2$  до 13% для  $H_2SO_4$  [87]. Распределение анионов по толщине стенки поры и по высоте плёнки имеет сложный характер [82, 88]. Типичная структура пленки АОА и процесс её образования представлена на схематическом рисунке 1А.

Структуру АОА можно представить в виде гексагональной плотной упаковки цилиндрических пор, перпендикулярных поверхности плёнки. В плёнке АОА выделяют пористый и барьерный слои. Пористый слой составляет большую часть объёма анодного  $Al_2O_3$ . Барьерный слой — достаточно тонкая и плотная плёнка, расположенная у основания пор. Обычно структуру АОА принято характеризовать такими параметрами, как степень пористости, диаметр пор, расстояние между порами, толщина стенки, толщины пористой плёнки и барьерного слоя. Схематически строение пористой пленки АОА приведено на рис. 1Б.

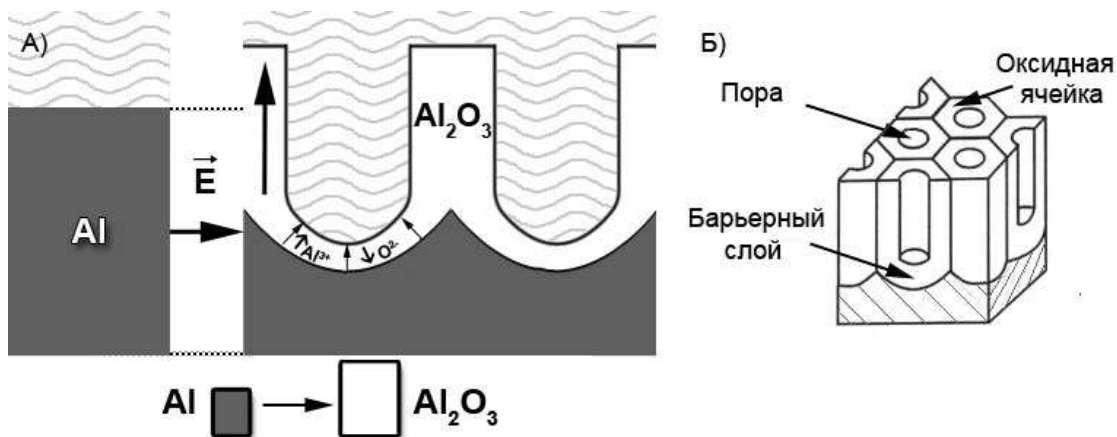


Рис. 1. Схематическое изображение процесса образования слоя пористого оксида алюминия: **А** — электрохимическое окисление алюминия/растворение оксида; **Б** — структура сформированного пористого  $Al_2O_3$  [89]

Следует отметить, что пористая структура отличается низкой дисперсией распределения пор по диаметру, который можно контролировать с помощью изменений условий анодирования в пределах от нескольких единиц до сотен нанометров (рис. 2, табл. 1). Кроме того, для получения пор определенного размера следует применять соответствующий электролит. На рис. 2 отражена линейная зависимость между периодом структуры АОА и напряжением анодирования. Поры наименьшего диаметра получают при проведении анодирования в серной кислоте, а поры наибольшего диаметра — в фосфорной [90]. Экспериментально обнаружено, что с ростом концентрации электролита диаметр пор [91] и расстояние между ними [90] уменьшаются, при использовании в качестве электролита фосфорной и щавелевой кислот это свойство не наблюдается [92].

Влияние температуры раствора на параметры пленок АОА наблюдалось только в ряде случаев. В работе [95] показано увеличение диаметра пор при повышении температуры серной кислоты в процессе потенциостатического анодирования. С другой стороны, при

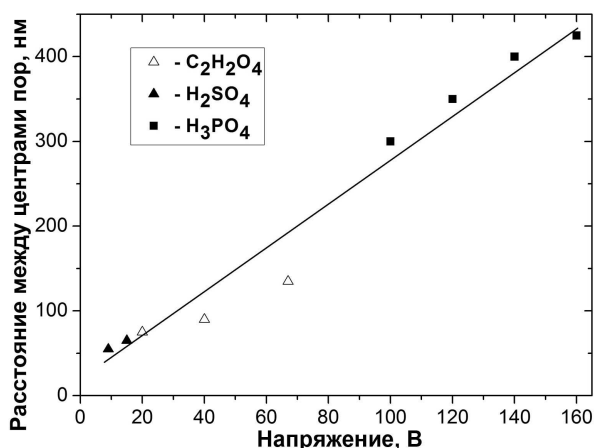


Рис. 2. Зависимость расстояния между центрами пор в пористой пленке анодного оксида алюминия для электролитов на основе щавелевой, серной и ортофосфорной кислот [93]

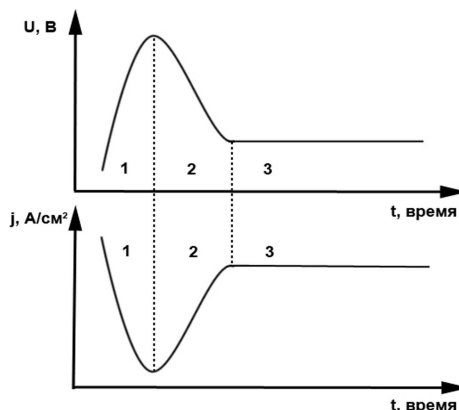


Рис. 3. Зависимости напряжения при гальваностатическом режиме и плотности тока при потенциостатическом режиме от времени анодирования [94]

повышении температуры анодирования в фосфорной кислоте диаметр пор уменьшается [90]. В то же время, авторами работ [92, 96] не выявлено зависимости между диаметром пор и температурой анодирования.

Толщина барьерного слоя плёнки АОА также зависит от напряжения анодирования, типа и концентрации электролита. В работе [87] авторами установлено линейное отношение между толщиной барьерного слоя и напряжением анодирования с константой  $1,15 \text{ нм} \cdot \text{В}^{-1}$ . Значение константы может несколько различаться для разных электролитов и условий анодирования (в особенности для различных концентраций электролита), как показано, например, в работах [57, 90, 92].

Важнейшим параметром пористых плёнок, влияющим на их оптические свойства, является степень пористости  $p$ . Степень пористости пленки есть отношение объема пор к полному объему всего материала. Пористость  $p$  часто измеряется гравиметрическим методом — путем взвешивания образца до и после формирования пор, а также после удаления пористого слоя [97]. Пористость АОА может изменяться в пределах от 8% до 30% и более. По данным [92], пористость уменьшается с ростом напряжения анодирования. Значение  $p$  может быть рассчитано по формуле:

$$p = 0,907 \left( \frac{D_p}{D_c} \right),$$

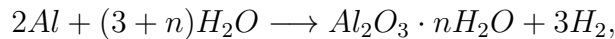
где  $D_c$  — расстояние между порами, а  $D_p$  — диаметр пор.

### 2.3. Синтез пористых плёнок анодированного оксида алюминия

Механизм образования пористого оксида обычно рассматривается на основе кинетики гальваностатического и потенциостатического окисления [94]. На ранней стадии роста АОА на зависимостях напряжения от времени при гальваностатическом анодировании (плотности тока от времени при потенциостатическом режиме) принято выделять три характерных участка, связанных с определёнными стадиями формирования пористого

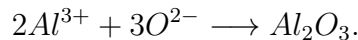
слоя (рис. 3). На первом участке происходит быстрый рост напряжения (падение плотности тока), обусловленный нарастанием на поверхности металла плотного барьерного слоя. Стадия завершается достижением максимально возможной при данных условиях толщины барьерного слоя, соответствующей максимуму напряжения (минимуму плотности тока) на временной диаграмме. Далее, на второй стадии, происходит спад напряжения (рост плотности тока), происходящий вследствие зарождения пор в барьерной плёнке. Третья стадия характеризуется практически постоянным во времени значением напряжения. На этой стадии происходит рост пористой части плёнки, тогда как толщина барьерного слоя остаётся практически постоянной. Следует отметить, что в установившемся гальваностатическом режиме при длительном анодировании происходит рост напряжения, обусловленный увеличением толщины пористой плёнки.

Чтобы иметь представление о химических процессах, идущих во время порообразования в оксиде алюминия, необходимо отметить реакции, протекающие на интерфейсах, разделяющих электролит, алюминий и барьерный слой при приложении напряжения. Полная реакция электрохимического превращения алюминия в оксид может быть записана следующим образом:

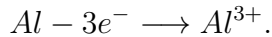


где  $n$  принимает значения от 0 до 3 и представляет собой степень гидратации оксида.

Приведенная реакция является суммарной для всех отдельных реакций на каждом электроде. Реакции на аноде происходят на границах раздела *металл/оксид* и *оксид/электролит*. На первой границе анионы кислорода, поступающие из электролита, реагируют с металлом:



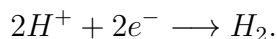
Катионы алюминия генерируются на аноде при электрохимическом окислении алюминия по реакции:



На границе раздела *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/электролит* катионы алюминия,двигающиеся от поверхности алюминия через барьерный оксидный слой, реагируют с водой:



На катоде происходит выделение водорода по реакции:



В большинстве случаев процесс изготовления пористого оксида алюминия состоит из следующих основных стадий: термический отжиг, полировка поверхности и собственно процесс электролиза [82–85]. Выдержка при температуре 450–600 °С в течение 1–20 часов необходима для рекристаллизации исходного алюминия, от которого существенно зависит дефектность оксидной плёнки, а также для снятия внутренних напряжений. Полировка поверхности (также для снижения дефектности получаемого *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) осуществляется либо механически с помощью алмазных паст различной дисперсности, либо химическим и электрохимическим путём [81, 98].

В качестве дополнительной подготовки поверхности может служить индентирование алюминиевой пластины регулярной решёткой, например, из *SiC*, *SiN* [58, 59, 85]. Другие методы индентирования, такие как литография с использованием сфокусированного ионного пучка [99, 100] или с помощью нанесения фоторезиста [101], интерференционная/голографическая литография (использование эффекта лазерной интерференции) [102, 103] нанесения шаблона через покрытие поверхности самоупорядочивающимися наносферами (затем происходит либо литографическая засветка [104], либо механическое

вдавливание [105]) или осаждение алюминия через шаблон являются очень дорогими, сложными в технологическом плане и затрачивают больше времени на изготовление макрообъемов материала. С другой стороны, использование этих методов позволяет создавать пористые матрицы АОА практически с любыми параметрами пор, в том числе различной геометрии [106].

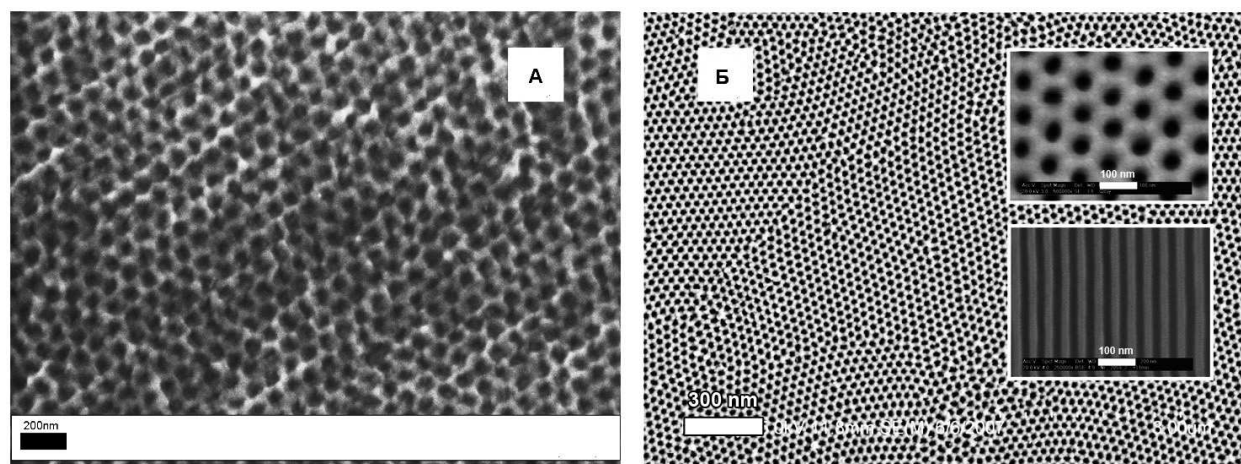


Рис. 4. СЭМ изображения (А) поверхности АОА выращенного на  $Al$  до удаления первой пленки АОА, и (Б) поверхности пленки АОА после двухстадийного анодирования (врезки: крупным планом поверхность пор и скол пористой пленки АОА). Анодирование проводилось в 0,3 М щавелевой кислоты, при 40 В и 15 °С (длительность процесса 24 часа) [74]

Без предварительного индентирования поверхности, процесс зарождения пор при порообразовании во время анодирования алюминия носит случайный характер. Типичный пример фотографии поверхности пористой пленки АОА выполненной методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представлен на рис. 4А. Во время этого процесса наблюдается объединение или прекращение развития каналов пор, в результате чего развивается плохая структура пористой пленки АОА (наблюдается большой разброс в диаметре пор, расстоянии между порами и упорядоченности). Все эти параметры крайне важны при последующем создании гиперболических сред [44, 107, 108]. Для решения этой проблемы было предложено индентировать поверхность не только регулярными решетками [58, 59, 85] (процесс не только довольно сложен технологически, но и дорог и затратен по времени), но и использовать так называемое двухстадийное анодирование. Двухстадийное анодирование было предложено и продемонстрировано в 1995 году группой под руководством Масуда [106]. Суть такого приёма заключается в следующем. Сначала происходит рост пористой плёнки по технологии, описанной ранее. Затем с помощью простого химического травления удаляется пористая пленка с поверхности алюминия (используется 5% раствор  $H_3PO_4$  при температуре 50 °С, к этому раствору может быть добавлено 2,5%  $CrO_3$  [78]). В результате, на поверхности остаются сферические углубления, оставшиеся от формировавшихся пор (см. рис. 5). После этого процесс анодирования повторяется (может быть использован другой электролит и другие параметры тока). Схематически этот процесс представлен на рис. 5. В итоге, мы получаем практически идеальную структуру пористой пленки АОА, в которой наблюдается низкая дисперсия пор по размеру, высокая степень упорядоченности и практически идеальная плотная упаковка. На рис. 4Б приведена СЭМ-фотография поверхности пористой пленки АОА после двухстадийного процесса анодирования.



Рис. 5. Схематическое изображение двухстадийного процесса анодирования *Al*. Слева направо: плёнка АОА после первой стадии анодирования; удаление пористой плёнки; плёнка АОА после второй стадии анодирования [74].

В сводной таблице 1 приведены данные по методам подготовки поверхности, условиям электролиза и основным параметрам пористых плёнок АОА, полученных различными авторами.

ТАБЛИЦА 1. Сводная таблица параметров пленок АОА, полученных различными авторами<sup>1</sup>

Ссылка	Тип подложки алюминия	Предварительная подготовка поверхности	Параметры электролиза					Характеристики пленок		
			Состав электролита	Напряжение, В	Ток (или плотность тока)	Время (1 стадия   2 стадия)	Температура, °С	Диаметр пор, нм	Расстояние между центрами пор, нм	Толщина пленки, мкм
[85]	П	о., мех. п., индент.	0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	40	изм.	10 мин   -	3	40	105	-
[98]	Н	элх. п.	0,4 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	изм.	13 мА	350 с   -	20	80	-	0,8
[109]	П	элх. п.	0,5 М HNH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	изм.	0,2-1,2 мА/см <sup>2</sup>	3-48 ч   -	0-18	-	-	-
[82]	П	элх. п.	0,8 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	185	изм.	4 ч   -	-1,5	180	500	76
[83]	П	-	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,3-0,5 М C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	20	изм.	-   -	15	50	90	-
[80]	П	мех. п., элх. п.	0,4 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	изм.	9,6 мА	10-90 мин   60 мин	0	80	100	-
[110]	Н	-	0,4 М (COOH) <sub>2</sub>	изм.	1,6-4,8 мА/см <sup>2</sup>	18-54 мин   -	16-26	-	-	-
[78]	П	мех. п.	0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	40	изм.	48 ч   30-100 ч	0-5	изм.	100	55-180
[78]	П	мех. лп.	0,3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	изм.	24 ч   6-72 ч	2-4	20	65	-
[78]	П	мех. п.	0,1 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	195	изм.	24 ч   6-72 ч	2-4	160	500	-
[78]	П	мех. п.	0,3 М (COOH) <sub>2</sub> + 3,5 М C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	120-160	изм.	1-6 ч   -	-9 - -8	110-130	270-370	-

<sup>1</sup> Сокращения использованные в таблице: **П** — прокатный алюминий, **Н** — напыленный алюминий, **мех. п.** — механическая полировка поверхности, **элх. п.** — электрохимическая полировка поверхности, **индент.** — индентирование поверхности, **изм.** — изменяемый параметр, **цикл.** — циклический режим, прочерк (-) — нет данных.



[15]	П	-	0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	30-60	-	-   -	2	50-150	-	-
[15]	П	-	1,0 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100-160	-	-   -	3	-	320-400	-
[16]	П	-	0,5 М (COOH) <sub>2</sub>	40	-	5 ч   изм.	15	30-90	-	0.1-0.5
[111]	П	-	0,05-0,1 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	195	-	3+15 ч   16 ч	0.6-1.4	300	500	>18
[112]	П	элх. п.	0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	40	-	6-8 ч   -	-1	150	-	>3
[112]	П	элх. п.	0,1 М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	5-120 мА/см <sup>2</sup> , цикл.	5-50 мин   -	-1	150	-	>3
[59]	П	элх. п., индент.	0,5 М (COOH) <sub>2</sub>	40	-	4 ч   -	17	100	120	>20
[58]	П	элх. п., индент.	0,04-0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	40-80	-	-   -	3-17	80-120	100-200	3
[113]	П	элх. п.	0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	40	-	3 ч   1 мин	20	50	100	1.5
[114]	П	элх. п.	0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	40	-	10-12 ч   изм.	20	65	115	н.д.

### 3. Выращивание металлических нанопроводов в пористом анодированном оксиде алюминия электрохимическим методом

Электрохимическое осаждение металлов в каналы нанопористых матриц АОА может быть реализовано путём осаждения металлов из различных растворов электролитов на проводящее дно поры. Этот процесс оказывается особенно трудным для нанопористых матриц АОА, так как на дне поры имеется довольно толстый [115] (до нескольких десятков нанометров) барьерный слой из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который является очень хорошим диэлектриком и отделяет электролит с ионами металлов от алюминия. Поэтому хорошие результаты по электроосаждению могут быть достигнуты только при использовании пористых оксидных плёнок алюминия либо вовсе без барьерного слоя, либо со слоем одинаковой и минимальной толщины [93]. Несмотря на это, использование пористых пленок АОА в качестве шаблона позволяет выращивать в его порах металлические нанопровода, которые обладают высокой степенью регулярности и однородности по диаметру, длине и чётко ориентированы в одном направлении.

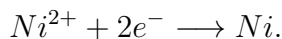
В настоящее время в литературе описано несколько способов электрохимического заполнения нанопористых матриц АОА — это заполнение отделённой нанопористой плёнки из оксида алюминия, нанопористой матрицы на поверхности подложки из алюминия и нанопористой матрицы с дополнительным слоем металла, напыленного на подложку.

#### 3.1. Электрохимическое осаждение металлов

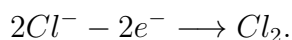
Электрохимическое осаждение является одним из наиболее гибких и экономически эффективных технологических процессов в цикле создания металлических слоев на проводящей электрический ток поверхности. Большое преимущество электрохимического осаждения перед напылением состоит в гораздо большей скорости процесса, которая легко регулируется изменением тока. Как любой электрохимический процесс, катодное осаждение подчиняется основным принципам электрохимической кинетики, основанным на законах Фарадея и Фика, а также теории последовательных и параллельных реакций. Суть

процесса осаждения состоит в восстановлении на поверхности катода катионов металлов, содержащихся в растворе электролита [116].

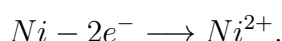
Рассмотрим процесс осаждения металлической пленки никеля ( $Ni$ ) из электролита на основе хлорида никеля (II)  $NiCl_2$ . В процессе электролиза катионы  $Ni^{2+}$  восстанавливаются на катоде по реакции:



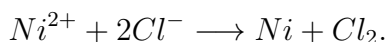
Аналогично, отдающие свои заряды отрицательно заряженные анионы  $Cl^-$  — окисляются на аноде:



Помимо того, на аноде в случае использования электрода из никеля возможен процесс ионизации материала электрода:



В этом случае материал электрода принимает участие в электрохимической реакции. Суммарное уравнение реакций для катодной и анодной области:



Как правило, катодные покрытия являются проводящими, поэтому процесс осаждения может продолжаться сколь угодно долго, пока в растворе есть ионы соответствующего металла, и через электрохимическую цепь протекает ток. Основными параметрами катодного процесса, определяющими структуру и свойства катодных покрытий, являются плотность тока, напряжение, температура, длительность электролиза, условия перемешивания и состав раствора. На качество осаждаемых покрытий оказывает существенное влияние подготовка поверхности катода и электрофизические свойства электролита. Кроме того, при катодном осаждении всегда имеется высокая вероятность параллельного с основной реакцией процесса восстановления водорода и встраивание его в состав плёнок. Последнее приводит к охрупчиванию покрытий, образованию в них пор и другим нежелательным последствиям [93].

Толщину осаждаемого покрытия определяют на основании закона Фарадея по формуле:

$$h = \frac{V_m BT}{zF} jt,$$

где  $V_m$  — объем одного моля металла,  $BT$  — выход металла по току,  $z$  — валентность атома (иона),  $F$  — постоянная Фарадея,  $j$  — плотность тока,  $t$  — время.

Из приведённой формулы следует, что скорость осаждения прямо пропорциональна плотности тока. Таким образом, для получения равномерных по толщине покрытий необходимо обеспечить равномерный токоподвод ко всей поверхности осаждения. В первую очередь равномерность связана с характером распределения электрического поля в электролизере. Это является следствием закона Ома:

$$j = \sigma E,$$

где  $E$  — напряженность электрического поля,  $\sigma$  — электропроводность электролита.

Если два участка поверхности катода находятся на разном расстоянии от анода, то плотность тока на них будет различной. Повышения равномерности скорости осаждения добиваются различными способами, которые подразумевают нахождение оптимальных проводимости и концентрации электролита, формы электродов и электролизеров. Например, часто в конструкции электрохимических ванн включают специальные экраны и перфорированные перегородки [93].

### 3.2. Осаждение в отделённую нанопористую плёнку АОА

Для обхода проблемы наличия барьерного слоя на дне пор в нанопористой пленке АОА можно использовать метод, предложенный в статье [117]. Сначала на алюминиевой подложке получают плёнку АОА, затем растворяют алюминий (для селективного удаления  $Al$  можно использовать водные растворы  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2 : HCl$  или  $SnCl_4$  при комнатной температуре), после этого растворяют барьерный слой, получая, таким образом, плёнку со сквозными каналами (используют обычно  $H_3PO_4$ ). На поверхность плёнки с помощью напыления наносят тонкий слой металла, который впоследствии будет использоваться в качестве катода. Затем получившийся образец помещают в электрохимическую ячейку для дальнейшего заполнения пор металлом. Схематически такой эксперимент представлен на рис. 6.

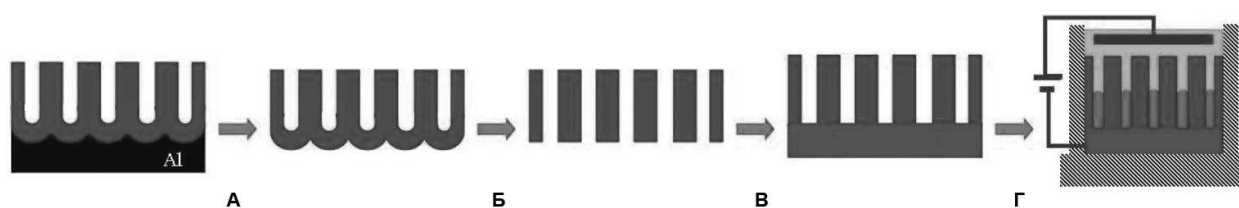


Рис. 6. Изготовление металлических нанопроводов с использованием отделенной нанопористой пленки АОА. **А** – удаление подложки  $Al$  (алюминий может быть селективно удален с помощью водных растворов  $HgCl_2$ ,  $CuCl_2 : HCl$  или  $SnCl_4$  при комнатной температуре). **Б** – удаление барьерного слоя с помощью  $\sim 5\%$  раствора  $H_3PO_4$  при  $35\text{ }^\circ C$ . **В** – металлизация. **Г** – заполнение металлом [74]

Использование отделённой пористой пленки АОА позволяет существенно увеличить диаметр пор, так как имеется возможность их «растравливать». Это, в свою очередь, обеспечивает большую гибкость в управлении диаметром металлических нанопроводов, что важно для изучения свойств гиперболических сред [108]. Такие отделённые пленки АОА устойчивы к термической обработке (вплоть до  $\sim 400\text{ }^\circ C$ ), что позволяет проводить рекристаллизацию металла внутри пор (выше этой температуры пленка разрушается из-за различных коэффициентов температурного расширения металлов и  $Al_2O_3$ ). Кроме того, поскольку очень трудно изготовить толстые слои нанопористой плёнки АОА с малым диаметром пор (см. табл. 1), этот метод не подходит для создания нанопроводов диаметром менее 20 нм [117].

### 3.3. Осаждение в нанопористую плёнку АОА на подложке из $Al$

Барьерный слой является диэлектриком, но при использовании пленок АОА с тонким барьерным слоем и особых параметров электрохимического осаждения металлов можно добиться заполнения пор металлами. Уменьшить толщину барьерного слоя (но не удалить его совсем, так как полное удаление барьерного слоя нарушит структурное совершенство пористой пленки АОА) можно с помощью процесса постанодизации, заключающегося в химическом подтравливании пористой плёнки  $Al_2O_3$ . Схематически процесс показан на рис. 7. Также барьерный слой можно уменьшить путём снижения плотности тока до  $1\text{ mA/cm}^2$  при формировании плёнки АОА [93].

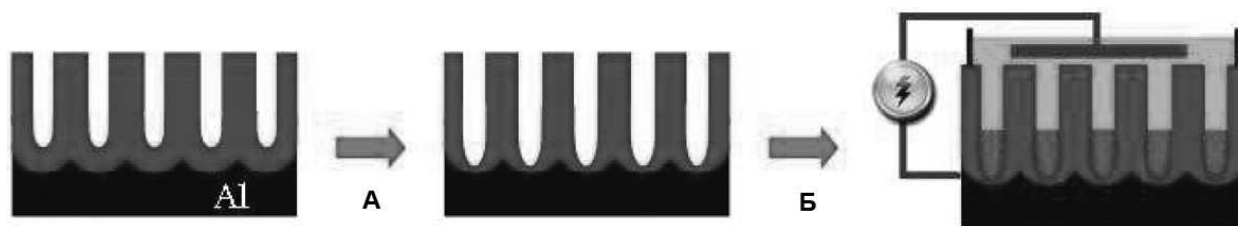


Рис. 7. Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности  $Al$ . А — частичное уменьшение толщины барьерного слоя с помощью  $\sim 5\%$  раствора  $H_3PO_4$  при  $50\text{ }^\circ C$ . Б — заполнение металлом (переменный ток) [74].

Для электрохимического осаждения металла в этом случае применяется только переменный ток частотой в несколько сотен герц с высоким (для электроосаждения) напряжением от 10 до 25 В, так как существуют остатки барьерного слоя [118–122]. Основным преимуществом такого метода заполнения пор металлом является возможность заполнения тонких слоёв плёнок АОА с диаметром пор менее 20 нм; также, по сравнению с методом заполнения отделённой пористой плёнки АОА, этот метод менее трудоёмок с технологической точки зрения. Недостатки этого метода заключаются в невозможности изготовить на основе заполненной металлом матрицы АОА свободно стоящих нанопроводов (путем удаления стенок  $Al_2O_3$ ) и в невозможности расширить поры (так как при расширении пор произойдет отслоение пористой пленки АОА) [123]. Отдельно стоит упомянуть о чувствительности этого процесса к толщине барьерного слоя. При подтравливании этого слоя невозможно добиться одинаковой толщины во всех каналах пор, что автоматически приводит к разной скорости заполнения каналов пор металлом. Из-за этого, часть каналов остается заполненной лишь частично, в то время как другие каналы уже заполнились до поверхности. Получившийся материал более устойчив, чем пленки АОА изготовленные предыдущим методом, к термической обработке (ограничение обусловлено температурой плавления  $Al$  ( $650\text{ }^\circ C$ )).

### 3.4. Осаждение в нанопористую плёнку АОА с дополнительным слоем металла напыленного на подложку

Основная особенность метода заключается в подготовке исходной подложки  $Al$  для последующего анодирования. Сначала на поверхность какого-либо материала (обычно используют стекло с напылённым на поверхность тонким слоем толщиной 10 нм  $Ta_2O_5$ ) наносят слой (от 5 до 20 нм) металла ( $Ag$ ,  $Au$ ). Затем на этот металл напыляют слой  $Al$  (до 2 мкм). После этого анодируют алюминий. Когда пористая пленка АОА доходит до напылённого металла ( $Ag$ ,  $Au$ ), из-за того что  $Al_2O_3$  не «смачивает» большинство материалов, барьерный слой выгибается над поверхностью металла [124, 125]. Поэтому, используя небольшое по времени химическое травление можно вскрыть этот барьерный слой. Дальнейшее электрохимическое осаждение металла проводится при постоянном токе. Схематически процесс представлен на рис. 8.

Преимущество данного метода заключается в возможности последующего отжига при температуре до  $1000\text{ }^\circ C$ , что позволяет рекристаллизовывать практически любые металлы, в том числе  $Ag$  и  $Au$  [126]. Также этот метод позволяет создавать отдельностоящие нанопровода (при удалении матрицы АОА) [127]. Недостатками данного метода являются необходимость вакуумного напыления различных материалов и небольшая толщина плёнки

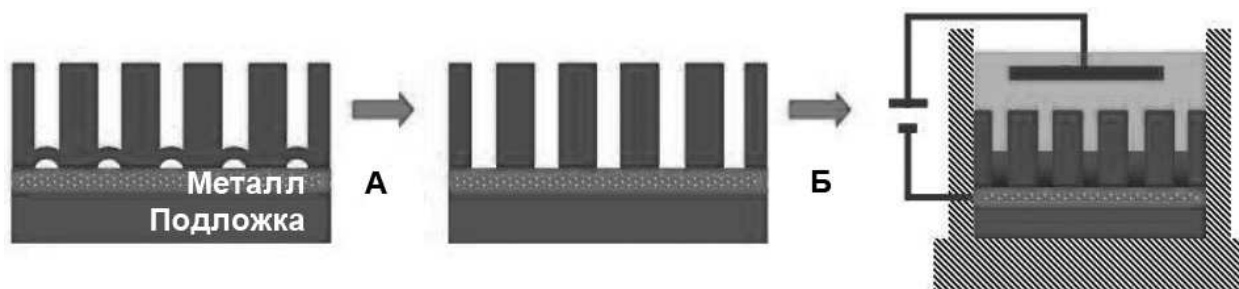


Рис. 8. Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой пленки АОА на поверхности *Al* с дополнительным слоем металла. А — удаление дефектного барьерного слоя. Б — заполнение металлом [74].

АОА (так как невозможно напылять толстые слои *Al*). Небольшая толщина *Al* препятствует созданию высокоупорядоченных нанопористых плёнок АОА даже при использовании двухстадийного процесса анодирования.

### 3.5. Особенности электрохимического осаждения в нанопористых пленках АОА.

Методом электрохимического осаждения были успешно получены массивы *Ag* [115], *Ni* [128], *Au* [23, 54, 108, 120, 129], *Co* [130], *Cu* [131], *Pd* [132] нанопроводов (рис. 9).

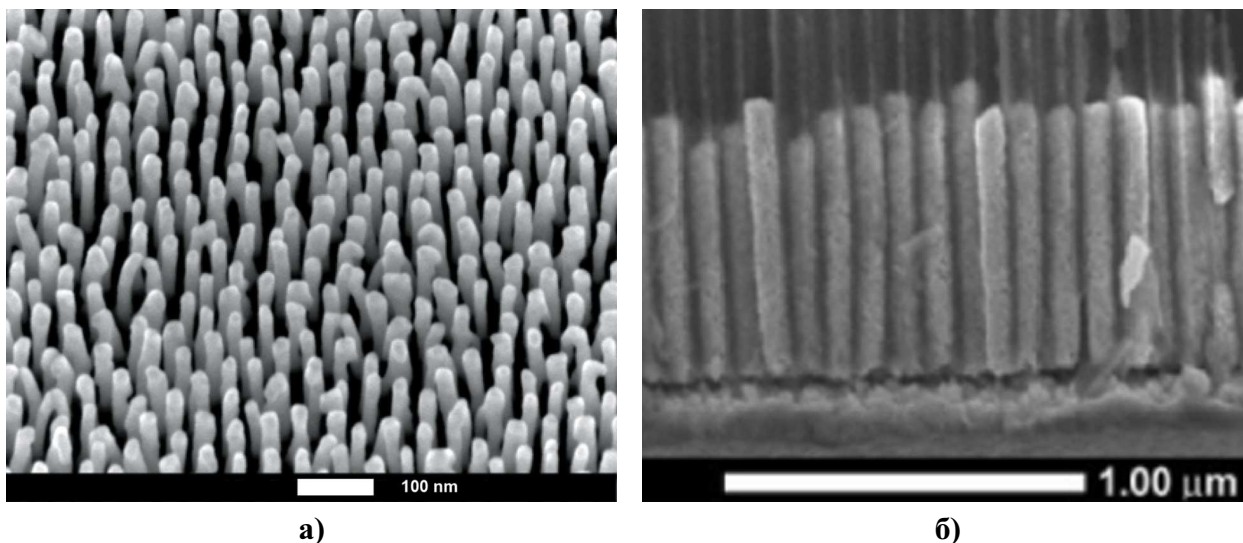


Рис. 9. а) СЭМ фотография поверхности свободностоящего массива нанопроводов из золота полученного путем удаления нанопористой матрицы АОА, где поры были заполнены золотом [108]. б) СЭМ фотография скола нанопористой матрицы АОА заполненной золотом [54].

Автором статьи [78] был осуществлён комплекс экспериментов по получению в каналах АОА нанопроводов *Ni*, *Co*, *Cu*, *Pt* электроосаждением. АОА синтезировался двухстадийным анодированием в 0,3 М  $(COOH)_2$ . Составы электролитов и потенциалы осаждения представлены в табл. 2. Время электроосаждения изменялось в интервале от 15 минут до нескольких часов.

При электроосаждении металлов в порах АОА в качестве электролитов используется комбинация  $H_3BO_3$  с водными растворами нитратов [23], сульфатов [128, 130, 131],

ТАБЛИЦА 2. Условия электроосаждения в нанопористых плёнках АОА, приведённые в работе [78].

Осаждаемый металл	Состав электролита	Потенциал осаждения, В
<i>Ni</i>	0,6 М $NiSO_4$ + 0,1 М $NiCl_2$ + 0,3 М $H_3BO_3$	-0,8
<i>Co</i>	0,3 М $CoSO_4$ + 0,3 М $H_3BO_3$	-0,9
<i>Ni/Cu</i>	0,005 М $CuSO_4$ + 0,5 М $NiSO_4$ + 0,6 М $H_3BO_3$	-1,0 ( <i>Ni</i> )
<i>Pt</i>	0,01 М $NaPtCl_6$ + 0,02 М $HCl$	0,1

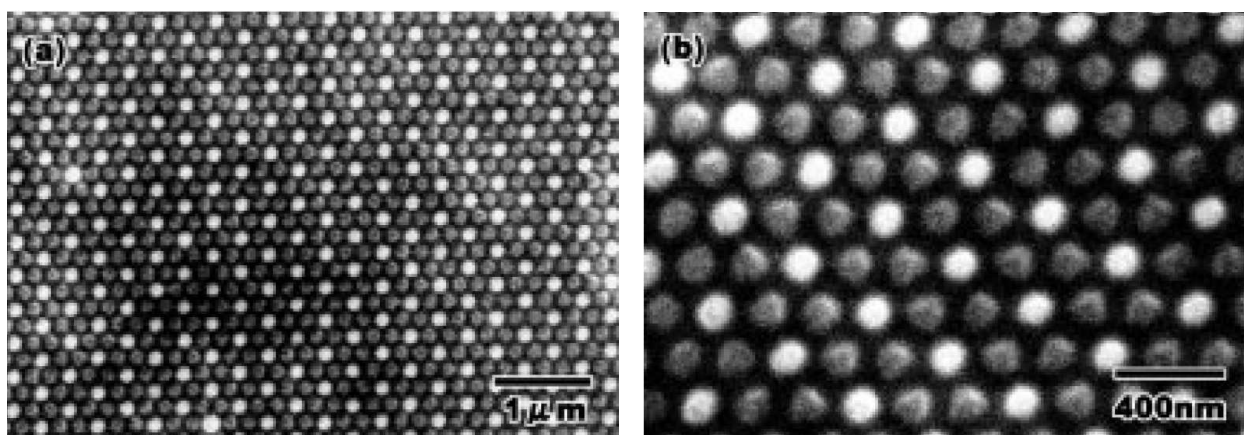


Рис. 10. СЭМ фотография мозаичного нанокompозита состоящего из нанопроводов никеля и золота заключенных в матрице АОА (а — малое увеличение, б — большое увеличение). Светлые области — золото, серые — никель, темные — матрица АОА [58].

цианидов [115] и комплексных соединений [120,129], содержащих ионы требуемых металлов.

Время осаждения в основном не превышает нескольких часов. Очевидно, что длина получаемых стержней растёт с увеличением времени осаждения, однако, предел длины структур ограничен используемой матрицей АОА. В итоге получают массивы металлических нанопроводов с диаметрами от 8 до 500 нм заключённых в матрицу АОА.

В работе [120] авторы столкнулись с проблемой получения однородных по диаметру нанопроводов *Au* из-за того что синтезированные нанопровода на концах имели дендритную структуру. Для решения этой проблемы было выполнено предварительное осаждение *Cu* для образования нанопроводов небольшой длины, которые впоследствии были удалены селективным травлением в азотной кислоте.

Помимо получения массивов нанопроводов из одного металла оказывается возможным создание регулярной мозаичной структуры из нанопроводов различных металлов (см. рис. 10) [58].

Для этого использовалась технология получения АОА с предварительным индентированием алюминиевой пластины матрицей из *SiC*. В этом случае по завершении процесса анодирования толщина барьерного слоя оксида алюминия отличалась в зависимости от того формировалась ли данная пора на индентированном участке или нет. С открытой (внешней) стороны плёнки напылялся проводящий контакт и производилось электрохимическое осаждение золота из раствора тетрахлороаурата (III) водорода ( $H[AuCl_4]$ ). Затем другая

сторона (содержащая барьерный слой) подвергалась травлению в  $H_3PO_4$ . Из-за упомянутой разницы в толщинах барьерный слой пор на неиндентированных участках растворялся быстрее, открывая внутренний канал. Затем аналогичным электрохимическим осаждением в открытых порах формировались нанопровода золота. После завершения данной стадии, поверхность покрывалась диэлектриком и подвергалась второму травлению в  $H_3PO_4$ . Таким образом открывались поры, находившиеся на индентированных участках, а золото оставалось защищённым от осаждения на нём никеля. Новые разблокированные каналы заполнялись никелем по аналогичной методике с использованием соответствующего электролита.

В работе [16] применялся метод заполнения пор АОА конденсацией из газовой фазы с целью получения сенсора локального плазмонного резонанса. В качестве материала напыления использовалось золото. Было отмечено, что при конденсации металла в поры АОА наблюдалось как заполнение пор, так и образование сетки на поверхности АОА толщиной около 30 нм. К сожалению, существуют определённые сложности, связанные с тем, чтобы добиться полного заполнения каналов АОА металлом. Степень заполнения в некоторых случаях составляет 75% и менее. Однако, по данным работы [121], методом импульсного электроосаждения возможно добиться 100% заполнения пор.

Существуют также некоторые вариации методов получения металлических объектов в порах АОА. В работе [13] был успешно осуществлён синтез металлических нанопроводов. На первой стадии предлагается нанесение на поверхность АОА наночастиц серебра. Для этого плёнка АОА пропитывается раствором  $SnCl_2$ , высушивается и опускается в раствор  $AgNO_3$ . В результате окислительно-восстановительной реакции между ионами олова и серебра на всей поверхности АОА образуются частицы металлического серебра размером около 11 нм. Затем на одну сторону АОА напыляется слой золота, служащий проводящим контактом. Нанотрубки золота образуются при электрохимическом осаждении раствора на композитном электроде. Наночастицы серебра играют роль катализаторов роста слоя металла вдоль стенки поры оксида алюминия. Авторами показана возможность создания как чистых  $Au$ -трубок, так и трубок сложного состава ( $Au - Ni$ ) с чередующимися слоями.

Использование метода электрохимического осаждения металлов в нанопористые плёнки АОА позволяет создавать массивы нанопроводов, как заключённых в матрицу АОА, так и свободно стоящих. Параметры этих нанопроводов (такие как диаметр, длина, материал) можно варьировать в широких пределах, что позволяет создавать гиперболические среды с соответствующим широким спектром электромагнитных свойств для различных применений.

#### 4. Заключение

В данном обзоре рассмотрены принципы синтеза гиперболических метаматериалов электрохимическими методами, основанными на использовании анодированного оксида алюминия, проанализировано влияние параметров анодирования алюминия на свойства получаемой матрицы АОА и детально разобраны методы электрохимического заполнения матриц АОА различными металлами.

Гиперболические материалы являются наиболее перспективными оптическими метаматериалами. В скором времени они могут найти широкое практическое применение современной технике и медицине в качестве основных функциональных частей биосенсоров, оптических чипов, солнечных и термоэлектрических батарей, а также маскирующих покрытий. Теоретическое изучение гиперболических метаматериалов имеет долгую историю, но только сейчас признано, что у такого класса метаматериалов есть все шансы сыграть ведущую роль для практических приложений, ввиду того, что использование отработанной

электрохимической технологии синтеза таких материалов даёт возможность производить их в промышленных масштабах. Сейчас достигнут значительный прогресс в понимании свойств гиперболических сред. Более того, некоторые необычные эффекты в этих средах были подтверждены или обнаружены экспериментально в терагерцовом и оптическом диапазонах частот. Мы надеемся, что настоящий обзор поможет в преодолении разрыва между зарубежной и российской научной периодикой и будет стимулировать дальнейшие работы по созданию гиперболических метаматериалов и их применению.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 11.G34.31.0020 от 28 ноября 2010 г.). Авторы выражают благодарность коллективу кафедры микро- и нанoeлектроники СПбГЭТУ за плодотворные обсуждения. Отдельная благодарность с.н.с. В. П. Евтихиеву (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за критические замечания.

### Литература

- [1] Evtikhiev V. P., Tokranov V. E., Kryzhanovski A. K. et al. Growth of InAs quantum dots on vicinal relax GaAs(001) surfaces misoriented in the [010] direction // *Semiconductors*. — 1998. — V. 32, No. 7. — P. 765–769.
- [2] Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *American chemistry society*. — 1993. — V. 115. — P. 8706–8715.
- [3] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies // *Annual review of materials science*. — 2000. — V. 30. — P. 545–610.
- [4] Yu W.W., Peng X. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers // *Angewandte chemie*. — 2002. — V. 41. — P. 2368–2371.
- [5] Walling M.A., Novak J.A., Shepard J.R.E. Quantum dots for live cell and in vivo imaging // *International journal of molecular sciences*. — 2009. — V. 10. — P. 441–491.
- [6] Rao C.N.R., Vivekchanda S.R.C., Govindaraja A. Inorganic nanowires // *Comprehensive nanoscience and technology*. — 2010. — V. 1. — P. 289–314.
- [7] Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // *Успехи химии*. — 2002. — Т. 71, № 3. — С. 203–224.
- [8] Захарова Г.С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // *Успехи химии*. — 2005. — Т. 74, № 7. — С. 651–685.
- [9] Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. — М.: Университетская книга, 2006.
- [10] Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. — Красноярск, 2008.
- [11] Tang J., Redl F., Zhu Y. et al. An organometallic synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Nano letters*. — 2005. — V. 5. — P. 543–548.
- [12] Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т. 53, № 6. — С. 1072–1076.
- [13] Буюкова С.П. Получение и структура пористой керамики из нанокристаллического диоксида циркония // *Неорганические материалы*. — 2004. — Т. 10, № 7. — С. 869–872.
- [14] Sheng Q., Yuan Sh., Zhang J., Chen F. Synthesis of mesoporous titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly // *Microporous and mesoporous materials*. — 2006. — V. 87(3). — P. 177–184.
- [15] Birner A. Application of nanoporous alumina surfaces as substrates for pore suspended lipid membranes. 2003: Berlin. p. 1-3. — Berlin, 2003.
- [16] Tomaru Y., Tani T., Hotta Y. et al. LPR sensor made by using ordered porous alumina // *Fujifilm research & development*. — 2008. — V. 53. — P. 1.
- [17] Петухов Д.И. Газоселективные мембраны и мембранные катализаторы на основе пленок пористого оксида алюминия // *Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)*, Екатеринбург, 2009.
- [18] Врублевский И., Чернякова Е., Видеков В. Получение тонких мембран на основе анодного оксида алюминия для пленочных газовых сенсоров // *XIX ННТК «АДП-2010»*, 2010.



- [19] Patermarakis G., Pavlidou C. Catalysis over porous anodic alumina catalysts // *Journal of catalysis*. — 1994. — V. 147(1). — P. 140–155.
- [20] Sadykov V., Parmon V., Tikhov S. Design of some oxide/metal composite supports and catalysts // *Composite interfaces*. — 2009. — V. 16. — P. 457–476.
- [21] Guo Y., Zhou L., Kameyama H. Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane // *Chemical engineering journal*. — 2011. — V. 168. — P. 341–345.
- [22] Noginov M. A., Barnakov Yu. A., Li H. et al. Silver-filled alumina membrane: metamaterial with hyperbolic dispersion and near-zero singularity // *Photonic metamaterials and plasmonics*. — 2010.
- [23] Barnakov Y. A., Kiriya N., Black P. et al. Toward curvilinear metamaterials based on silver-filled alumina templates // *Optical materials express*. — 2011. — V. 1(6). — P. 1061–1064.
- [24] Веселаго В.Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями  $\epsilon$  и  $\mu$  // *Успехи физических наук*. — 1967. — Т. 7. — С. 517.
- [25] Pendry J. B. Negative refraction makes a perfect lens // *Physical review letters*. — 2000. — Oct. — V. 85. — P. 3966–3969.
- [26] Shelby R. A., Smith D. R., Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction // *Science*. — 2001. — V. 292, No. 5514. — P. 77–79.
- [27] Cai W., Shalaev V. *Optical metamaterials: fundamentals and applications*. — Springer, 2010.
- [28] Caloz C., Itoh T. *Electromagnetic metamaterials transmission line theory and microwave applications*. — Berlin : Wiley-Interscience, 2005.
- [29] Engheta N., Ziolkowski R. *Electromagnetic metamaterials: physics and engineering explorations*. — IEEE Press, Piscataway, NJ, 2006.
- [30] Eleftheriades G. V., Balmain K. G. *Negative refraction metamaterials: fundamental principles and applications*. — Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [31] Capolino F. *Metamaterials handbook. Vol. 1: theory and phenomena of metamaterials*. — CRC Press, Boca Raton, CA, 2009.
- [32] Anantha Ramakrishna S., Pendry J. B. Removal of absorption and increase in resolution in a near-field lens via optical gain // *Physical review B*. — 2003. — V. 67. — P. 201101.
- [33] Belov P. A., Hao Y. Subwavelength imaging at optical frequencies using a transmission device formed by a periodic layered metal-dielectric structure operating in the canalization regime // *Physical review B*. — 2006. — V. 73. — P. 113110.
- [34] Li X., He S., Jin Y. Subwavelength focusing with a multilayered Fabry-Perot structure at optical frequencies // *Physical review B*. — 2007. — V. 75. — P. 045103.
- [35] Podolskiy V. A., Narimanov E. E. Strongly anisotropic waveguide as a nonmagnetic left-handed system // *Physical review B*. — 2005. — V. 71. — P. 201101.
- [36] Salandrino A., Engheta N. Far-field subdiffraction optical microscopy using metamaterial crystals: Theory and simulations // *Physical review B*. — 2006. — V. 74. — P. 075103.
- [37] Liu Z., Lee H., Xiong Y. et al. Optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects // *Science*. — 2007. — V. 315. — P. 1686.
- [38] Xiong Y., Liu Z., Zhang X. Projecting deep-subwavelength patterns from diffraction-limited masks using metal-dielectric multilayers // *Applied physics letters*. — 2008. — V. 93, No. 11. — P. 111116.
- [39] Kildishev A.V., Cai W., Chettiar U.K., Shalaev V.M. Transformation optics: approaching broadband electromagnetic cloaking // *New journal of physics*. — 2008. — V. 10. — P. 115029.
- [40] Zhang S., Fan W., Panoiu N. C. et al. Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials // *Physical review letters*. — 2005. — Sep. — V. 95. — P. 137404.
- [41] Dolling G., Enkrich C., Wegener M. et al. Simultaneous negative phase and group velocity of light in a metamaterial // *Science*. — 2006. — V. 312, No. 5775. — P. 892–894.
- [42] Valentine J., Zhang Sh., Zentgraf Th. et al. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index // *Nature*. — 2008. — V. 455, No. 7211. — P. 376–U32.
- [43] Xiao S., Drachev V. P., Kildishev A. V. et al. Loss-free and active optical negative-index metamaterials // *Nature*. — 2010. — V. 466. — P. 735–738.
- [44] Yao J., Liu Zh., Liu Yo. et al. Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires // *Science*. — 2008. — V. 321. — P. 930.
- [45] Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *Journal of applied physics*. — 1997. — V. 82, No. 3. — P. 909–965.
- [46] Foell H., Langa S., Carstensen J. et al. Pores in III-V semiconductors // *Advanced materials*. — 2003. — V. 15, No. 3. — P. 183.

- [47] Christophersen M., Langa S., Carstensen J. et al. A comparison of pores in silicon and pores in III-V compound materials // 3rd International Conference on Porous Semiconductors: Science and Technology (PSSST 2002), Tenerife, Spain, Mar 10-15, 2002. In: *Physica status solidi A-applied research*. — 2003. — May. — V. 197, No. 1. — P. 197–203.
- [48] Ulin V. P., Konnikov S. G. Electrochemical pore formation mechanism in III-V crystals - (Part I) // *Semiconductors*. — 2007. — V. 41, No. 7. — P. 832–844.
- [49] Foell H., Leisner M., Cojocaru A., Carstensen J. Macroporous semiconductors // *Materials*. — 2010. — V. 3, No. 5. — P. 3006–3076.
- [50] Atrashchenko A. V., Katz V. N., Ulin V. P. et al. Fabrication and optical properties of porous InP structures // *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*. — 2012. — V. 44, No. 7-8. — P. 1324–1328. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2012.02.012>
- [51] Adomavichius R., Adamonis J., Bichiunas A. et al. Terahertz pulse emission from nanostructured (311) surfaces of GaAs // *Journal of infrared, millimeter and terahertz waves*. — 2012. — V. 33, No. 6. — P. 599–604. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10762-012-9891-0>
- [52] Sulka G. D. Nanostructured materials in electrochemistry // *Nanostructured Materials in Electrochemistry* / Ed. by Ali Eftekhari. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. — P. 1–116.
- [53] Jain A., Rogojevic S., Ponoth S. et al. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects // *Proceedings of the 28th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films*. In: *Thin solid films*. — 2001. — V. 398-399 — P. 513–522.
- [54] Moon J.-M., Wei A. Uniform gold nanorod arrays from polyethylenimine-coated alumina templates // *Journal of physical chemistry B*. — 2005. — V. 109, No. 49. — P. 23336–23341.
- [55] Dou R., Derby B. The strength of gold nanowire forests // *Scripta materialia*. — 2008. — V. 59, No. 2. — P. 151 – 154.
- [56] Li F., Wiley J. B. Preparation of free-standing metal wire arrays by in situ assembly // *Journal of magnetism and magnetic materials*. — 2008. — V. 18. — P. 3977–3980.
- [57] Keller F., Hunter M. S., Robinson D. L. Structural features of oxide coatings on aluminium // *Journal of the electrochemical society*. — 1953. — V. 100. — P. 411–419.
- [58] Masuda H., Abe A., Nakao M. et al. Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina // *Advanced materials*. — 2003. — V. 15, No. 2. — P. 161–164.
- [59] Asoh H., Nishio K., Nakao M. et al. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al // *Journal of the electrochemical society*. — 2001. — V. 148, No. 4. — P. B152–B156.
- [60] Alam K.M., Singh A.P., Bodepudi S.C., Pramanik S. Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment // *Surface science*. — 2011. — V. 605, No. 3-4. — P. 441 – 449.
- [61] Ng C. K. Y., Ngan A. H. W. Precise control of nanohoneycomb ordering over anodic aluminum oxide of square centimeter areas // *Chemistry of materials*. — 2011. — V. 23, No. 23. — P. 5264–5268.
- [62] Hudson L. K., Misra C., Perrotta A. J. et al. *Aluminum oxide*. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [63] Evans P., Hendren W. R., Atkinson R. et al. Growth and properties of gold and nickel nanorods in thin film alumina // *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17, No. 23. — P. 5746.
- [64] Zaraska L., Sulka G. D., Jaskula M. Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays // *Surface and coatings technology*. — 2010. — V. 205, No. 7. — P. 2432 – 2437.
- [65] Riveros G., Green S., Cortes A. et al. Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates // *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17, No. 2. — P. 561.
- [66] Yao J., Wang Y., Tsai K.-T. et al. Design, fabrication and characterization of indefinite metamaterials of nanowires // *Philosophical transactions of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences*. — 2011. — V. 369, No. 1950. — P. 3434–3446.
- [67] Akapiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B. et al. Ion track membranes providing heat pipe surfaces with capillary structures // *Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms*. — 2003. — V. 208. — P. 133–136.
- [68] Darques M., De la Torre Medina J., Piroux L. et al. Microwave circulator based on ferromagnetic nanowires in an alumina template // *Nanotechnology*. — 2010. — V. 21, No. 14. — P. 145208.
- [69] Prida V.M., Pirota K.R., Navas D. et al. Self-organized magnetic nanowire arrays based on alumina and titania templates // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. — 2007. — V. 7, No. 1. — P. 272–285.

- [70] Carignan L.-P., Yelon A., Menard D., Caloz C. Ferromagnetic nanowire metamaterials: theory and applications // *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*. — 2011. — V. 59, No. 10. — P. 2568–2586.
- [71] Granitzer P., Rumpf K. Porous silicon-a versatile host material // *Materials*. — 2010. — V. 3, No. 2. — P. 943–998.
- [72] Rusetskii M. S., Kazyuchits N. M., Baev V. G. et al. Magnetic anisotropy of nickel nanowire array in porous silicon // *Technical physics letters*. — 2011. — May. — V. 37, No. 5. — P. 391–393.
- [73] Fabrication // URL: <http://www.avcorp.com/section.asp?catid=152&subid=165&pageid=185>
- [74] Kartopu G., Yalchin O. Electrodeposited nanowires and their applications // *Electrodeposited Nanowires and Their Applications* / Ed. by N. Lupu. — Intech, Olajnica 19/2, 32000 Vukovar, Croatia, 2010. — P. 113–140.
- [75] Яковлева Н.М. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия. — Карельский государственный педагогический университет, Петрозаводский государственный университет: Петрозаводск, 2003.
- [76] Вихарев А.В., Вихарев А.А. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия // *Ползуновский вестник*. — 2010. — V. 3. — P. 204–208.
- [77] Грилихес С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. — Машиностроение, 1978.
- [78] Напольский К.С. Электрохимическое формирование пространственно-упорядоченных металлических наноструктур в пористых матрицах. — МГК им. М.В. Ломоносова: Москва, 2009.
- [79] Практикум по прикладной электрохимии / В.Н.Варыпаев, В.Н. Кудрявцев (ред.). — Л.: Химия, 1990.
- [80] Mombello D., Pira N.L., Belforte L. et al. Porous anodic alumina for the adsorption of volatile organic compounds // *Sensors and actuators B: chemical*. — 2009. — V. 137(1). — P. 76–82.
- [81] Wang H., Hongzhan Y., Wang H. Analysis and self-lubricating treatment of porous anodic alumina film formed in a compound solution // *Applied surface science*. — 2005. — V. 252(5). — P. 1662–1667.
- [82] Coz F.L., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Materials characterization*. — 2010. — V. 61. — P. 283–288.
- [83] Yang Y., Gao Q. Influence of sulfosalicylic acid in the electrolyte on the optical properties of porous anodic alumina membranes // *Physics letters A*. — 2004. — V. 333. — P. 328–333.
- [84] Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В. Двумерные пространственно-упорядоченные системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов // *Письма в ЖЭТФ*. — 2007. — Т. 85(9). — С. 549–554.
- [85] Jaafar M., Navas D., Hernandez-Velez M. et al. Nanoporous alumina membrane prepared by nanoindentation and anodic oxidation // *Surface science*. — 2009. — V. 603. — P. 3155–3159.
- [86] Напольский К. С. In-situ изучение процесса самоорганизации пористой структуры анодного оксида алюминия. — МГУ им. М.В. Ломоносова кафедра неорганической химии, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, г. Гатчина, Debye Institute for Nanomaterials, University of Utrecht, The Netherland, 2009.
- [87] Wernick S., Pinner R. The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys / Ed. by P.G. Sheasby. — Finishing Publication Ltd, 1987.
- [88] Patermarakis G., Moussoutzani K., Nikolopoulos N. Investigation of the incorporation of electrolyte anions in porous anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by employing a suitable probe catalytic reaction // *Journal of solid state electrochemistry*. — 1999. — V. 3. — P. 193–204.
- [89] Мошников В.А., Соколова Е.Н., Спивак Ю.М. Формирование и анализ структур на основе пористого оксида алюминия // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. — 2011. — Т. 2. — С. 13–19.
- [90] O'Sullivan J.P., Wood G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum // *Proceedings of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences*. — 1970. — V. 317. — P. 511–543.
- [91] Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminum // *Journal of physics D: Applied physics*. — 1992. — V. 25. — P. 1258–1263.
- [92] Ebihara K., Takahashi H., Nagayama M. Structure and density of anodic oxide films formed on aluminum in oxalic acid solutions // *Journal of the metal finishing society of Japan*. — 1983. — V. 34. — P. 548–553.
- [93] Гаврилов С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нано- электроники / Ed. by С.А. Гаврилов, А.Н. Белов. — Высшее образование, Москва, 2009. — С. 257.
- [94] Афанасьев А. В., Ильин В. А., Мошников В. А. et al. Синтез нано- и микропористых структур электрохимическими методами // *Биотехносфера*. — 2011. — Т. 1-2. — С. 39–45.
- [95] Sulka G.D., Parkola K.G. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid // *Electrochimica acta*. — 2007. — V. 52. — P. 1880–1888.

- [96] Hwang S.-K., Jeong S.-H., Hwang H.-Y. et al. Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide // *Korean journal of chemical engineering*. — 2002. — V. 19. — P. 467–473.
- [97] Головань А.Л., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем // *Успехи физических наук*. — 2007. — Т. 177. — С. 619–638.
- [98] Garcia-Vergara S.J., Thompson G.E., Habazaki H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium // *Electrochimica acta*. — 2006. — V. 52. — P. 681–687.
- [99] Peng C. Y., Liu C. Y., Liu N. W. et al. Ideally ordered 10 nm channel arrays grown by anodization of focused-ion-beam patterned aluminum // *Journal of vacuum science & technology B: microelectronics and nanometer structures*. — 2005. — V. 23, No. 2. — P. 559–562.
- [100] Robinson A. P., Burnell G., Hu M., MacManus-Driscoll J. L. Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon // *Applied physics letters*. — 2007. — V. 91, No. 14. — P. 143123.
- [101] Liu N. W., Datta A., Liu C. Y., Wang Y. L. High-speed focused-ion-beam patterning for guiding the growth of anodic alumina nanochannel arrays // *Applied physics letters*. — 2003. — V. 82, No. 8. — P. 1281–1283.
- [102] Zhijun S., Hong Koo K. Growth of ordered, single-domain, alumina nanopore arrays with holographically patterned aluminum films // *Applied physics letters*. — 2002. — V. 81, No. 18. — P. 3458–3460.
- [103] Krishnan R., Thompson C. V. Monodomain high-aspect-ratio 2D and 3D ordered porous alumina structures with independently controlled pore spacing and diameter // *Advanced materials*. — 2007. — V. 19, No. 7. — P. 988–992.
- [104] Kim B., Park S., McCarthy T. J., Russell T. P. Fabrication of ordered anodic aluminum oxide using a solvent-induced array of block-copolymer micelles // *Small*. — 2007. — V. 3, No. 11. — P. 1869–1872.
- [105] Fournier-Bidoz S., Kitaev V., Routkevitch D. et al. Highly ordered nanosphere imprinted nanochannel alumina (NINA) // *Advanced materials*. — 2004. — V. 16, No. 23–24. — P. 2193–2196.
- [106] Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. — 1995. — V. 268, No. 5216. — P. 1466–1468.
- [107] Wurtz G. A., Dickson W., O'Connor D. et al. Guided plasmonic modes in nanorod assemblies: strong electromagnetic coupling regime // *Optics express*. — 2008. — V. 16. — P. 7460–7465.
- [108] Wurtz G. A., Pollard R., Hendren W. et al. Designed ultrafast optical nonlinearity in a plasmonic nanorod metamaterial enhanced by nonlocality // *Nature nanotechnology*. — 2011. — V. 6. — P. 107–111.
- [109] Zahariev A., Kanazirski A., Girginov A. Anodic alumina films formed in sulfamic acid solution // *Inorganica chimica acta*. — 2008. — V. 361. — P. 1789–1792.
- [110] Паркун В.М., Врублевский И.А., Игнашев Е.П. Исследование объемного роста пленок пористого оксида алюминия // *Доклады БГУИР*. — 2003. — С. 66–72.
- [111] Lee W., Scholz R., Nielsch K., Gesele U. A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes // *Angewandte chemie*. — 2005. — V. 117(37). — P. 6204–6208.
- [112] Losic D., Losic D. Jr. Preparation of porous anodic alumina with periodically perforated pores // *Langmuir*. — 2009. — V. 25(10). — P. 5426–5431.
- [113] Lee J., Nigo S., Nakano Y. et al. Structural analysis of anodic porous alumina used for resistive random access memory // *Science and technology of advanced materials*. — 2010. — V. 11. — P. 1–4.
- [114] Williams P.F. Electrochemical self-assembly of porous alumina templates // *AIChE Journal*. — 2005. — V. 51. — P. 649–655.
- [115] Choi J., Sauer G., Nielsch K. et al. Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio // *Chemistry of materials*. — 2003. — V. 15. — P. 776–779.
- [116] Сенатская И. Магнитная жидкость // *Наука и жизнь*. — 2002. — Т. 11. — С. 36–41.
- [117] Schenenberger C., van der Zande B. M. I., Fokkink L. G. J. et al. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology // *Journal of physical chemistry B*. — 1997. — Jul 10. — V. 101, No. 28. — P. 5497–5505.
- [118] Yin A. J., Li J., Jian W. et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition // *Applied physics letters*. — 2001. — V. 79, No. 7. — P. 1039–1041.
- [119] Metzger R. M., Konovalov V. V., Sun M. et al. Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of alumina // 10th Annual Magnetic Recording Conference on Magnetic Recording Media (TMRC'99), University of California, San Diego, California, Aug 09–11, 1999. In: *IEEE Transactions on magnetics*. — 2000. — V. 36, No. 1, Part 1. — P. 30–35.
- [120] Wang Z., Brust M. Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template // *Nanoscale research letters*. — 2007. — V. 2. — P. 34–39.

- [121] Sharma G., Pishko M.V., Grimes C.A. Fabrication of metallic nanowire arrays by electrodeposition into nanoporous alumina membranes: effect of barrier layer // *Journal of materials science*. — 2007. — V. 42. — P. 4738–4744.
- [122] Belov A., Gavrilov S., Shevyakov V., Redichev E. Pulsed electrodeposition of metals into porous anodic alumina // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2011. — V. 102. — P. 219–223.
- [123] Nielsch K., Muller F., Li A.-P., Gosele U. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition // *Advanced materials*. — 2000. — V. 12, No. 8. — P. 582–586.
- [124] Crouse M. M., Miller A. E., Crouse D. T., Ikram A. A. Nanoporous alumina template with in-situ barrier oxide removal, synthesized from a multilayer thin film precursor // *Journal of the electrochemical society*. — 2005. — V. 152, No. 10. — P. D167–D172.
- [125] Foong T. R. B., Sellinger A., Hu X. Origin of the bottlenecks in preparing anodized aluminum oxide (AAO) templates on ITO glass // *ACS Nano*. — 2008. — V. 2. — P. 2250–2256.
- [126] Mallet J., Yu-Zhang K., Matefi-Tempfli S. et al. Electrodeposited L10 CoxPt1-x nanowires // *Journal of physics D: applied physics*. — 2005. — V. 38, No. 6. — P. 909.
- [127] Matefi-Tempfli S., Matefi-Tempfli M., Piraux L. Fabrication of nanowires and nanostructures: combining template synthesis with patterning methods // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2009. — V. 96, No. 3. — P. 603–608.
- [128] Li X., Wang Y., Song G. et al. Synthesis and growth mechanism of Ni nanotubes and nanowires // *Nanoscale research letters*. — 2009. — V. 4. — P. 1015–1020.
- [129] Liu L., Lee W., Huang Z. et al. Fabrication and characterization of flow-through nanoporous gold nanowires/AAO composite membranes // *Nanotechnology*. — 2008. — V. 19(33). — P. 335604.
- [130] Huang X., Li L., Luo X. Zhu X., Li G. Orientation-controlled synthesis and ferromagnetism of single crystalline Co nanowire arrays // *Journal of physical chemistry C*. — 2008. — V. 112. — P. 1468–1472.
- [131] Pang Y.T., Meng G.W., Zhang Y. et al. Copper nanowire arrays for infrared polarizer // *Applied physics A: materials science & processing*. — 2003. — V. 76. — P. 533–536.
- [132] Kartopu G., Habouti S., Es-Souni M. Synthesis of palladium nanowire arrays with controlled diameter and length // *Materials chemistry and physics*. — 2008. — V. 107. — P. 226–230.