

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

Сотничук Степан Владимирович

**Электрохимическое формирование металлических нанонитей
для задач сверхпроводниковой микроэлектроники**

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.6 – Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Напольский Кирилл Сергеевич

Москва – 2025

Оглавление

1	Введение.....	5
2	Обзор литературы	11
2.1	Сверхпроводящие гибридные системы.....	11
2.1.1	Планарные SNS- и SFS-переходы	11
2.1.2	Джозефсоновские переходы на основе нитевидных наноструктур.....	16
2.2	Способы изготовления нитевидных наноструктур.....	22
2.3	Электрохимическое формирование осадков на гладких электродах	26
2.3.1	Основные характеристики процесса электроосаждения.....	26
2.3.2	Омическое падение потенциала и iR -компенсация	28
2.3.3	Образование новой фазы.....	30
2.3.4	Влияние параметров электроосаждения на кристаллическую структуру металлических осадков.....	33
2.4	Темплатное электроосаждение металлических нанонитей.....	37
2.4.1	Пористый анодный оксид алюминия как перспективный темплат	39
2.4.2	Особенности роста металла в условиях пространственных ограничений	44
2.4.3	Нитевидные наноструктуры золота	51
2.4.4	Нитевидные наноструктуры кобальта	59
2.4.5	Сегментированные нанонити.....	62
2.5	Постановка задач исследования.....	65
3	Экспериментальная часть.....	68
3.1	Реактивы и материалы	68
3.2	Получение пористых плёнок АОА	68
3.3	Изготовление рабочих электродов	69
3.4	Электрохимическое формирование нанонитей.....	70
3.4.1	Электроосаждение кобальта	71
3.4.2	Электроосаждение золота	72
3.4.3	Электроосаждение сегментированных нанонитей золото-никель-золото	72
3.4.4	Получение суспензии единичных нанонитей и изготовление гибридных систем Nb/нанонить/Nb на их основе	74

3.5	Методы исследования	75
3.5.1	Хроноамперо/кулонометрия	75
3.5.2	Вольтамперометрия	75
3.5.3	Рентгенофазовый анализ	75
3.5.4	Растровая электронная микроскопия	75
3.5.5	Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция	75
3.5.6	Проведение низкотемпературных электронно-транспортных измерений.....	76
4	Результаты и обсуждение.....	77
4.1	Пористые плёнки анодного оксида алюминия	77
4.2	Нитевидные наноструктуры золота.....	82
4.2.1	Особенности осаждения золота из электролита Экомет 04-3Г	82
4.2.2	Морфология и структура нанонитей золота различного диаметра.....	84
4.2.3	Джозефсоновские переходы на основе нанонитей золота: зависимость электронно-транспортных свойств от диаметра и структуры нитей	87
4.2.4	Исследование гибридных систем Nb/Au-нанонить/Nb при различных температурах и магнитных полях.....	93
4.2.5	Перспективы использования гибридных систем Nb/Au-нанонить/Nb.....	95
4.3	Нитевидные наноструктуры кобальта.....	96
4.3.1	Особенности электроосаждения кобальта на гладких электродах	96
4.3.2	Электрохимическое формирование нанонитей кобальта в темплатах АОА с использованием iR -компенсации.....	99
4.3.3	Связь преимущественного направления роста нанонитей кобальта и реального потенциала рабочего электрода.....	101
4.3.4	Морфология и структура нанонитей кобальта.....	103
4.3.5	Температурные измерения сопротивления гибридных систем Nb/Co-нанонить/Nb.....	105
4.4	Сегментированные нанонити золото-никель-золото	109
4.4.1	Дизайн нанонитей золото-никель-золото	109
4.4.2	Особенности роста сегментированных нанонитей в темплатах АОА.....	110
4.4.3	Морфология и состав единичных нанонитей золото-никель-золото	112
4.4.4	Демонстрация эффекта наведённой сверхпроводимости для гибридных систем Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb.....	114

5	Заключение	118
6	Список сокращений и условных обозначений.....	121
7	Список литературы	124
8	Приложение	138
9	Благодарности	140

1 Введение

Актуальность

Одна из проблем применения полупроводниковых электронных вычислительных систем заключается в высоком тепловыделении. Фундаментальным решением данной проблемы является переход к сверхпроводящим устройствам, в которых перенос заряда происходит без диссипации энергии. На сегодняшний день сверхпроводниковая микроэлектроника является активно развивающейся областью науки и техники [1,2]. В качестве основных объектов исследования в ней выступают сверхпроводящие гибридные структуры – системы, в которых сверхпроводник (S) находится в контакте с материалом другой природы (нормальный металл (N), ферромагнетик (F), изолятор (I) и др.) и взаимодействует с ним посредством эффекта близости (эффекта Джозефсона). Логические элементы, основанные на свойствах джозефсоновских переходов, широко используются для создания устройств спинтроники и квантовой логики.

Следующий шаг на пути разработки сверхпроводниковых систем требует уменьшения размеров джозефсоновских переходов, поскольку плотность размещения цифровых элементов по сравнению с полупроводниковой электроникой всё ещё низка [3]. Использование нитевидных наноструктур в сверхпроводящих электронных устройствах является перспективным способом миниатюризации планарных гибридных систем, которые обычно формируют при помощи электронно-лучевой литографии и различных техник напыления в вакууме [4]. Однако технология изготовления подобных устройств на основе нанонитей всё ещё далека от совершенства, а особенности их работы при низких температурах в настоящее время недостаточно изучены.

Данное научное исследование посвящено разработке технологий получения нитевидных металлических наноструктур различного состава и изготовления гибридных сверхпроводящих систем, в которых единичная нанонить выступает в качестве слабой связи между планарными электродами из ниобия. В работе рассматриваются системы на основе нормального (золото) и ферромагнитного (кобальт) металлов, а также сегментированные нанонити с чередующимися слоями нормального металла (золото) и ферромагнетика (никель). В качестве эффективного, воспроизводимого и недорогого метода получения анизотропных наноструктур предлагается использовать темплатное электроосаждение в пористые матрицы анодного оксида алюминия (АОА) [5]. Большое внимание в работе уделяется изучению влияния параметров электроосаждения на состав, структуру и свойства формируемых нанонитей. При создании гибридных структур, состоящих из единичной нанонити и планарных сверхпроводящих контактов, применены

технологии изготовления электродов, не загрязняющие поверхность нанонитей и обеспечивающие высокое качество устройств благодаря низкоомным интерфейсам между их компонентами. Новой, имеющей фундаментальное и практическое значение, является информация об электронном транспорте в гибридных устройствах, полученная в широких диапазонах температур и магнитных полей. Несмотря на высокую актуальность темы исследований, аналогичных разработок в мире очень мало в связи с их междисциплинарностью.

Целью работы является разработка методики получения единичных металлических нанонитей, содержащих ферромагнитные материалы, и их применение в качестве слабой связи в гибридных системах с планарными сверхпроводящими контактами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучение особенностей электроосаждения металлов (Au, Co, Ni) в пористых темплатах на основе анодного оксида алюминия с заданными геометрическими параметрами.
2. Получение и аттестация монометаллических нанонитей, а также сегментированных нанонитей с малой толщиной ферромагнитной прослойки.
3. Подбор способов извлечения металлических наноструктур из темплатов для формирования стабильной суспензии единичных нанонитей.
4. Установление взаимосвязи между условиями синтеза и морфологией, составом, особенностями микроструктуры металлических нанонитей при помощи микроскопических, физико-химических и аналитических методов исследования.
5. Изучение электронно-транспортных свойств гибридных систем Nb/нанонить/Nb при различных температурах и магнитных полях в зависимости от состава, морфологии и микроструктуры нанонитей.

Научная новизна работы

1. Впервые показано, что методика iR -компенсации позволяет установить зависимость между перенапряжением и преимущественным направлением роста нанонитей в условиях темплатного электроосаждения.
2. Предложена методика формирования хорошо диспергируемых длинных единичных нанонитей, пригодных для транспортных измерений, при помощи добавления стабилизатора поливинилпирролидона в раствор щёлочи в процессе селективного растворения темплата.
3. Обнаружено, что джозефсоновские переходы Nb/Au/Nb на основе нанонитей золота демонстрируют высокие значения плотности критического тока вплоть до

$1,6 \cdot 10^6$ А/см² при 1,2 К. Показана возможность описания экспериментально наблюдаемых полевых и температурных зависимостей транспортных характеристик в рамках модели Узаделя для длинных SN-N-NS переходов с диффузным нормальным металлом. Впервые продемонстрировано влияние морфологии и микроструктуры нанонитей золота на свойства формируемых сверхпроводящих систем.

4. На примере гибридных структур Nb/Co/Nb на основе нанонитей кобальта показано, что изготовление электродов с помощью комбинации электронной литографии и магнетронного напыления не загрязняет приповерхностный слой нанонитей и позволяет обеспечить низкое сопротивление интерфейсов между нанонитью и планарными контактами. Установлено, что электронно-транспортные свойства гибридных структур Nb/Co-нанонить/Nb проявляют резистивное поведение во всём исследованном диапазоне температур (0,013–10 К) и длин слабой связи (155–310 нм).

5. Предложена методика автоматизированного изготовления сегментированных нанонитей Au/Ni/Au с возможностью варьирования толщины ферромагнитной прослойки от 7 до 50 нм. Впервые изготовлены SFS-контакты на основе единичных сегментированных нанонитей и продемонстрировано возникновение эффекта близости в таких структурах.

Практическая и теоретическая значимость работы

1. Разработанные методики темплатного электроосаждения с использованием роботизированной установки и извлечения нанонитей из темплата с добавлением стабилизатора применимы для изготовления металлических нитевидных наноструктур различного состава.

2. Высокие плотности критического тока исследуемых переходов Nb/Au-нанонить/Nb в сочетании с длительной устойчивостью делают их многообещающими кандидатами для использования в сверхпроводящих гибридных устройствах и нейроморфных системах.

3. Возможность проявления эффекта близости в гибридных структурах на основе сегментированных нанонитей Au/Ni/Au открывает перспективы для реализации субмикронных инверторов сверхпроводящей фазы (π -переходов) и развития технологии создания цифровых вычислительных устройств на основе фазовой логики.

4. Найденные характеристики систем на основе нитевидных наноструктур могут использоваться для теоретического описания мезоскопических явлений в металлических нанонитях и более сложных гибридных структурах.

Положения, выносимые на защиту

1. Использование методики компенсации сопротивления электролита при потенциостатическом электрохимическом осаждении нитевидных наноструктур в пористых темплатах анодного оксида алюминия позволяет контролировать преимущественное направление роста нанонитей.
2. Роботизированная электрохимическая установка с автоматической сменой растворов электролитов и контролем прошедшего заряда является подходящим инструментом для изготовления многослойных нанонитей с узким распределением сегментов по длине и ровной границей раздела между ними.
3. Добавление стабилизатора поливинилпирролидона в раствор щёлочи в процессе извлечения нитевидных наноструктур из пористых темплатов АОА приводит к формированию хорошо диспергируемых индивидуальных нанонитей.
4. В джозефсоновских переходах на основе нанонитей золота, расположенных между планарными электродами из ниобия, крупнокристаллическая структура нитей обеспечивает высокие значения критического тока. Для поликристаллических образцов наличие межзёрненных границ оказывает негативное влияние на электронный транспорт и возможность проявления эффекта близости.
5. Возникновение наведённой сверхпроводимости в SNFNS-структурах наблюдается при использовании сегментированных нанонитей золото-никель-золото с тонкой ферромагнитной прослойкой и высоким качеством интерфейсов между сегментами.

Достоверность результатов работы

Достоверность результатов обеспечивается (1) использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, взаимодополняющих друг друга; (2) воспроизводимостью полученных экспериментальных данных и их согласованностью с результатами теоретического моделирования; (3) публикациями в рецензируемых научных журналах и (4) апробацией результатов исследований на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке цели и задач исследования, анализе и систематизации литературных данных, разработке методики получения единичных металлических нанонитей. Автором самостоятельно проведены синтез пористых темплатов на основе анодного оксида алюминия, электроосаждение наноструктур золота, кобальта и систем золото-никель-золото, а также формирование суспензий индивидуальных нанонитей. Соискатель участвовал в анализе полученных

объектов методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, обработке и интерпретации электрохимических и дифракционных данных. Помимо этого, личный вклад автора заключается в представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях и написании публикаций по теме диссертации. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя составляет от 15 до 60%.

Изготовление Nb электродов к нанонитям при помощи электронной литографии и магнетронного напыления, а также низкотемпературные измерения электронно-транспортных свойств гибридных систем были выполнены к.ф.-м.н., с.н.с. Скрыбиной О.В. и м.н.с. Шишкиным А.Г. под руководством д.ф.-м.н., г.н.с. Столярова В.С. в лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН и лаборатории топологических квантовых явлений в сверхпроводящих системах МФТИ. Моделирование электронно-транспортных свойств с использованием подхода Узаделя проводил к.ф.-м.н., с.н.с. Бакурский С.В. (лаборатория физики наноструктур НИИЯФ МГУ). Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации полученных данных.

Публикации и сведения об апробации работы

Материалы диссертации опубликованы в 4 научных статьях в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и всероссийских конференциях: LIV школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (г. Санкт-Петербург, Россия, 2020 г.), XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии» (онлайн, 2020 г.), XII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плёс, Ивановская обл., Россия, 2021 г.), Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (г. Москва, Россия, 2023 г.), «Сверхпроводимость в наноструктурах 2023» (г. Москва, Россия, 2023 г.), 1st International School-Conference of Young Scientists 2023 «Microscopy of Materials» (г. Москва, Россия, 2023 г.), International scientific seminar «Advanced Functional Materials for Digital and Quantum Electronics' 2024» (г. Долгопрудный, Россия, 2024 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00984 «Разработка электрохимических методов получения гибридных структур на основе нанонитей для сверхпроводящей наноэлектроники»), РФФИ (грант № 19-02-00981 «Сверхпроводящие устройства на основе единичных нанопроводов и нанокристаллов») и мегагранта Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2024-632).

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, приложения и благодарностей. Материалы работы изложены на 140 страницах и содержат 87 рисунков, 8 таблиц и 181 ссылку на литературные источники.

2 Обзор литературы

2.1 Сверхпроводящие гибридные системы

2.1.1 Планарные SNS- и SFS-переходы

На протяжении последних пяти десятилетий полупроводниковая электроника следовала закону Мура: с каждым новым поколением интеграции элементы вычислительных схем становились всё меньше, сложнее и быстрее. В настоящее время это развитие достигло предела, связанного с высоким тепловыделением в узлах элементов и потерями мощностных характеристик.

Цифровая сверхпроводниковая электроника – это технология создания электронных устройств с использованием сверхпроводников, позволяющая достичь более высокого быстродействия и значительно уменьшить рассеяние энергии в сравнении с полупроводниковой электроникой [2]. Важными элементами сверхпроводниковой микроэлектроники являются джозефсоновские переходы, которые позволяют создавать цифровые устройства, способные функционировать в диапазоне частот вплоть до сотен ГГц. Низкая мощность рассеяния (всего 0,1 Вт на затвор при частоте 100 ГГц) открывает возможности для реализации новых технологических приложений в устройствах спинтроники и квантовой логики [1].

Джозефсоновский переход представляет собой два сверхпроводящих участка, между которыми помещён тонкий слой изолятора (SIS-переход), нормального металла (SNS-переход) или ферромагнетика (SFS-переход). За счёт эффекта близости при определённых длинах такой слабой связи куперовские пары могут проникать из одной части перехода в другую, в результате чего когерентность распространяется на всю систему. В последние десятилетия планарные SNS- и SFS-структуры активно исследуются с целью создания новых элементов микроэлектроники, таких как спиновые фильтры [6], фазовращатели [7], потоковые кубиты [4] и ячейки памяти [8]. Существует большое количество работ, посвящённых теоретическому моделированию сложного взаимодействия сверхпроводников и ферромагнетиков, приводящего к эффекту близости в SF-гетероструктурах, а также изучению джозефсоновских транспортных свойств и ток-фазовых соотношений, зависящих от толщины ферромагнетика и конфигурации системы [9–12].

Рассмотрим джозефсоновский контакт, который находится в режиме заданного тока. Если пропускаемый ток меньше критического тока слабой связи I_c , то весь ток переносится куперовскими парами, т. е. является сверхпроводящим (I_s): $I_s = I_c \cdot \sin \varphi$ где φ – разность фаз

волновых функций двух сверхпроводящих участков. Это уравнение описывает стационарный эффект Джозефсона, так как ток через контакт не меняется во времени.

Если внешний ток превышает критическое значение, то в системе дополнительно возникает нормальная составляющая тока I_n : $I = I_s + I_n$. Это приводит к появлению напряжения, периодически осциллирующего во времени с частотой $\omega = \frac{2e}{\hbar} \bar{V}$, где $\bar{V}$ – среднее напряжение на переходе. Такой эффект Джозефсона является нестационарным.

Представленное поведение джозефсоновских переходов можно описать при помощи резистивной модели (рис. 2.1а), где сопротивление R постоянно и не зависит от напряжения V . Типичный вид вольтамперной характеристики (ВАХ) системы изображён на рисунке 2.1б. Красная кривая показывает две резистивные ветви, характеризующиеся ненулевым средним напряжением, и участок сверхпроводимости, где $\bar{V} = 0$. Эти зависимости измеряются экспериментально при разных температурах для подтверждения возникновения эффекта близости в системе и определения значений критического тока.

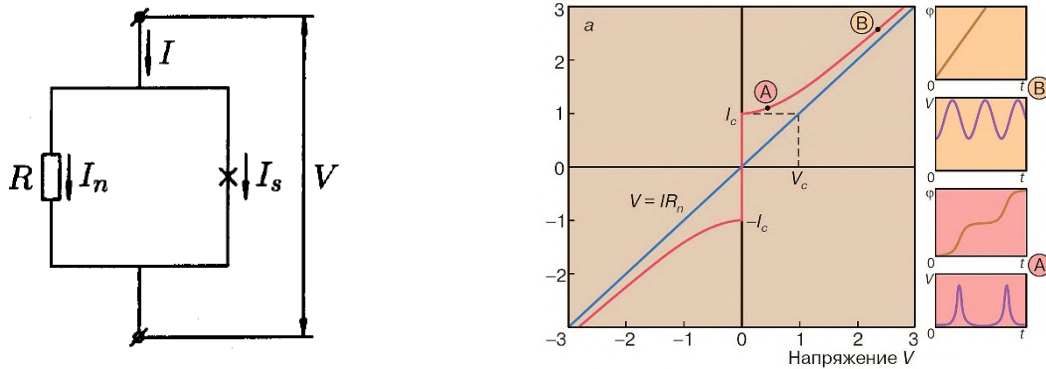


Рис. 2.1. (а) Резистивная модель джозефсоновского перехода. (б) Типичный вид вольтамперной характеристики джозефсоновского перехода в рамках резистивной модели. Справа схематически представлены изменения фазы и напряжения в различных точках ВАХ [13].

Схематическое строение границ раздела сверхпроводящего участка и слабой связи (SN- и SF-интерфейсы) показано на рисунке 2.2. В обоих случаях куперовские пары из сверхпроводника могут переходить в область нормального металла или ферромагнетика. Величину уменьшения амплитуды волновой функции $\psi(x)$ в сверхпроводнике описывает параметр $\gamma = \frac{\rho_s \xi_s}{\rho_x \xi_x}$, где ρ_s и ρ_x – удельные сопротивления сверхпроводящего металла и материала слабой связи соответственно, ξ_x – длина когерентности, на которую распространяются сверхпроводящие корреляции внутри слабой связи. Скачок волновой функции на границе раздела характеризует параметр прозрачности $\gamma_B = \frac{R_B}{\rho_x \xi_x}$, где R_B – сопротивление единицы площади интерфейса.

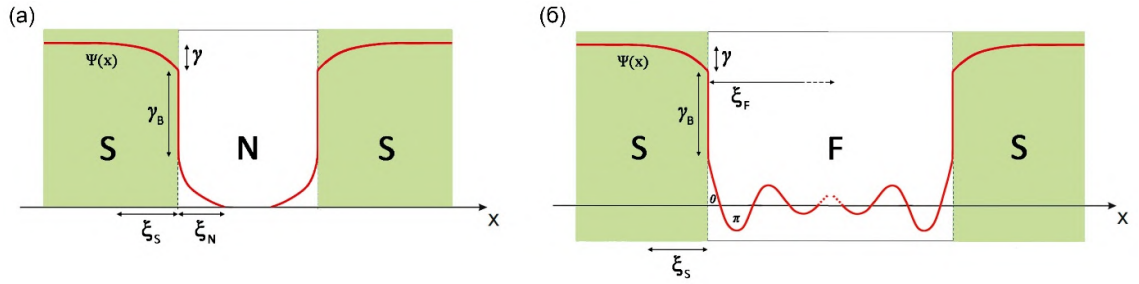


Рис. 2.2. Схематическое изображение границ раздела в (а) SNS- и (б) SFS-переходах.

В случае нормального металла ($X = N$) длина когерентности экспоненциально убывает по мере удаления от SN-интерфейса (рис. 2.2а) и может быть представлена в виде $\xi_N = \sqrt{\hbar D / 2\pi k_B T}$, где D – коэффициент диффузии. Если же слабая связь состоит из ферромагнитного материала ($X = F$), то за счёт обменных взаимодействий у куперовской пары появляется ненулевой импульс $Q = E_{ex}/v_F$ (E_{ex} – обменная энергия, v_F – скорость Ферми), который приводит к осцилляциям наведённого сверхпроводящего параметра порядка (рис. 2.2б). Длина когерентности ферромагнетика в этом случае определяется как $\xi_F = \sqrt{\hbar D / E_{ex}}$. Величина ξ_N в нормальном металле может достигать нескольких микрометров, в то время как глубина затухания в ферромагнетике составляет всего лишь единицы нанометров [14].

Антагонизм явлений сверхпроводимости и ферромагнетизма, которые характеризуются различным упорядочением спинов, является причиной существенного подавления сверхпроводящих корреляций в SFS-структурах. Это объясняет сложности регистрации сверхтока в подобных системах. Один из первых удачных экспериментов был проведён в Черногловке в 2001 году [15] на примере многослойной структуры Nb/Cu_{1-x}Ni_x/Nb, которая демонстрировала эффект наведённой сверхпроводимости при толщине ферромагнитного слоя 14 нм и температуре 4,2 К (см. рис. 2.3а). Более того, проводя измерения при различных температурах (рис. 2.3б) и толщинах F-слоя (рис. 2.3в), авторы установили, что критический ток ведёт себя возвратным образом, достигая нуля. В работах [15] и [16] отмечено, что подобное anomalous поведение связано с переходом системы в π -состояние, когда инверсия разности фаз на обкладках джозефсоновского контакта составляет величину π . В настоящее время SNS- и π -переходы активно внедряют в сверхпроводящие контуры для получения устройств сверхпроводниковой электроники с фазовым сдвигом. Например, они могут быть совмещены со стандартным SIS-переходом для создания счётного триггера (toggle flip-flop) [17] или джозефсоновским кубитом для изготовления фазового π -кубита [7]. Компактные ячейки памяти, основанные на использовании джозефсоновских переходов с ферромагнитными слоями малой толщины, могут применяться в устройствах с магнитной оперативной памятью [8].

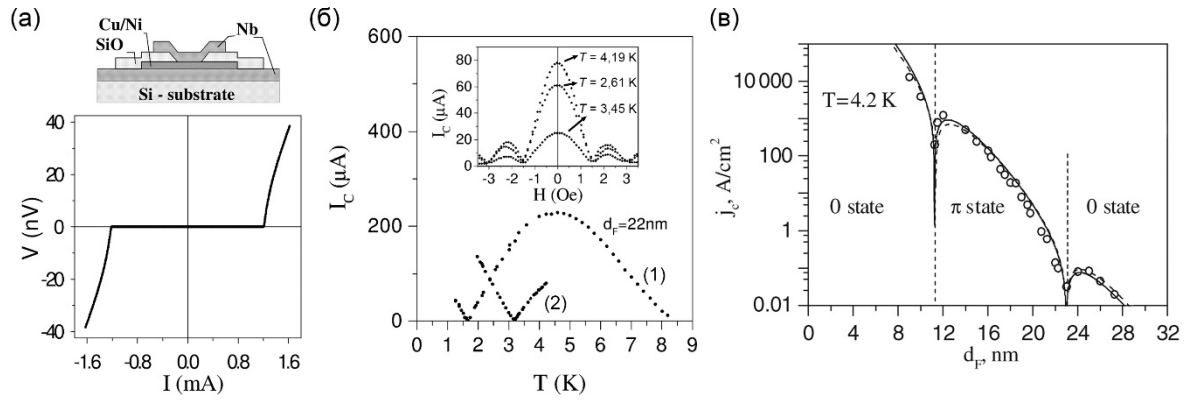


Рис. 2.3. (а) Вольтамперная характеристика джозефсоновского перехода, содержащего ферромагнитный слой сплава $Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ толщиной 14 нм, измеренная при 4,2 К. (б) Зависимости критического тока I_c от температуры T и магнитного поля H для систем (1) и (2) с 22-нм слоем $Cu_{0.48}Ni_{0.52}$ [15]. (в) Зависимость плотности критического тока от толщины F-слоя для структуры Nb- $Cu_{0.47}Ni_{0.53}$ -Nb, измеренная при 4,2 К [16].

Как видно из приведённых примеров, контроль длины слабой связи является важным условием для реализации наведённой сверхпроводимости в SNS- и SFS-переходах. В связи с этим для формирования джозефсоновских устройств, в основном, используют электронную литографию с последовательным вакуумным напылением отдельных слоёв. Такая технология позволяет контролировать толщину с высокой точностью вплоть до атомного масштаба, если реализуется послойный режим осаждения. На рисунке 2.4а приведён пример гибридного устройства Al/ AlO_x /Al, совмещённого с ниобиевыми электродами [4], а на рисунке 2.4б – сверхпроводящих квантовых интерферометров (СКВИДов), включающих как обычные джозефсоновские переходы, так и π -переход [7]. Все слои этих сложных многосоставных сверхпроводниковых элементов были изготовлены при помощи литографических методов и теневого напыления.

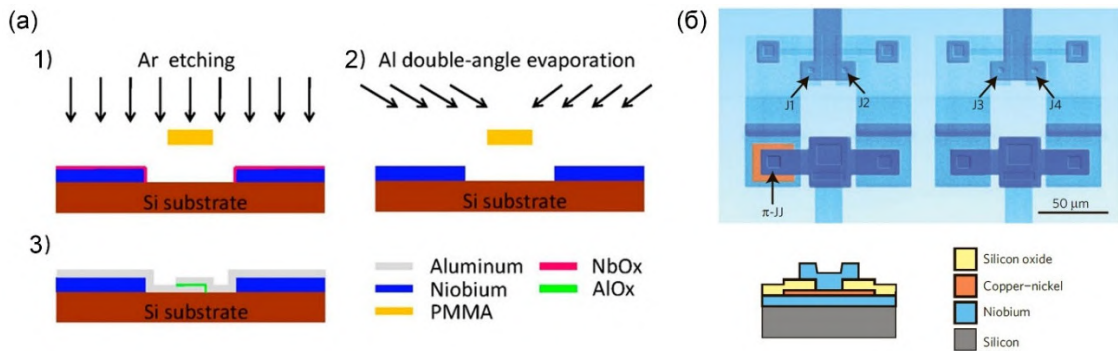


Рис. 2.4. Примеры гибридных систем, полученных при помощи электронной литографии и магнетронного напыления. (а) Джозефсоновский переход Al/ AlO_x /Al на площадках ниобия. Цифрами отмечены этапы травления NbO_x направленным пучком аргона непосредственно перед осаждением алюминия (1), углового теневого напыления Al (2), итоговой структуры после стадии «взрыва» (lift-off процесса) (3). (б) РЭМ-изображения СКВИДов, содержащих обычные джозефсоновские переходы (отмечены стрелками) и SFS π -переход (выделен оранжевым цветом). Схема SFS-структуры приведена ниже. Данные взяты из работ [4] и [7].

Тем не менее в работе [18] отмечено, что при изготовлении планарных систем, особенно содержащих ферромагнитные сплавы, магнетронное напыление может приводить к неоднородности по толщине и составу материала. На примере осаждения бислоёв, состоящих из 7 ± 1 нм CuNi и 100 ± 4 нм Nb, при помощи сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показано, что разброс по толщине ферромагнитной плёнки составляет 3–4 нм, т. е. половину от номинальной толщины (рис. 2.5а). Это приводит к перепаду значений обменной энергии в разных областях образца (рис. 2.5б). Неоднородное распределение электронных и магнитных свойств из-за вариации состава ферромагнетика накладывает ограничение на использование разбавленных магнитных сплавов в наноразмерных устройствах.

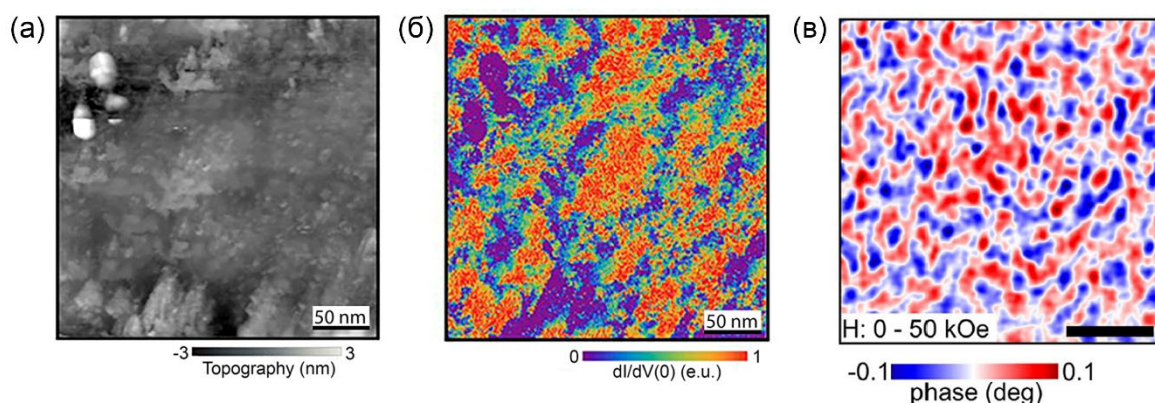


Рис. 2.5. (а) СТМ-изображение поверхности CuNi, снятое в режиме постоянного тока, на котором наблюдаются значительные изменения по высоте. На панели (б) представлена Zero Bias Conductance (ZBC)-карта той же области. Панель (в) демонстрирует изображение поверхности CuNi, полученное с помощью магнитно-силовой микроскопии. Карта показывает пространственные изменения фазы колебаний магнитного кантилевера, выявляющие доменную структуру с типичным размером 50–300 нм [18].

Помимо описанного выше недостатка, широкое применение гибридных систем сверхпроводник-ферромагнетик в квантовой электронике ограничено высокой величиной обменной энергии E_{ex} . Например, в Co, Ni и Fe она на два порядка больше, чем сверхпроводящий зазор в обычных сверхпроводниках. Сильное обменное поле в ферромагнитных металлах разрушает куперовские пары [10,19], поэтому эффект близости наблюдается только на расстоянии 1–10 нм [18,20]. Столь малые значения толщины ферромагнетика технологически сложно реализовать. Для планарных гибридных структур было предложено использовать разбавленные ферромагнитные сплавы CuNi [15,16], PdNi [21] или PdFe [22], обладающие меньшей обменной энергией. Однако особенности неравномерного распределения материала не позволяют оценить перспективы миниатюризации F-содержащих сверхпроводящих электронных элементов, а также обеспечить надёжность их рабочих параметров.

2.1.2 Джозефсоновские переходы на основе нитевидных наноструктур

Уменьшение размера джозефсоновских переходов является актуальной задачей, так как функциональная плотность сверхпроводящих цепей всё ещё остаётся низкой [3]. Поскольку с помощью литографических методов трудно добиться разрешения лучше ~ 25 нм в латеральном направлении, требуются новые подходы к созданию компактных элементов микроэлектроники. Одним из предложенных в научной литературе решений является переход к альтернативной геометрии, состоящей в использовании единичных нитевидных наноструктур, которые располагаются между планарными сверхпроводящими электродами и выступают в качестве слабой связи. Существуют как теоретические [10], так и экспериментальные [23] исследования, которые показывают целесообразность внедрения нанонитей в сверхпроводящие контуры с привлекательными электрофизическими свойствами (см. рис. 2.6). Малый диаметр одномерных наноструктур и возможность варьирования их морфологии и состава способствуют минимизации площади SNS- и SFS-переходов и открывают новые горизонты для изучения электрических явлений в миниатюрных цифровых устройствах.

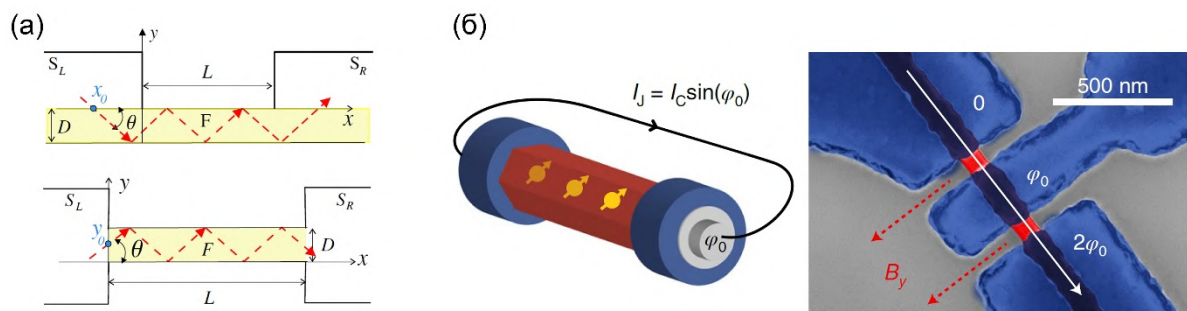


Рис. 2.6. (а) Модель джозефсоновского транспорта через нанонить в геометрии перекрытия (сверху) и краевой геометрии (снизу). Траектории квазичастиц, испытывающих многократное отражение от стенок нитей, показаны красными пунктирными линиями [10]. На панели (б) изображена концептуальная схема джозефсоновской фазовой батареи, состоящей из нанонити InAs, встроенной между двумя сверхпроводящими полюсами. Справа от схемы – РЭМ-изображение активной области фазовой батареи, представленной двумя сверхпроводящими переходами [23].

Джозефсоновские переходы на основе нанонитей имеют мостиковую геометрию и демонстрируют значительно отличающиеся режимы работы по сравнению с традиционными многослойными джозефсоновскими структурами [24]. Малый размер нанонитей и их слабая тепловая связь с подложкой способствуют возникновению новых неравновесных явлений [25]. Гибридные системы на основе нитевидных наноструктур вызывают большой интерес благодаря их высокому потенциалу для изготовления квантовых устройств, таких как фазовая батарея [23], микроволновый наноболометр [26] или асимметричный СКВИД [27].

Наиболее подходящими металлами для создания сегмента N в SNS-переходах являются золото и медь, поскольку они обладают высокой электропроводностью. Транспортные свойства гибридных систем на основе медных нанонитей исследованы достаточно подробно [28–30]. Например, в работе [29] авторы смогли создать джозефсоновские переходы с высоким значением критического тока (30 мкА для длины слабой связи 600 нм при $T = 1,2$ К), подобрав условия синтеза нанонитей меди с монокристаллической структурой (рис. 2.7). Системы Nb/Cu-нанонить/Nb способны сохранять сверхпроводящий ток до магнитных полей с напряжённостью 800 Э, однако склонность меди к окислению на воздухе затрудняет их практическое применение без дополнительных защитных слоёв [28].

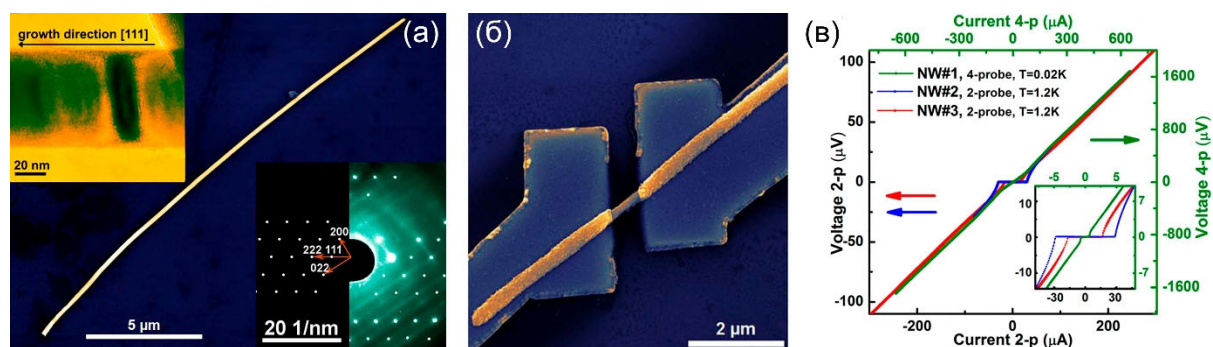


Рис. 2.7. (а) РЭМ-изображение единичной нанонити меди диаметром ~ 100 нм, полученной при помощи электрохимического формирования в темплате АОА; снизу приведена картина электронной дифракции с выделенной области. (б) РЭМ-изображение гибридной системы Nb/Cu-нанонить/Nb. (в) Вольтамперные характеристики для SNS-переходов Nb/Cu-нанонить/Nb с различной длиной слабой связи от 600 до 1765 нм [29].

В литературе существует лишь небольшое количество работ, посвящённых исследованию джозефсоновских переходов на основе наноструктур золота [25,31,32]. Например, сверхпроводящая система, состоящая из нанонити Au диаметром 100 ± 20 нм и Al электродов, демонстрирует критические токи от 10 до 49 мкА при температуре 260 мК для длин слабой связи 740–280 нм соответственно [31]. При помощи метода осаждения из газовой фазы авторы смогли добиться высокого совершенства кристаллической структуры золота (рис. 2.8а), а благодаря использованию электронной литографии при создании алюминиевых электродов прозрачность границы раздела составляла 0,95 и была близка к идеальному значению.

В работе [32] гибридные системы W/Au-нанонить/W проявляли эффект наведённой сверхпроводимости при длинах участка золота $\sim 1,0$ мкм (рис. 2.8б). Нанонити диаметром 70 нм были получены при помощи темплатного электроосаждения в трековые мембраны и обладали сопротивлением 100–150 Ом при температуре 6 К. Контакты из вольфрама в данном эксперименте изготавливали методом фокусированного ионного пучка (ФИП).

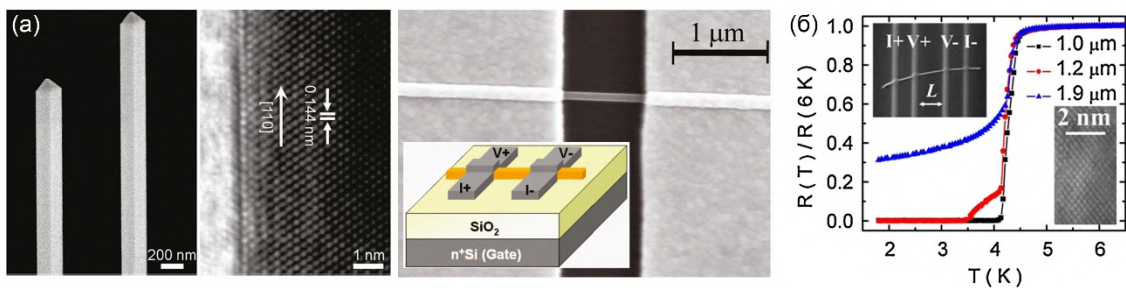


Рис. 2.8. (а) РЭМ- и ПЭМ-изображения монокристаллической нанонити золота и джозефсоновского перехода Al/Au-нанонить/Al на её основе, вместе со схемой транспортных измерений [31]. (б) Зависимости сопротивления от температуры для джозефсоновских переходов W/Au-нанонить/W с разной длиной слабой связи. На панели также представлены РЭМ- и ПЭМ-изображения, демонстрирующие расположение электродов и монокристалличность нанонити золота [32].

На примере джозефсоновских переходов Nb/Au-нанонить/Nb были продемонстрированы различные способы измерения транспортных свойств, а также изучено влияние соседних участков нанонити на характеристики системы (рис. 2.9а) [25]. В работе сравнивали результаты стандартного четырёхзондового метода (ток подаётся через весь образец по внешним электродам, а напряжение измеряется на внутренних контактах), инвертированную четырёхконтактную схему, когда потенциальными являются внешние электроды, и двухконтактную конфигурацию, когда и ток, и напряжение задаются и анализируются на внутренних электродах (рис. 2.9б). Было обнаружено, что при измерениях с использованием стандартного четырёхконтактного метода значения критического тока были меньше по сравнению с остальными случаями (рис. 2.9в). В рамках двухжидкостной модели авторы показали, что это вызвано перегревом электронной системы из-за ввода нормального тока в образец. Также в работе отмечено, что при последовательном включении нескольких переходов боковые участки могут приводить к дополнительному перегреву. Полученные результаты предоставляют дополнительные способы управления характеристиками систем, например за счёт изменения длины не только самой слабой связи, но и соседних переходов.

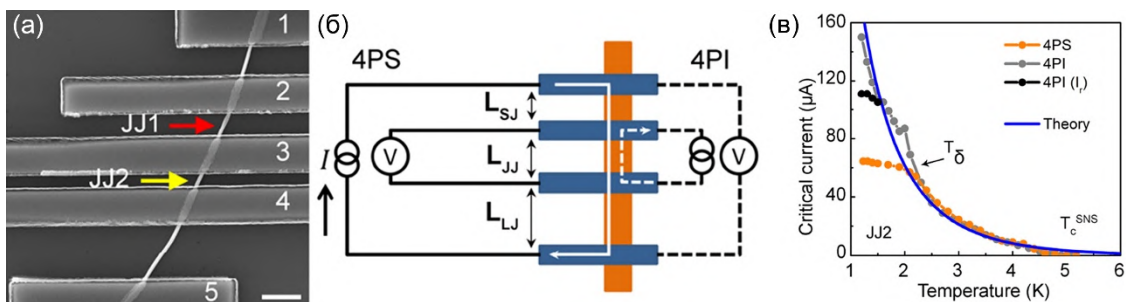


Рис. 2.9. (а) РЭМ-изображение джозефсоновского перехода Nb/Au-нанонить/Nb с участками слабой связи длиной 645 (JJ1) и 360 нм (JJ2). (б) Изображение стандартной (4PS) и инвертированной (4PI) схем измерения. (в) Температурные зависимости криттока для участка JJ2, зарегистрированные различными способами [25].

Малое количество исследований SNS-переходов на основе нанонитей золота связано со сложностями, возникающими при формировании длинных (~ 10 мкм) хорошо диспергируемых одномерных наноструктур. Золото имеет очень высокую пластичность, а в виде нанонитей вдобавок обладает высокой поверхностной энергией. В связи с этим золотые нанонити склонны к агрегации [33], поэтому задача изготовления суспензии длинных единичных нанонитей золота имеет высокую фундаментальную и практическую ценность.

В области SFS-структур на основе ферромагнитных нанонитей проведено ещё меньше исследований, поскольку для этой геометрии технологически сложно реализовать малую толщину ферромагнетика 1–10 нм, не превышающую лондоновскую глубину проникновения магнитного поля в сверхпроводник. Тем не менее в некоторых экспериментах был обнаружен эффект близости для длины ферромагнетика в несколько сотен нанометров [30,34]. Эти работы демонстрируют существование индуцированной сверхпроводимости для 600-нм участка нанонитей кобальта, которые были приведены в контакт с W электродами, изготовленными при помощи ионно-стимулированного осаждения ФИП (рис. 2.10). Авторы связывают эти впечатляющие результаты с переходом синглетного типа сверхпроводимости в триплетный из-за появления дефектов и неоднородных магнитных моментов на границе раздела W/Co [34] или наличия слоя Co_2O_3 , модифицирующего магнитокристаллическую анизотропию вблизи контактов [30]. В то же время одним из недостатков изготовления контактов методом ФИП является распыление материала вблизи электродов [35], что может привести к загрязнению поверхности нанонити Co сверхпроводящим тонким слоем W-C. В результате в действительности длина слабой связи (т. е. участка с чистым кобальтом) может быть значительно меньше. Например, в уже описанном ранее эксперименте для системы W/Au/W [32] авторы отмечают диффузию атомов W внутрь участка золота на длину не более 200 нм от края электродов. В работе [30] также указывается на

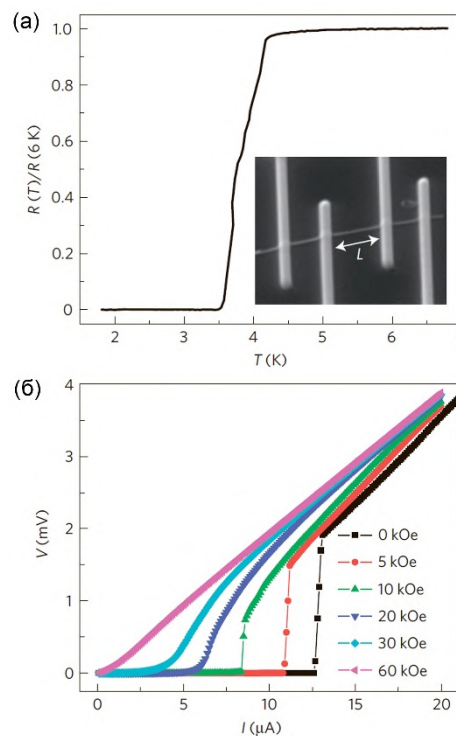


Рис. 2.10. (а) Температурная зависимость сопротивления и (б) вольтамперные характеристики, зарегистрированные при разных магнитных полях, для SFS-перехода W/Co/W на основе нанонити кобальта. Кривые демонстрируют переход в сверхпроводящее состояние [34].

возможное повреждение области нанонити в процессе изготовления контактов при помощи ФИП, приводящее к трудностям в интерпретации результатов.

Альтернативный способ изготовления джозефсоновских переходов может заключаться в применении сегментированных нанонитей, состоящих из сегментов нормального металла (N) и тонких прослоек из ферромагнетика (F). Предполагается, что за счёт наведённой сверхпроводимости в нормальном металле от планарных сверхпроводящих контактов станет возможным наблюдение критического тока через всю SNFNS-структуру. До настоящего времени гибридные системы на основе единичных сегментированных нанонитей, расположенных между сверхпроводящими электродами, не изучались. Имеются лишь сведения об электронном транспорте некоторых структур с Pt контактами. В работе [36] при помощи электрохимического формирования авторы получили единичные сегментированные нанонити Cu/Ni с толщиной ферромагнитного слоя 20 нм, разместили их на Si/SiO₂ подложке и подвели к ним Ti(2 нм)/Pt(50 нм) электроды с использованием литографии и напыления (рис. 2.11). Температурные зависимости сопротивления демонстрировали типичное поведение для металлов, при этом величина относительного остаточного сопротивления (residual resistivity ratio) $RRR = \rho(300 \text{ K})/\rho(2 \text{ K})$ составила 4,5, что является высоким значением для электроосаждённых нанонитей. Для сверхчистых объёмных металлов это отношение может быть огромным, достигая 10^5 , в то время как существуют сплавы, обладающие низкими значениями RRR, около 2 [37]. В случае наноструктурированных материалов или тонких плёнок величина удельного остаточного сопротивления также обычно не превышает 2,5 из-за рассеяния электронов на поверхности или межзёрненных границах. Это явление, как правило, связано с поликристаллической структурой материала (см. таблицу 2.1).

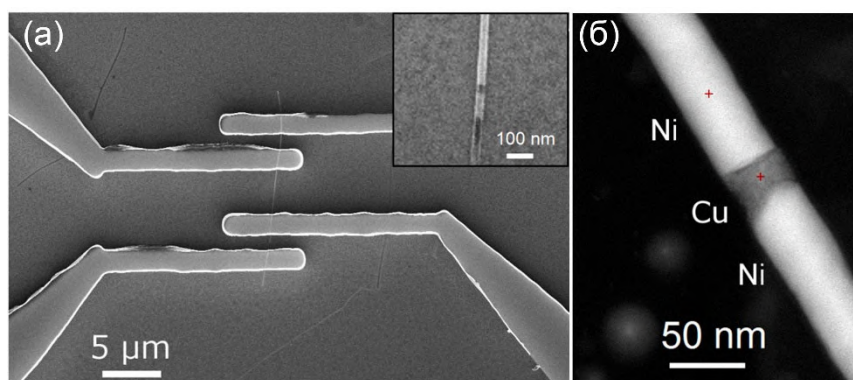


Рис. 2.11. (а) РЭМ-изображение четырёх электродов, между которыми расположена сегментированная нанонить Cu/Ni. Вставка показывает увеличенное изображение центральной области. (б) Темнопольное изображение участка нанонити с границей раздела Ni/Cu/Ni, снятое в режиме сканирующей ПЭМ [36].

Таблица 2.1. Значения относительного остаточного сопротивления для некоторых наноструктурированных материалов.

Металл	Метод получения	Структура	Размер зерна	RRR	Ссылка
Со плёнки толщиной 10–200 нм	Магнетронное распыление	Поликрист.	25–80 нм	2,0	[38]
Ni нанонити диаметром 55 нм	Темплатное электроосаждение	Монокрист.	–	2,3	[39]
Pt наноструктуры	Осаждение с помощью сфокусированного электронного пучка (FEBID)	Поликрист.	10–50 нм	1,6	[40]
Co/C нанонити	Электронно-лучевое напыление	Поликрист.	7 нм	1,5	[41,42]

Другой способ измерения был предложен в работах [43,44]. В них электрические свойства единичных многослойных нанонитей исследовали *in situ* при комнатной температуре с помощью РЭМ-наноманипуляторов, оснащённых нихромовыми нанозондами/наноиглами, которые обеспечивали надёжный омический контакт с одномерными наноструктурами (рис. 2.12). Для сегментированных нанонитей состава CoPt(115 нм)/Pt(64 нм) [43] и Fe₃₀Co₆₁Cu₉/Cu [44], имеющих диаметр 50–55 нм, были зарегистрированы вольтамперные характеристики и определены максимальные плотности тока разрушения структур, которые составили $1,7 \cdot 10^8$ А/см² и $1,5 \cdot 10^7$ А/см². Авторы отмечают, что информация об электрических параметрах единичных магнитных многослойных нанонитей будет полезна для их дальнейшего использования в качестве соединительных элементов в наноустройствах и наноэлектронике.

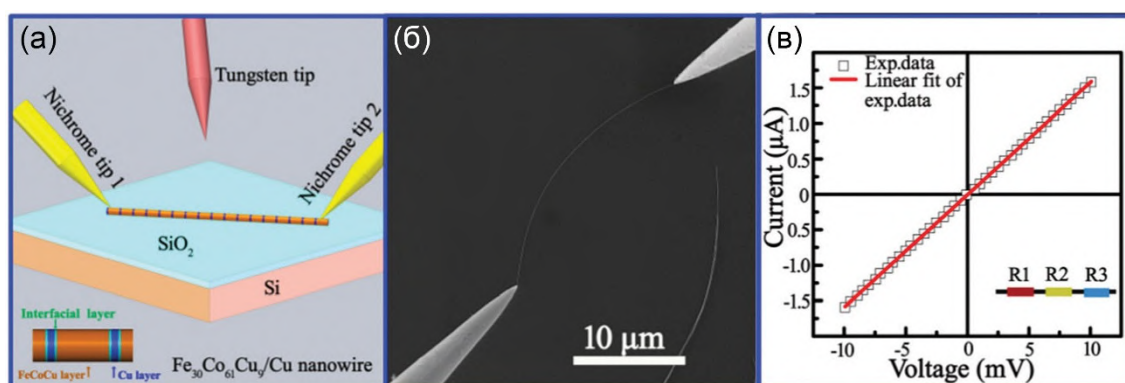


Рис. 2.12. (а) Схематическая иллюстрация измерения электрических свойств единичной сегментированной нанонити Fe₃₀Co₆₁Cu₉/Cu: два проводящих нихромовых зонда плотно прижаты к нанонити, а третий вольфрамовый зонд используется для очистки поверхности перед измерением. (б) РЭМ-изображение, соответствующее схеме на панели (а). (в) Вольтамперная характеристика сегментированной нанонити Fe₃₀Co₆₁Cu₉/Cu [44].

В заключение этого раздела необходимо подчеркнуть важность удельного сопротивления нитевидных наноструктур. В работе [45] отмечается, что большинством синтетических методов преимущественно формируются поликристаллические нанонити с

высоким содержанием межзёренных границ. Отражения электронов на границах зёрен и их рассеяние на поверхности наноструктур в совокупности приводят к увеличению удельного сопротивления нанонитей. Высокое сопротивление нанонитей будет вызывать рассеяние мощности, ухудшение сигнала и другие ограничения в работе устройства. Следовательно, при проектировании наноразмерных электронных схем необходимо выбирать такие способы изготовления металлических нанонитей, которые способствуют формированию монокристаллических или, по крайней мере, крупнокристаллических наноструктур.

2.2 Способы изготовления нитевидных наноструктур

За последние 15 лет количество публикаций, посвящённых исследованию одномерных наноструктур, испытывает значительный рост (рис. 2.13а). Малый радиальный размер нанонитей, в ряде случаев сопоставимый с некоторыми характерными длинами, такими как длина волны света, длина свободного пробега электрона и фонона, критический размер магнитного домена и т. д., приводит к необычным химическим и физическим свойствам, отличным от свойств объёмных материалов того же состава. Данные особенности обеспечили нитевидным наноструктурам широкий диапазон применений в области электроники, оптоэлектроники, катализа, материалов для хранения энергии, фотоники, биологии и др. (рис. 2.13б). В большом обзоре [46], посвящённом попытке систематизации методов получения и свойств различных нанонитей, можно проследить ключевые этапы развития данной тематики (рис. 2.13в).

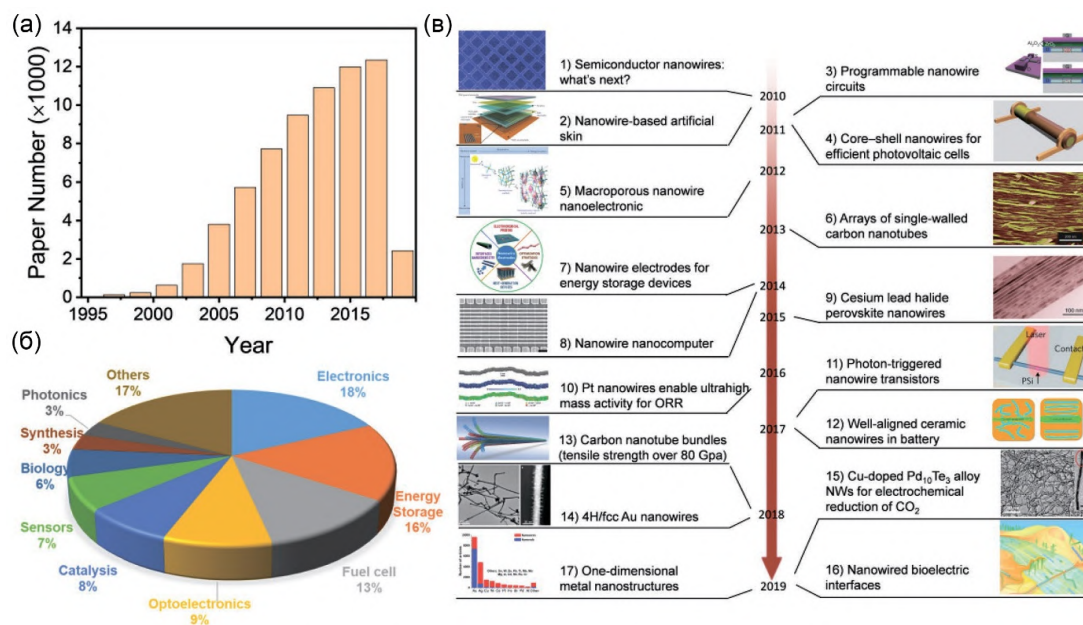


Рис. 2.13. (а) Число публикаций, содержащих термин «нанонить», за последние два десятилетия. (б) Диаграмма распределения публикаций, посвящённых применению нитевидных наноструктур в различных областях науки. (в) Хронология, описывающая основные ключевые события в области применения нанонитей с 2010 по 2019 год [46].

В отличие от нульмерных квантовых точек и двумерных квантовых ям, изучение одномерных наноструктур долгое время оставалось ограниченным из-за синтетических сложностей изготовления материалов с необходимым фазовым и химическим составом, морфологией и структурой. Лабораторные нанолитографические методы были дорогими и громоздкими, поэтому требовались новые эффективные способы, позволяющие формировать нитевидные наноструктуры с меньшими затратами по времени и стоимости, с упором на дальнейшее масштабирование и применение для разнообразных материалов. Альтернативным решением стало использование химических методов, в большей части основанных на принципе формирования наноструктур «снизу-вверх», когда образование частиц осуществляется посредством сборки отдельных составных элементов.

В популярном обзоре 2003 года, посвящённом синтезу, аттестации и применению одномерных наноструктур, авторы разделяют химические подходы для обеспечения роста материала вдоль определенного направления на четыре группы [47]:

1. Анизотропный рост, обусловленный кристаллографической структурой материала.
2. Анизотропный рост материала за счёт использования темплата (темплатный синтез).
3. Анизотропный рост посредством кинетического контроля пересыщения (за счёт локальной подачи прекурсора) или использования подходящих поверхностно-активных веществ.
4. Другие менее распространённые способы, но при этом обладающие большим потенциалом.

На рисунке 2.14 схематически представлены методы формирования одномерных наноструктур. Прежде всего для формирования нанонитей можно выбрать материал с ярко выраженной кристаллографической анизотропией. Тогда его структура будет определять направленный рост (рис. 2.14а). Во-вторых, можно изменить способ образования твёрдой фазы, внедряя границу раздела твёрдое/жидкость для понижения симметрии зародыша. Например, во время роста по механизму «пар-жидкость-кристалл» одномерный кристалл формируется из пара при участии жидкой фазы (расплава), которая находится в виде капли на одном из концов растущего кристалла. Прекурсор из газовой фазы переходит в жидкость и кристаллизуется на конце формируемой нити (рис. 2.14б). Третьим подходом является создание пространственных ограничений роста нанонитей за счёт использования пористой матрицы (темплата), каналы которой будут определять размер и форму образующихся наноструктур (рис. 2.14в). Дополнительно можно задать направление роста, добавив в реакционную среду вещество, замедляющее рост определённых граней кристалла (рис. 2.14г). Благодаря адсорбции различных поверхностно-активных веществ и стабилизаторов можно сформировать нанонити вдоль заданного направления, даже если

оно не является самым энергетически выгодным. Альтернативными подходами могут являться процесс самосборки отдельных кластеров в цепочечные наноструктуры (рис. 2.14д), а также уменьшение размера самих нанонитей с 1–10 мкм до ≤ 100 нм за счёт изотропной деформации поликристаллического либо аморфного материала или анизотропного травления монокристалла (рис. 2.14е).

Среди приведённых подходов одним из самых эффективных и недорогих методов создания нитевидных наноструктур является темплатный синтез [48]. Он заключается в использовании пористой матрицы, полости которой заполняют определённым веществом во время фазовых превращений, химических или электрохимических реакций. Форма темплата может быть самая разная: выступающие кромки на поверхности твёрдой подложки [49], каналы внутри

пористого материала [50], мезоструктуры, собранные из поверхностно-активных веществ или блок-сополимеров [51], или биологические макромолекулы, такие как штаммы ДНК или палочковидные вирусы [52]. Для получения индивидуальных наноструктур пористую матрицу можно удалить с помощью постобработки, например, в ходе химического травления или прокаливания. Тем не менее отмечается, что хотя темплатный метод предлагает прямой и простой путь изготовления одномерных наноструктур с хорошей воспроизводимостью, он имеет ряд недостатков [47,48]: (1) трудно контролировать степень заполнения пор внедряемым веществом; (2) материал темплата должен быть совместим с компонентами реакционной среды при его заполнении; (3) преимущественное формирование поликристаллических нанонитей.

В настоящей диссертационной работе мы сосредоточимся на электрохимическом формировании нитевидных наноструктур в пористых матрицах – методе, называемом темплатным электроосаждением (рис. 2.15) [5]. Процесс состоит из нескольких стадий, первая из которых – создание на одной из сторон матрицы проводящего слоя (как правило,

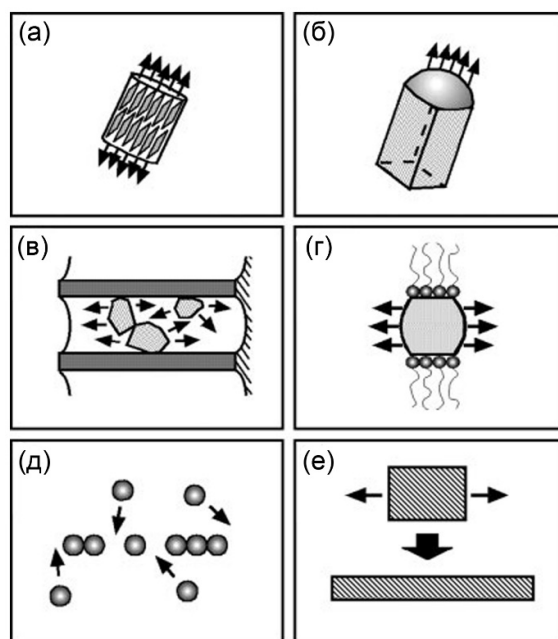


Рис. 2.14. Схематические изображения основных подходов к созданию нитевидных наноструктур. (а) Рост за счёт собственной кристаллографической анизотропии материала, (б) рост по механизму «пар-жидкость-кристалл», (в) использование пористой матрицы, (г) обеспечение кинетического контроля за счёт поверхностно-активных веществ, (д) самоорганизация наночастиц, (е) уменьшение размера нанонитей посредством деформации [47].

с помощью термического или магнетронного напыления металлов) и использование полученного темплата с токосъёмником в качестве рабочего электрода. Необходимый материал заполняет матрицу в результате электрохимического восстановления ионов из раствора/расплава электролита. После удаления матрицы и проводящего слоя можно извлечь отдельные единичные наноструктуры.

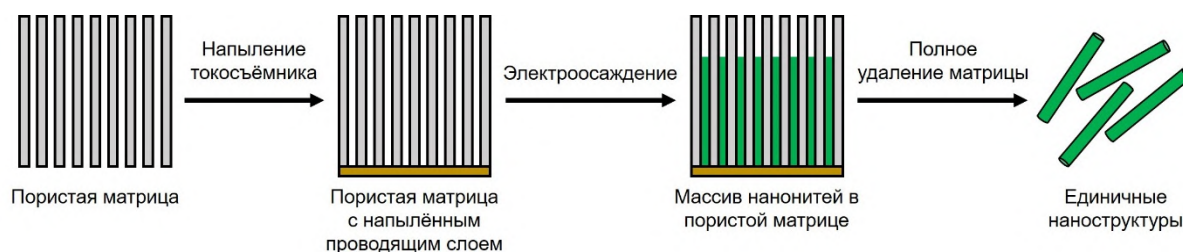


Рис. 2.15. Схематическое изображение основных стадий при темплатном электроосаждении нанонитей.

Геометрическими параметрами нанонитей можно управлять независимо. Например, диаметр нанонитей и плотность их упаковки определяются темплатом, а длина – зарядом, прошедшим в ходе электроосаждения [53]. Благодаря подбору условий эксперимента темплатный синтез в некоторых случаях позволяет выращивать преимущественно моно- или крупнокристаллические наноструктуры [47], что является важным аспектом при изготовлении джозефсоновских переходов на их основе. Многие гибридные системы, описанные выше в разделе 2.1.2, содержали в своей структуре нанонити, полученные при помощи электрохимического формирования в различных темплатах [25,29,32,34]. Кроме того, преимуществами метода темплатного электроосаждения являются высокие скорости роста наноструктур и заполнение внедряемым веществом практически всего объёма пор. В большинстве случаев синтез проводится в «мягких» условиях, т. е. не требует высоких температур и вакуума, в отличие от методов химического и плазмохимического осаждения из газовой фазы, а также различных методик высоковакуумного напыления. К тому же с помощью данного метода можно проводить осаждение нескольких компонентов в одной матрице с образованием сегментированных наноструктур [36,43,44].

В дальнейших разделах будут описаны основные особенности роста металлических осадков при электрохимическом формировании как на гладких подложках, так и в пористых электродах. Большое внимание уделяется параметрам электроосаждения, позволяющим получать материалы с различными структурными и морфологическими свойствами, а также специфике роста металлических нанонитей в условиях пространственных ограничений.

2.3 Электрохимическое формирование осадков на гладких электродах

2.3.1 Основные характеристики процесса электроосаждения

Процесс электроосаждения металла – это многостадийный гетерогенный процесс, включающий стадию переноса заряда через границу раздела электрод/электролит, в результате которого образуется металлическая фаза. Его можно описать следующей электродной реакцией:



В формуле (2.1) лиганд L связан с ионом металла M^{n+} и образует комплексную электроактивную частицу M_xL_y . В случае разряда простого гидратированного иона в качестве лигандов выступают молекулы воды.

Количество формируемого осадка v пропорционально заряду Q , прошедшему через электрохимическую ячейку в ходе электровосстановления ионов металла. Согласно закону Фарадея: $v = Q/nF$, где F – число Фарадея, равное 96485 Кл/моль. Это соотношение часто используют для оценки заряда, необходимого для роста слоя металла определённой толщины, а также времени проведения эксперимента. Скорость электрохимического процесса можно выразить через плотность тока j , которая рассчитывается как отношение тока I к площади поверхности электрода S .

Обычно параллельно с осаждением металла происходят другие процессы, например электролиз воды, в результате чего на катоде выделяется газообразный водород. Выход по току $\chi = Q_i/\Sigma Q$ показывает, какая часть общего заряда (ΣQ) пошла именно на восстановление металла. Данную величину оценивают путём сравнения массы полученного осадка, определённой гравиметрическим методом, с массой, рассчитанной по закону Фарадея. Знание выхода по току важно для правильного анализа экспериментальных данных, особенно полученных при различных потенциалах осаждения.

В состоянии термодинамического равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций одинаковы, электродный процесс $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$ характеризуется равновесным потенциалом E_{eq} :

$$E_{eq} = E^0(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln \gamma(M^{n+}) + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (2.2)$$

В уравнении Нернста (2.2): E^0 – стандартный потенциал пары M^{n+}/M , $\gamma(M^{n+})$ – коэффициент активности ионов металла, $[M^{n+}]$ – концентрация ионов металла. Для того чтобы рост осадка протекал с ненулевой скоростью, необходимо сместиться от равновесного потенциала в отрицательную область, т. е. задать катодное перенапряжение η :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.3)$$

Как будет показано далее, перенапряжение играет ключевую роль в электроосаждении металлов, так как оно влияет на пересыщение вблизи поверхности электрода, скорость процесса, а также на структуру и свойства осадка. В зависимости от величины η металлы условно делят на три группы: (1) те, которые осаждаются при низком η порядка десятков милливольт (свинец, серебро, олово), (2) металлы со средним перенапряжением (медь, цинк, висмут) и (3) металлы, для осаждения которых требуется высокое перенапряжение в сотни милливольт (железо, кобальт, никель) [54].

В процессе электроосаждения основными являются две стадии – массоперенос электроактивных частиц из объёма электролита к поверхности электрода и перенос заряда между этими частицами и поверхностью электрода. Массоперенос частиц может осуществляться тремя способами: (1) за счёт миграции заряженных ионов под действием электрического поля (градиента электрического потенциала $\partial\varphi(x)/\partial x$), (2) посредством диффузии частиц из-за градиента химического потенциала (т. е. концентрационного градиента $\partial C_i(x)/\partial x$) или (3) путём конвекции – движения раствора электролита со скоростью v . В общем виде поток частиц $J_i(x)$ по направлению к поверхности электрода описывается уравнением Нернста-Планка [55]:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i(x) \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} + C_i(x) v(x), \quad (2.4)$$

где D_i – коэффициент диффузии частиц i -го типа. Часто условия электрохимического процесса задают таким образом, чтобы сделать один или два вклада незначительными. Например, миграционную компоненту можно свести к минимуму, добавив инертный фоновый электролит в концентрации, намного превышающей концентрацию электроактивных частиц. Вклад конвекции зависит от скорости перемешивания электролита в электрохимической ячейке. Стоит помнить, что даже в отсутствие принудительного перемешивания при протекании электрического тока возникает естественная конвекция из-за градиента плотности электролита, обусловленного концентрационными или температурными изменениями.

Если конвективная составляющая отсутствует, то массоперенос обусловлен только диффузией. Тогда в предельном случае диффузионный ток записывается в виде: $I_d = nFS D_i C_i / \delta$, где I_d – предельный диффузионный ток, S – площадь электрода, C_i – концентрация частиц в объёме электролита, δ – эффективная толщина диффузионного слоя, в котором концентрация частиц у поверхности электрода меньше объёмной из-за протекания электрохимической реакции. В условиях нестационарной линейной диффузии к плоскому электроду $\delta = \sqrt{\pi D_i t}$, и зависимость тока от времени описывается уравнением Коттрелла:

$$I(t) = \frac{nFSC_i\sqrt{D_i}}{\sqrt{\pi t}}. \quad (2.5)$$

В отсутствие диффузионных ограничений скорость электрохимического процесса определяется кинетическим током, который подчиняется уравнению Батлера-Фольмера:

$$I_k = I_0 \left[\exp \frac{-\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \quad (2.6)$$

где I_0 – ток обмена, α – коэффициент переноса. Первое и второе слагаемые в уравнении (2.6) соответствуют прямому и обратному электродным процессам. При катодных перенапряжениях $\eta > RT/F \sim 26$ мВ вторым процессом можно пренебречь, и тогда уравнение Батлера-Фольмера преобразуется в уравнение Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \lg I_k \quad (2.7)$$

где $a = -\frac{2,3RT}{\alpha F} \lg I_0$ и $b = \frac{2,3RT}{\alpha F}$ – константы.

Тот из процессов, который протекает медленнее, является скоростьюопределяющим. Режим, в котором скорость лимитируется переносом заряда, называется кинетическим и обычно реализуется при небольших значениях перенапряжения и плотности тока. При высоких перенапряжениях и плотностях тока вклад диффузионных процессов становится преобладающим. В этом случае говорят, что электроосаждение протекает в диффузионном режиме. Чаще всего общая скорость электродного процесса одновременно зависит как от скорости переноса заряда на поверхности электрода, так и от скорости массопереноса в растворе:

$$1/I = 1/I_d + 1/I_k \quad (2.8)$$

В частности, при токе осаждения $I_d/2$ вклады кинетики и диффузии равны. В этом случае для процесса характерна смешанная кинетика. Для многих реакций осаждения металлов реализуется именно смешанный режим, когда вкладом от обоих вышеописанных процессов нельзя пренебречь. Тем не менее, варьируя потенциал осаждения, можно подбирать условия эксперимента таким образом, чтобы интересующий режим преобладал.

2.3.2 Омическое падение потенциала и iR -компенсация

Для проведения электрохимического процесса при некотором перенапряжении нужно точно контролировать потенциал электрода, который задаёт отклонение от равновесного потенциала и, следовательно, определяет скорость реакции [56]. Применение двухэлектродной схемы делает условия эксперимента чувствительными к геометрии ячейки и не позволяет анализировать процессы в терминах перенапряжения. В связи с этим наиболее предпочтительно использовать трёхэлектродную электрохимическую ячейку, которая обеспечивает более точное измерение и контроль потенциала рабочего электрода (рис. 2.16).

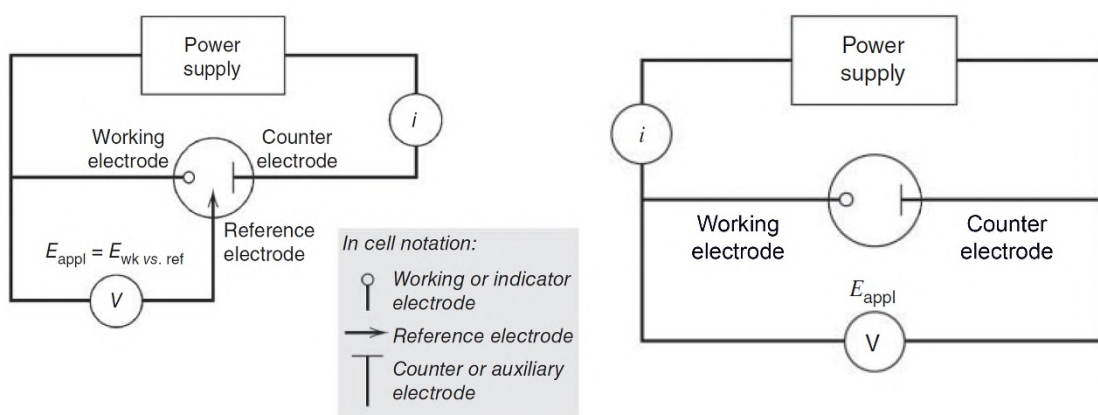


Рис. 2.16. Схематическое изображение трёхэлектродной электрохимической ячейки (слева). Для сравнения справа представлена схема двухэлектродной ячейки [55].

Потенциал рабочего электрода (working electrode, WE) измеряют относительно электрода сравнения (reference electrode, RE), имеющего стабильный и хорошо воспроизводимый потенциал. При этом в ячейку вводят третий вспомогательный электрод (counter electrode, CE), с помощью которого подаётся ток от внешнего источника. В результате ток через электрод сравнения не проходит, что позволяет контролировать разность потенциалов между WE и RE с большей точностью.

Тем не менее между рабочим электродом и электродом сравнения всегда имеется слой электролита, через который протекает ток, в результате чего происходит омическое падение потенциала в растворе. Таким образом, приложенная разность потенциалов между WE и RE в процессе электроосаждения состоит из двух слагаемых:

$$E_{\text{appl}}(\text{vs RE}) = E_{\text{WE}}(\text{vs RE}) - iR_u = E_{\text{eq,WE}}(\text{vs RE}) + \eta - iR_u, \quad (2.9)$$

где η – перенапряжение, R_u – нескомпенсированное сопротивление раствора электролита. Если в системе присутствует катодный ток (принимаемый за положительный), то два последних слагаемых в уравнении (2.9) имеют отрицательный знак.

В случае протекания высоких токов или использования электролитов, обладающих низкой электропроводностью, вклад слагаемого iR_u становится значимым. Если его не учитывать в ходе эксперимента, то реальные значения перенапряжений будут отличаться от требуемых, и в итоге суждения о влиянии условий осаждения на структуру получаемых осадков становятся некорректными.

На величину нескомпенсированного сопротивления влияют разные факторы. Исходя из работы [57], к ним относятся размер и форма электрохимической ячейки, расположение электрода сравнения и вспомогательного электрода по отношению к рабочему электроду, размер и форма самих электродов, а также сопротивление электролита. Минимизировать вклад омического скачка можно несколькими способами: (1) путём добавления фонового электролита, повышающего электропроводность,

(2) с помощью уменьшения площади рабочего электрода для снижения величины тока, протекающего через ячейку, (3) используя капилляр Лuggина-Габера для соединения электрода сравнения с основной частью электрохимической ячейки, чтобы минимизировать толщину электролита, в которой происходит омическое падение потенциала.

Многие потенциостаты оснащены специальной системой, которая позволяет проводить iR -компенсацию, т. е. учитывать некомпенсированное сопротивление R_u . Обычно рекомендуется компенсировать не более 90–95% от R_u , поскольку избыточная iR -коррекция может привести к осцилляциям значений потенциала или тока в ходе эксперимента [58]. Величина некомпенсированного сопротивления может быть найдена с помощью методики прерывания тока (i -interrupt). Сначала электрод поляризуют на короткое время при фиксированном потенциале, затем цепь размыкают и измеряют релаксацию потенциала во времени. Экстраполируя полученную зависимость $E(t)$ на момент прерывания тока линейной или экспоненциальной функциями, можно определить значение вклада iR и величину некомпенсированного сопротивления. К сожалению, лишь немногие работы используют iR -компенсацию в электрохимических измерениях [59,60], особенно в ходе темплатного электроосаждения [61], поэтому процессы роста наноструктур, зависящие от реального потенциала осаждения, остаются недостаточно изученными.

2.3.3 Образование новой фазы

При электрохимическом формировании металла на инородной подложке особенности зарождения новой фазы и дальнейшего роста осадка определяются энергией связи металла с подложкой (энергией адсорбции) и кристаллографическим соответствием, т. е. согласованием решёток подложки и осадка. На рисунке 2.17 представлены три основных механизма образования металлической фазы [62]:

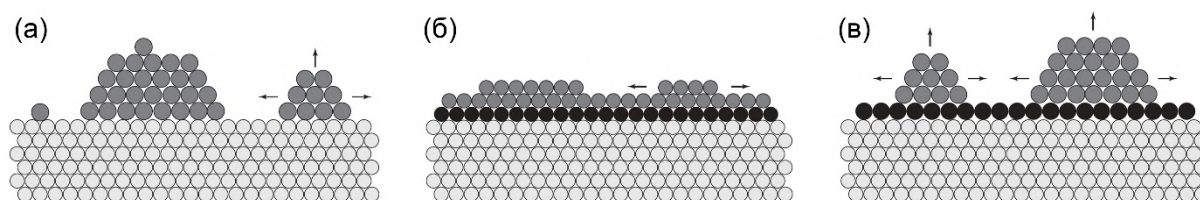


Рис. 2.17. Механизмы образования металлической фазы на инородной подложке: (а) модель Фольмера-Вебера, (б) модель Франка-ван дер Мерве, (в) модель Странского-Крастанова. Стрелками отмечены направления роста осадка [55,62].

(1) Слабое взаимодействие между металлом и подложкой. В этом случае для минимизации взаимодействий энергетически выгодно образование трёхмерной структуры

(рис.2.17а). Такой островковый рост металла известен как осаждение по механизму Фольмера–Вебера. Примером трёхмерного роста является формирование Ag и других металлов на базальной плоскости высокоориентированного пиролитического графита [63].

(2) Сильное взаимодействие между металлом и подложкой, при этом присутствует согласование их кристаллических решёток. Совокупность этих условий приводит к образованию двумерного слоя осадка на поверхности электрода (рис. 2.17б) по механизму Франка-ван дер Мерве. Примером является осаждение Ag на монокристаллических электродах Au, где схожие межплоскостные расстояния в решётках Ag и Au способствуют эпитаксиальному росту плёнок Ag [64].

(3) Сильное взаимодействие между металлом и подложкой, но параметры кристаллических решёток отличаются. Как и в случае (2), сильное сродство металла с поверхностью электрода приводит к первоначальному формированию одного или двух монослоёв. Однако затем энергетически более выгодно образование трёхмерных островков для релаксации напряжений (рис. 2.17в). Такой механизм Странского–Крастанова характерен при осаждении Pb на монокристаллических электродах Ag [65].

При постоянном потенциале электрода число зародышей новой фазы описывается следующей функцией от времени: $N(t) = N_0(1 - \exp(-kt))$, где N_0 – предельная концентрация зародышей при их полном перекрывании, k – константа скорости зародышеобразования. Для описания нуклеации обычно рассматривают два предельных случая – мгновенное и прогрессирующее зародышеобразование (рис. 2.18а). В случае мгновенной нуклеации все активные центры заполняются очень быстро ($kt \gg 1$, и поэтому $N(t) = N_0$). Наоборот, при прогрессирующем зародышеобразовании $kt \ll 1$, и плотность зародышей линейно увеличивается со временем: $N(t) = kN_0t$.

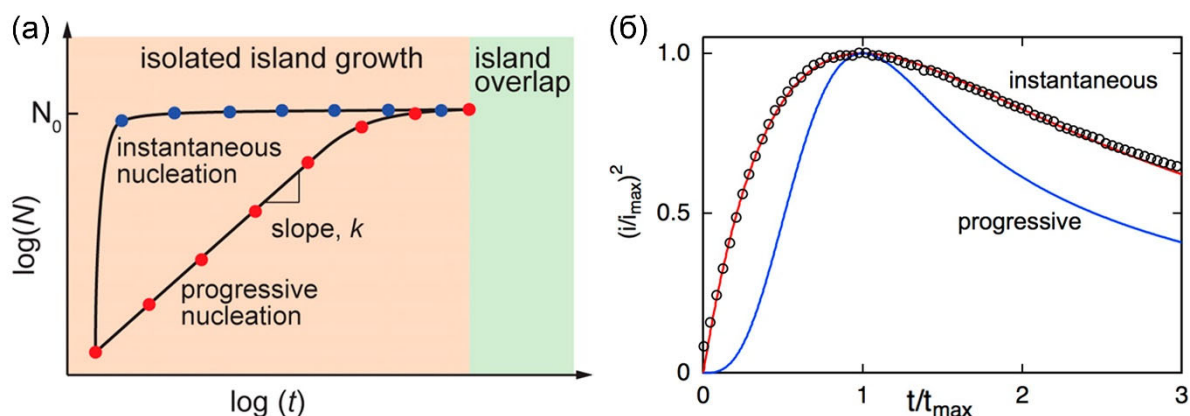


Рис. 2.18. (а) Зависимость числа зародышей от времени в случае мгновенной (синие точки) и прогрессирующей (красные точки) нуклеации. (б) Нормированные зависимости тока от времени для мгновенной и прогрессирующей нуклеации с диффузионным контролем в соответствии с моделью Шарифкера-Хиллса [66].

Часто образование зародышей для диффузионно контролируемых процессов описывают моделью Шарифкера-Хиллса [67]. По анализу начальных участков зависимостей тока от времени проводят сравнение экспериментальных данных с теоретической кривой (рис. 2.18б). Эта модель предполагает, что зародышеобразование происходит случайным образом на поверхности электрода, рост островков осуществляется путём прямого присоединения без образования адатомов, островки имеют полусферическую форму, и весь ток связан с восстановлением ионов металла, т. е. побочные процессы отсутствуют. Следовательно, при интерпретации результатов пользоваться модельными приближениями нужно с осторожностью, поскольку они не всегда полностью соответствуют условиям эксперимента.

В работе [68] приведено сравнение расчётных кривых тока от времени для случая мгновенной нуклеации в кинетически и диффузионно контролируемых потенциостатических режимах (рис. 2.19). Максимум кинетического тока соответствует практически полному заполнению поверхности электрода образующимися зародышами, т. е. перекрыванию самих зародышей, в то время как максимум диффузионного тока объясняется перекрыванием их диффузионных зон.

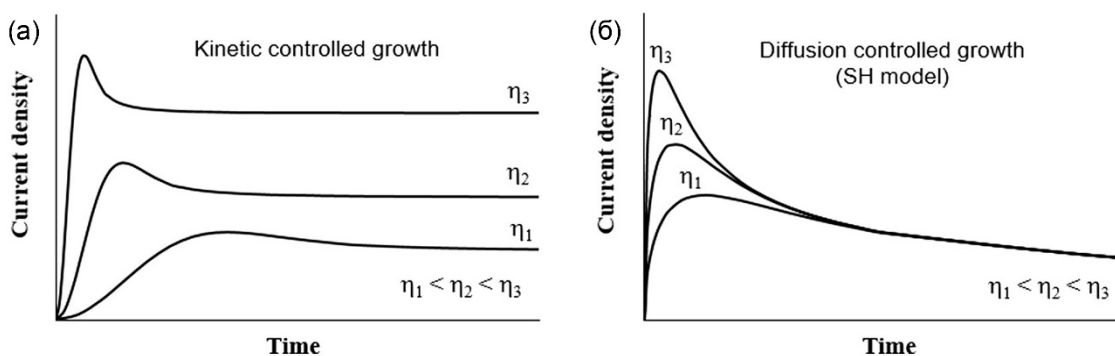


Рис. 2.19. Теоретические зависимости тока от времени для потенциостатического осаждения при различных величинах перенапряжения. (а) Модель для мгновенной нуклеации с кинетическим контролем. (б) Модель для мгновенной нуклеации с диффузионным контролем [68].

Перенапряжение является ключевым параметром, который определяет механизм роста кристаллической фазы (рис. 2.20) [66]. Если проводить осаждение в кинетическом режиме, т. е. при небольших перенапряжениях, то рост островков после зарождения может быть достаточно медленным. В этом случае одновременно происходит как прямое присоединение атомов металла к островку в ходе восстановления на активных центрах зародыша, так и косвенное присоединение в результате образования адатомов на подложке и последующей поверхностной диффузии. В этих условиях формируются осадки с ярко выраженной огранкой. Таким образом, в кинетическом режиме реализуется необычная ситуация, когда макроскопически осаждение сопровождается ростом островков на

подложке по механизму Фольмера–Вебера, но микроскопически формирование отдельных граней островка происходит путём послойного роста.

При увеличении перенапряжения поток ионов ограничивается диффузией частиц к зародышам и, следовательно, препятствует росту чётко определённых граней. В этих условиях осаждение обычно протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, а радиальный перенос ионов металла в объёме раствора приводит к образованию полусферических островков.

Электроосаждение, ограниченное массопереносом при больших перенапряжениях, часто приводит к росту дендритов.

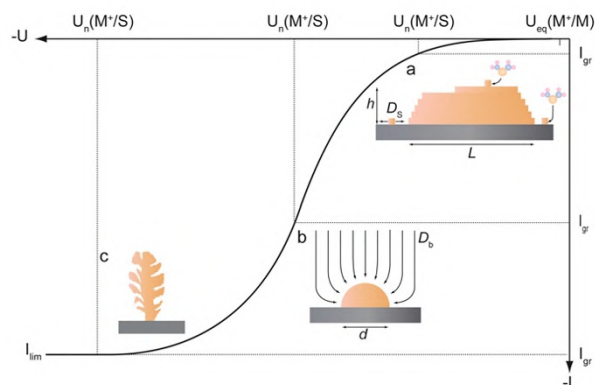


Рис. 2.20. Зависимость тока от перенапряжения для осаждения металла M на поверхности подложки S . Буквами a , b и c отмечены кинетический, смешанный и диффузионный режимы соответственно. Схематически представлена морфология растущего осадка [66].

2.3.4 Влияние параметров электроосаждения на кристаллическую структуру металлических осадков

Морфология, структура и физические свойства металлических осадков во многом зависят от параметров проведения процесса электроосаждения. В лабораторных условиях широко распространено потенциостатическое осаждение. В этом методе потенциал рабочего электрода, измеренный относительно электрода сравнения, поддерживается постоянным с помощью потенциостата. Результирующая плотность тока (скорость реакции) изменяется со временем в зависимости от кинетических и диффузионных ограничений.

В промышленных масштабах обычно используется гальваностатический режим. Между катодом и анодом электрохимической ячейки подаётся фиксированный ток, а величина разности потенциалов, необходимой для поддержания этого тока, является функцией времени. Данный режим не требует применения потенциостата и/или электрода сравнения, однако необходимо знать площадь поверхности электрода, чтобы рассчитывать корректные параметры, которые далее можно сравнивать с литературными данными. Одним из преимуществ гальваностатического режима по сравнению с потенциостатическим является то, что он обеспечивает постоянную скорость роста осадка и, следовательно, позволяет лучше контролировать количество формируемого материала, регулируя продолжительность (заряд) осаждения [69].

Третий вариант заключается в подаче короткого импульса тока или потенциала длительностью несколько миллисекунд, за которым следует прерывание поляризации электрода и ожидание в течение сотен миллисекунд. Такое чередование катодных импульсов для осаждения металла и периодов релаксации (т. е. бестоковой выдержки) позволяет пополнять истощённую приэлектродную область электроактивными частицами за счёт диффузии и может обеспечивать более однородный рост осадка.

Как уже было сказано, скорость образования зародышей и роста металлического осадка определяется перенапряжением [66,70]. По этой причине именно потенциостатическое осаждение позволяет контролировать механизм образования зародышей, а следовательно, размер и структуру зёрен металла. Несмотря на то что гальваностатический режим обеспечивает постоянную скорость роста, изменение потенциала электрода в ходе эксперимента может привести к структурным неоднородностям из-за изменения кинетики зарождения и роста. Следовательно, для получения металлов, сплавов и многослойных покрытий с требуемым составом более предпочтительно использовать режим осаждения с точным контролем потенциала рабочего электрода. Например, в работе [71] авторы провели сравнение трёх режимов осаждения, представленных выше, при формировании тонких плёнок серебра и меди на подложке золота из глубоких эвтектических растворителей. При помощи методов атомной силовой микроскопии и динамического рассеяния нейтронов они показали, что наиболее гладкие (с меньшей шероховатостью) покрытия меди образуются при использовании потенциостатического режима. Шероховатость плёнок серебра была схожей для всех трёх режимов, однако наиболее плотные и однородные осадки были получены также в ходе потенциостатического осаждения. Ещё одним примером является работа [72], в которой авторы изучали влияние гальваностатического и потенциостатического режимов на состав и морфологию электроосаждённых порошков Sn-Ni. Согласно результатам исследования, порошки, полученные при потенциостатическом осаждении, являются гораздо более мелкодисперсными и морфологически однородными, чем порошки, осаждённые при постоянном токе. Авторы отмечают, что во втором случае из-за изменения потенциала в ходе эксперимента морфология порошков не может оставаться постоянной, поэтому и наблюдаются более неоднородные по размеру и форме частицы.

Часто при электрокристаллизации металлов у образующегося осадка существует преимущественное направление роста – текстура. Одно из первых объяснений предпочтительной ориентации кристаллитов было предложено в работах Финча и его коллег [73], которые показали значительное влияние двух факторов: (1) согласования решёток подложки и осадка и (2) состава электролита и селективной адсорбции

компонентов раствора. На основе полученных экспериментальных данных были сформулированы несколько закономерностей:

(1) Если осаждение протекает при низких плотностях тока/перенапряжениях и высоких температурах, то кристаллиты ориентированы таким образом, что наиболее плотноупакованные плоскости кристаллической решётки располагаются параллельно подложке. В результате ось текстуры (перпендикулярная подложке) имеет направление $[111]$ для металлов с ГЦК решёткой, $[110]$ – с ОЦК решёткой и $[0001]$ для металлов, кристаллизующихся в гексагональной сингонии.

(2) Наоборот, при низких температурах и высоких плотностях тока/перенапряжениях кристаллиты ориентированы таким образом, что самые плотноупакованные атомарные плоскости располагаются перпендикулярно подложке. В этом случае текстура осадка лежит вдоль направлений $[110]$, $[111]$ и $[11\bar{2}0]$ для ГЦК, ОЦК и гексагональной решёток соответственно.

Тем не менее во многих случаях преимущественное направление роста металлической фазы отлично от тех, которые описаны в пунктах (1) и (2). В работе Пангарова [70] отмечается, что текстура осадка может зависеть от огромного числа параметров эксперимента: концентрации и pH электролита, плотности тока, температуры, наличия примесей, добавок блескообразователей и поверхностно-активных веществ. Автор провёл анализ большого числа исследований, в которых изучали осаждение металла на гранях монокристаллов, поликристаллических электродах с выделенной преимущественной ориентацией, неориентированных поликристаллических и аморфных подложках и т. д. Результаты показали, что эпитаксиальный рост осадка происходит в том случае, когда разница параметров кристаллической решётки металла и подложки не превышает 15%. При этом как на моно-, так и на поликристаллических электродах на начальном этапе формируется металлический слой, который имеет такую же кристаллографическую ориентацию, как и подложка, независимо от состава раствора. По мере увеличения толщины осадка эпитаксиальный рост прекращается, и на финальной стадии осаждения ключевую роль в формировании выделенной текстуры роста играет состав электролита. Если же в эксперименте используется инертная подложка, то на всех этапах роста металла предопределяющими будут условия осаждения.

Для объяснения формирования предпочтительной ориентации кристаллитов в зависимости от условий осаждения при различных перенапряжениях Пангаров предложил теорию двумерных зародышей. Основная идея этой теории заключается в том, что текстура роста осадка определяется работой, необходимой для образования двумерного зародыша с определённой плоскостью решётки (hkl) – W_{hkl} . При этом скорость образования двумерного

зародыша будет наибольшей для той плоскости решётки (hkl), для которой работа W_{hkl} имеет наименьшее значение. Например, предпочтительные направления роста, рассчитанные для ГПУ фазы с использованием этой теории, располагаются в следующей последовательности: $[0001]$ (низкое перенапряжение) $\rightarrow [11\bar{2}0]$ (среднее перенапряжение) $\rightarrow [10\bar{1}0]$ (высокое перенапряжение). Однако следует отметить, что существуют работы, в которых текстура осаждённых наноструктур вдоль направления $[10\bar{1}0]$ наблюдается при более низких напряжениях, по сравнению с направлением $[11\bar{2}0]$ [74].

Классификация осадков, полученных при «реальных» условиях электроосаждения, характеризующихся сильным отклонением от равновесия, была предложена Фишером [75,76]. Он отмечает важную роль ингибирования – уменьшения скорости одной или нескольких стадий всего электродного процесса из-за влияния компонентов электролита. В зависимости от степени ингибирования Фишер выделяет следующие типы осадков:

(1) Field-oriented isolation type (FI) – рост вдоль нормали, индуцированный электрическим полем. Основные требования: низкая степень ингибирования реакции катодного осаждения металла, высокая плотность тока, низкая концентрация ионов металла. Для этого типа характерен рост кристаллитов преимущественно вдоль направления протекания тока. Рост одного кристаллита преобладает перед образованием новых зародышей, поэтому формируются изолированные кристаллы.

(2) Field-oriented texture type (FT) – рост также индуцирован электрическим полем, однако осадки обладают волокнистой структурой и определённой текстурой.

(3) Base-oriented reproduction type (BR) – для осадков этого типа характерны низкая скорость зародышеобразования и сопоставимые скорости роста вдоль нормали и латеральных направлений. Осадки компактные, с крупным размером зёрен и формируются при низкой/средней степени ингибирования. Преимущественное направление роста кристаллитов направлено параллельно подложке.

(4) Randomly-oriented dispersion type (RD) – осадки с мелкокристаллической, произвольно ориентированной структурой, которые формируются при высокой скорости нуклеации и высокой степени ингибирования.

Пример осаждения в присутствии ингибирующих веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности электрода, изменяя преимущественное направление роста, представлен, в работе [77]. Авторы исследовали осаждение алюминия из ионных жидкостей в присутствии никотинамида. Они показали, что добавление органического компонента приводит к формированию более гладких осадков, обладающих менее зернистой структурой, за счёт адсорбции никотинамида на поверхности подложки и самого осадка. Более того, при изменении концентрации добавки наблюдалось изменение текстуры роста

алюминия (рис. 2.21). При увеличении концентрации от 0 до 4 мМ интенсивность рефлекса (200) уменьшалась по сравнению с поликристаллической фазой. Оба осадка, полученные в присутствии 2 и 4 мМ никотинамида, демонстрировали преимущественное направление роста вдоль (220). При ещё большей концентрации текстура роста изменялась на (200).

Таким образом, каждый из описанных методов электроосаждения и параметров эксперимента позволяет получать материалы с различными физическими свойствами в зависимости от ограничений, накладываемых на условия зарождения и роста металлической фазы. Следовательно, детальное понимание того, как эти

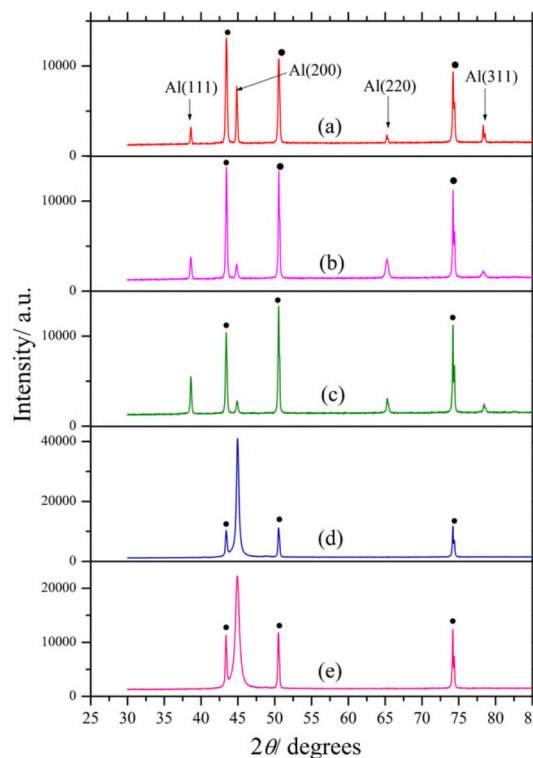


Рис. 2.21. Рентгенограммы Al покрытий, полученных при осаждении из ионных жидкостей с добавлением никотинамида в количестве (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8 мМ. Плотность тока осаждения составляла 3,4 мА/см², температура электролита равнялась 30 °С [77].

режимы влияют на структуру и свойства растущего осадка, имеет решающее значение не только для формирования однородных металлических плёнок, но и при изготовлении наноструктур при помощи темплатного электроосаждения. Бóльшая часть представленных выше закономерностей справедлива и для пористых электродов, за исключением некоторых особенностей, которые будут отмечены в следующем разделе.

2.4 Темплатное электроосаждение металлических нанонитей

При создании нанонитей в процессе темплатного электроосаждения используются различные пористые материалы: блок-сополимерные матрицы на основе полистирола [78], поликарбонатные [32,50] или полиэтилентерефталатные [79] трековые мембраны, а также пористые плёнки анодного оксида алюминия [80,81]. Плёнки блок-сополимеров применяют реже остальных, так как их производство достаточно сложное, а итоговая толщина составляет всего несколько микрон. Трековые мембраны создают путём бомбардировки полимерной плёнки высокоэнергетическими частицами, в результате чего

образуются треки, которые затем химически растравливают до нужных размеров – от 10 до 1000 нм (рис. 2.22а). Плотность пор в таких мембранах составляет 10^5 – 10^8 пор/см². С ростом числа пор возрастает вероятность их пересечения и, как следствие, увеличивается дисперсия размера пор. Преимуществом трековых мембран является возможность целенаправленно изменять угол наклона пор относительно нормали, а также создания структур со скрещенными порами. Однако главным ограничением для формирования высокоупорядоченных наноструктур является случайное расположение пор на поверхности (рис. 2.22б) [47,69].

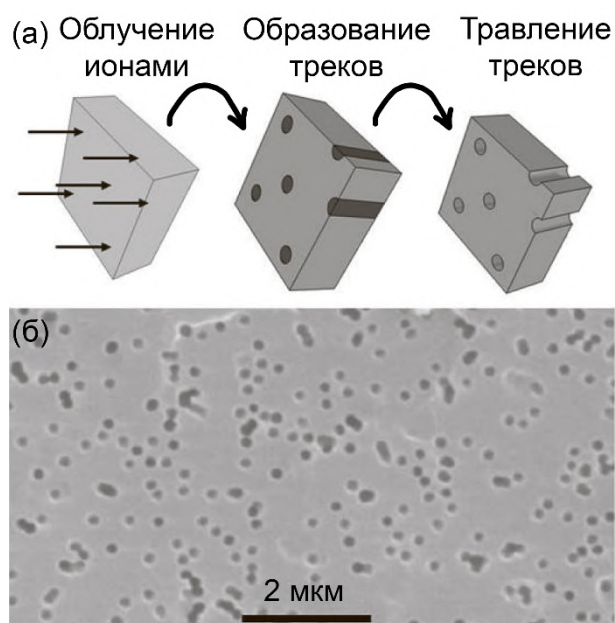


Рис. 2.22. (а) Схематическое изображение этапов получения трековых мембран. (б) РЭМ-изображение поверхности поликарбонатной трековой мембраны [69].

Пористые матрицы анодного оксида алюминия (АОА) являются одним из самых распространённых материалов для создания одномерных наноструктур. Их изготавливают при помощи электрохимического окисления алюминия в растворах кислых электролитов. При определённых условиях анодирования в плёнках АОА формируется множество цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности металла (рис. 2.23).

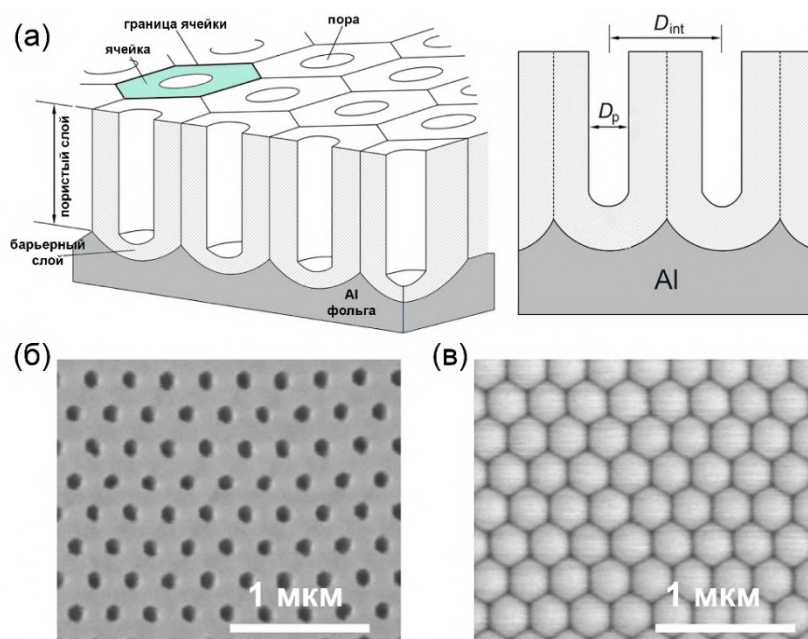


Рис. 2.23. (а) Схематическое изображение структуры пористого АОА. РЭМ-изображения (б) верхней и (в) нижней поверхности пористого АОА [82].

Основные геометрические характеристики такой пористой структуры – толщина h , диаметр пор D_p и расстояние между их центрами D_{int} – задаются параметрами анодного окисления и постобработки. Высокая плотность пор 10^9 – 10^{10} пор/см², их упорядоченное расположение, а также узкое распределение по размеру позволяют синтезировать нанокомпозиты с малым разбросом нанонитей по длине. Возможность варьирования параметров темплата в широком диапазоне значений (например, D_p в интервале от 10 до 500 нм, а D_{int} – от 65 до 2000 нм) делает анодный оксид алюминия перспективным материалом для многих приложений [83].

2.4.1 Пористый анодный оксид алюминия как перспективный темплат

С начала XX века анодирование алюминия применяется в промышленности для обработки поверхности, защиты от коррозии и изготовления диэлектрических плёнок для электролитических конденсаторов [84–86]. Для формирования сплошных непористых плёнок АОА барьерного типа используют электролиты с $pH = 5$ – 7 , в которых оксид алюминия нерастворим [82]. Анодирование в кислых электролитах (например, в растворе серной или щавелевой кислоты), способных растворять анодный оксид, приводит к образованию пористого АОА. В этом случае непористый барьерный слой всё равно образуется на начальной стадии при приложении напряжения, но затем из-за повышенной растворимости этого слоя в кислой среде происходит зарождение пор. Дальнейшая локализация тока в небольших углублениях барьерного оксидного слоя приводит к ускоренному формированию и растворению оксида, что формирует цилиндрические каналы, направленные преимущественно вдоль нормали к поверхности металла (рис. 2.24). Диаметр пор (D_p), расстояние между ними (D_{int}), а также расположение пор в плоскости плёнки можно регулировать путём изменения условий анодирования, например состава электролита [87], напряжения [88] и температуры [89].

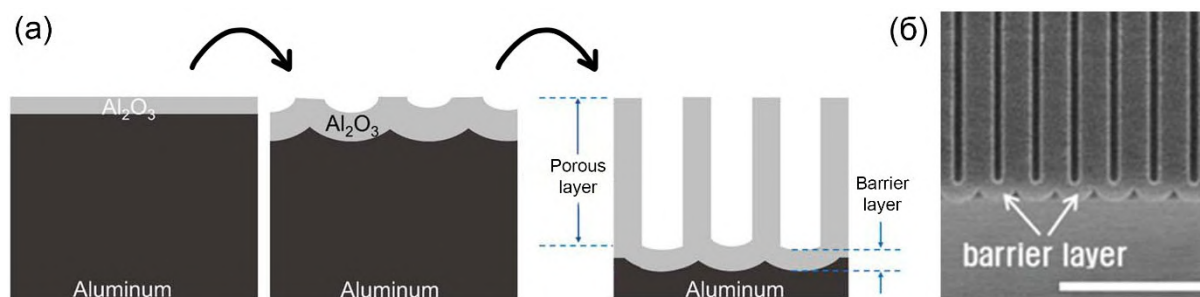


Рис. 2.24. (а) Схематическое изображение роста оксидной плёнки АОА в порообразующих электролитах. (б) РЭМ-изображение поперечного скола пористой плёнки АОА. Длина размерной метки составляет 1 мкм [69,82].

Как правило, электрохимическое окисление металла под действием приложенного напряжения проводят в двухэлектродной системе, в которой алюминий выступает в

качестве анода, а катодом является инертный металл, например платина или титан. Образование пористой структуры определяется совокупностью нескольких процессов: электрохимической реакцией окисления алюминия на границе раздела металл/оксид и химическим растворением формирующегося оксида на границе раздела оксид/электролит [90]. Схематическое изображение этих процессов на примере образования пористой структуры при анодировании в щавелевой кислоте представлено на рисунке 2.25.

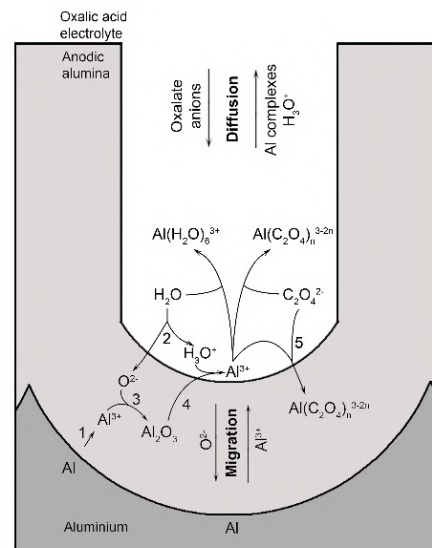
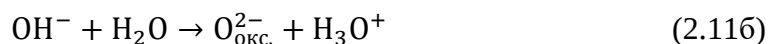


Рис. 2.25. Схематическое изображение химических и электрохимических процессов, а также стадий массопереноса в ходе формирования пористого АОА в щавелевой кислоте [91].

На границе раздела Al/оксид происходит электрохимическое окисление металла практически со 100% выходом по току [91]:



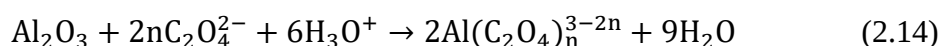
Кислородные анионы образуются на границе раздела оксид/электролит у основания пор за счёт депротонирования молекул воды в присутствии электрического поля:



Образующиеся по реакциям (2.10) и (2.11б) катионы алюминия (Al^{3+}) и анионы кислорода (O^{2-}) мигрируют навстречу друг другу через барьерный слой под действием электрического поля [92,93], что приводит к образованию АОА:



В кислых (или порообразующих) электролитах совместно с формированием АОА одновременно происходит его растворение за счёт гидратации и/или комплексообразования ионов Al^{3+} с молекулами воды и анионами кислот (например, оксалат-анионами):



Скорость реакций (2.13) и (2.14) у основания пор существенно выше, чем у боковых стенок пор из-за поляризации связей Al–O в барьерном слое в присутствии сильного электрического поля и локального нагрева [90]. Скорость роста АОА определяется балансом между процессами образования и растворения оксида у основания пор. Транспорт

реагентов и продуктов реакции через цилиндрические поры осуществляется путём диффузии.

Анодный оксид алюминия является аморфным материалом. Поскольку при анодировании его внешний слой контактирует с электролитом, анионы кислот могут встраиваться в состав оксида. Например, для АОА, полученного в фосфорной кислоте, при помощи просвечивающей электронной микроскопии было показано, что в структуре оксида имеются два слоя: внутренний высокочистый Al_2O_3 и менее плотный внешний слой, который соприкасается с раствором и поэтому загрязняется молекулами воды и примесями из электролита [94]. Данные рентгеноспектрального микроанализа подтвердили, что внутренний оксидный слой не содержит примесей, в то время как атомы фосфора сосредоточены во внешнем оксидном слое (рис. 2.26). Массовая доля примесей в АОА зависит от состава электролита и напряжения анодирования [91].

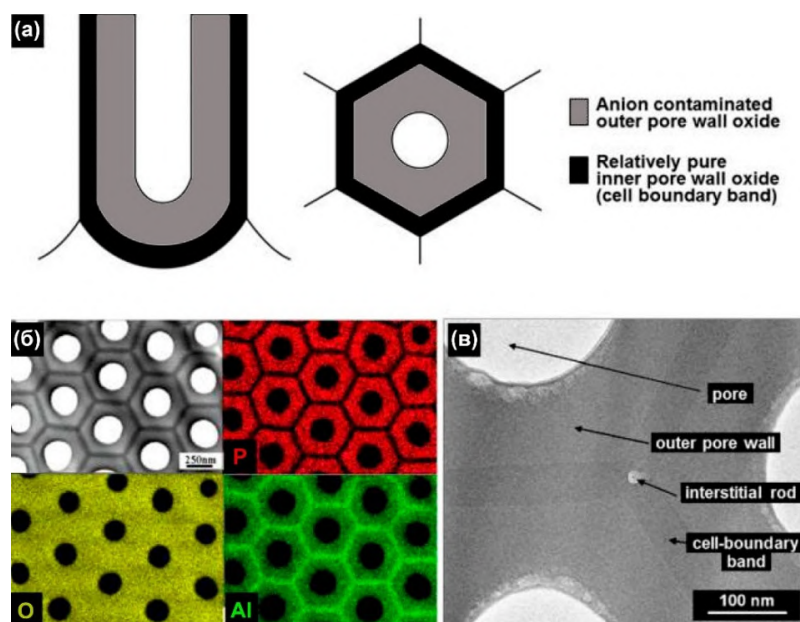


Рис. 2.26. (а) Схемы, иллюстрирующие двойную структуру стенок пор пористого АОА: вид сбоку (слева) и сверху (справа). (б) ПЭМ-изображение плёнки АОА и карты распределения элементов для фосфора (красный цвет), кислорода (жёлтый цвет) и алюминия (зелёный цвет). (в) ПЭМ-изображение, снятое при большем увеличении и демонстрирующее различные участки стенок пор в АОА. Оксидная плёнка была получена в процессе анодирования в 0,8 М H_3PO_4 при 185 В [94].

Приложенная разность потенциалов (напряжение) является основным инструментом управления морфологией АОА и процессом анодирования в целом. Например, толщина барьерного слоя напрямую связана с напряжением анодного окисления (см. рис. 2.27а). Для барьерных оксидных плёнок коэффициент пропорциональности толщины барьерного слоя и напряжения составляет 1,3–1,4 нм/В, а для пористого АОА – 1,15 нм/В [83]. Расстояние между порами также демонстрирует линейную зависимость от напряжения независимо от типа используемого электролита (см. рис. 2.27б). Толщину АОА

можно контролировать, ограничивая плотность заряда, прошедшего в ходе анодирования. Диаметр пор зависит не только от напряжения анодирования, но и от pH электролита и длительности анодирования: чем дольше формируется АОА, тем больше время стенки пор контактируют с кислотой и подвергаются дополнительному химическому растравливанию.

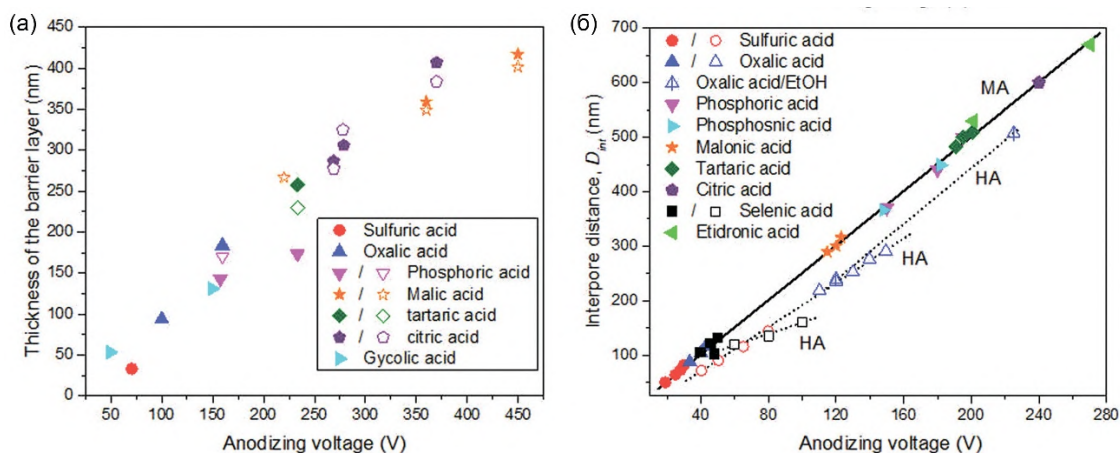


Рис. 2.27. Зависимость (а) толщины барьерного слоя и (б) расстояния между порами от напряжения анодирования [81].

В 1995 году японские учёные совершили прорыв в технологии анодирования алюминия. Они выяснили, что если провести эксперимент в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В в две стадии, то поры образуют гексагонально упорядоченный массив [95]. На первой стадии анодирования, которая обычно непродолжительная, формируют пористый оксид толщиной 5–10 мкм. Затем этот оксидный слой удаляют путём селективного травления. На поверхности алюминия остаются равномерно распределённые углубления, которые служат центрами зарождения пор на втором этапе анодирования, проходящем при тех же условиях. В результате пористая структура изначально растёт упорядоченной. Открытие возможности получения анодного оксида алюминия с высокой долей пор в гексагональном окружении вызвало значительный рост интереса к этому материалу как с теоретической, так и с практической точек зрения. В научном сообществе появилось множество исследований (по большей части эмпирических), направленных на определение условий для создания «идеальной» пористой структуры. Наиболее распространённые из них представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Условия получения АОА с высокоупорядоченной пористой структурой.

Электролит	Напряжение анодирования U , В	Расстояние между порами D_{int} , нм	Диаметр пор D_p , нм	Пористость P , %	Ссылка
0,3 М H_2SO_4	25	66	24	12	[96]
0,3 М $H_2C_2O_4$	40	105	31	8	[97]
0,3 М $H_2C_2O_4$	110–150	220–300	50–60	3–4	[98]
0,1 М H_3PO_4	195	501	158	9	[99]

В работе [99] были сделаны первые попытки теоретически описать условия, необходимые для упорядочения пор в гексагональный массив. Авторы пришли к выводу, что для высокоупорядоченной структуры АОА пористость $P = 2\pi/\sqrt{3}(D_p/D_{int})^2$ должна быть близка к 10%. Это правило получило название «правило 10%-ой пористости». Тем не менее чтобы обеспечить соблюдение этого правила, необходимо подбирать подходящие параметры: концентрацию и рН электролита, которые определяют диаметр пор, а также напряжение анодирования, которое задаёт расстояние между их центрами.

В работе [88] показано, что самоупорядочение структуры АОА происходит при потенциостатическом анодировании на верхней границе интервала напряжений в области кинетического контроля, а также в режиме диффузионного контроля, т. е. когда скорость роста ограничена либо кинетикой растворения анодного оксида на дне пор, либо диффузией продуктов и/или реагентов в электролите в каналах образующейся плёнки (рис. 2.28а). При этом смешанный режим приводит к разупорядочению структуры за счёт постоянного ветвления каналов, вызванного их различной скоростью роста (рис. 2.28б). Упорядочение пор в плоскости плёнки сопровождается образованием доменов – бездефектных областей микронного размера с гексагональным расположением пор. Анодирование в течение длительного времени может увеличить размер доменов [99]. Кроме того, для получения АОА с упорядоченной структурой рекомендуется использовать крупнозернистую алюминиевую фольгу с определённой текстурой [100] или монокристаллы с заданной кристаллографической ориентацией [101].

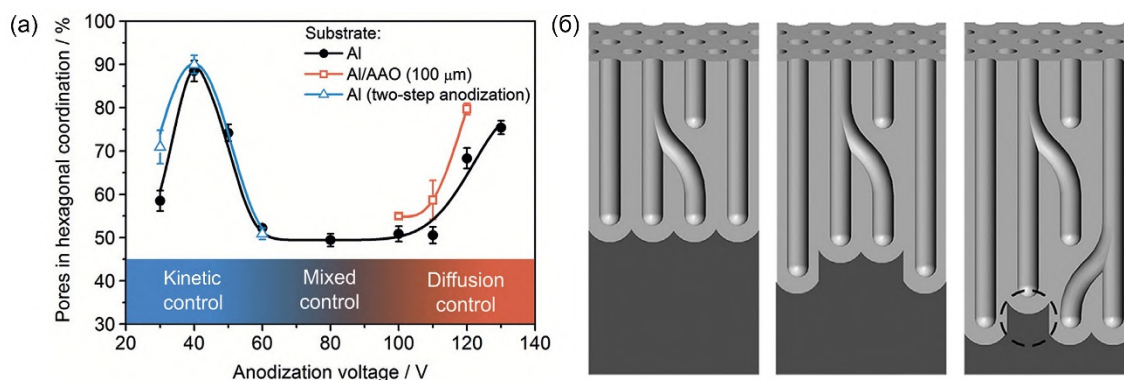


Рис. 2.28. (а) Зависимость доли пор в гексагональном окружении от напряжения анодирования для пористых плёнок АОА, полученных в 0,3 М Н₂С₂О₄ при температуре 1 °С. (б) Схема ветвления пор при смешанном режиме анодирования: прямые и ветвящиеся поры АОА (слева), увеличение скорости роста прямых каналов вследствие замедленного массопереноса в ветвящихся (в центре), ветвление быстрорастущей поры (справа) [88].

2.4.2 Особенности роста металла в условиях пространственных ограничений

Типичная зависимость тока от времени, регистрируемая в процессе темплатного электроосаждения, представлена на рисунке 2.29 [53,102]. По ней можно проследить основные стадии роста нанонитей в каналах АОА. В начальный момент времени приэлектродная концентрация электроактивных частиц равна объёмной, и ступенчатое приложение катодной поляризации приводит к

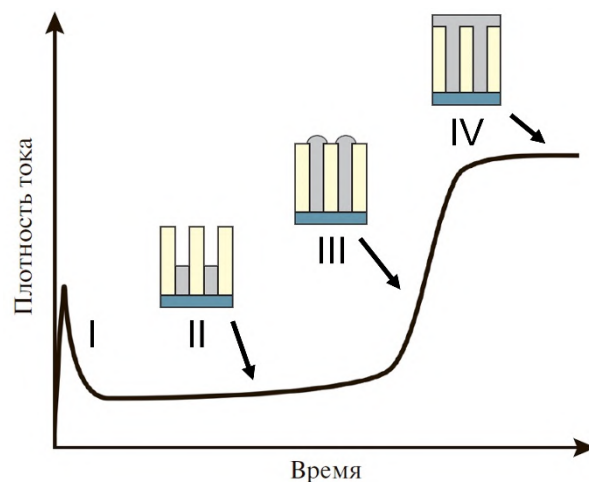


Рис. 2.29. Типичный вид хроноамперограммы при потенциостатическом электроосаждении металла в пористый темплат АОА [53,102].

резкому возрастанию тока. В следующие секунды ток быстро падает, что обусловлено зарядением двойного электрического слоя и обеднением приэлектродной области. Этот участок I описывается уравнением нестационарной диффузии, при этом толщина диффузионного слоя увеличивается во времени. После того как образовались зародыши металлической фазы, следует квазистационарное заполнение каналов темплата металлом — стадия II. Ток на этой стадии практически не изменяется. В случае проведения процесса электроосаждения в смешанном или диффузионном режиме по мере заполнения каналов темплата металлом ток начинает постепенно увеличиваться, поскольку ослабевают диффузионные ограничения. В тот момент, когда первые нанонити достигают верхней поверхности темплата, происходит резкое возрастание тока в связи с увеличением эффективной площади поверхности электрода (стадия III). После этого металл растёт уже не только в каналах, но и на поверхности темплата. В конечном счёте разрастающийся металл на поверхности экранирует рост нанонитей в порах и образует слой объёмной фазы (стадия IV). Следует отметить, что интенсивность роста тока на участке III существенно зависит от условий осаждения. Например, если процесс проводят в режиме, близком к предельному диффузионному току, а внешние гидродинамические условия создают большой по толщине внешний диффузионный слой, то увеличение тока будет незначительное [102].

Большое внимание моделированию процессов темплатного электроосаждения уделяется в работах Давыдова, Волгина и Бограчёва [102–104]. Авторы выделяют несколько зон для описания массопереноса при темплатном электроосаждении (рис. 2.30а). В основной части пор, обозначенной как зона I, происходит одномерный транспорт ионов, аналогичный тому, который наблюдается в диффузионном слое и в объёме раствора

электролита. В промежуточной зоне II происходит существенное изменение характера массопереноса, требующее учёта его трехмерной природы. При этом в объеме темплата (зона I) транспорт веществ определяется исключительно эффективным коэффициентом диффузии, который, строго говоря, может отличаться от коэффициента диффузии в объеме электролита. В переходной зоне II характер переноса усложняется и зависит как от эффективного коэффициента диффузии в каналах темплата, так и от коэффициента диффузии в растворе электролита. Во внешнем диффузионном слое перенос электроактивных ионов осуществляется посредством диффузии, тогда как в объеме электролита доминирующим механизмом транспорта ионов становится миграция (в отсутствие принудительной конвекции) [102].

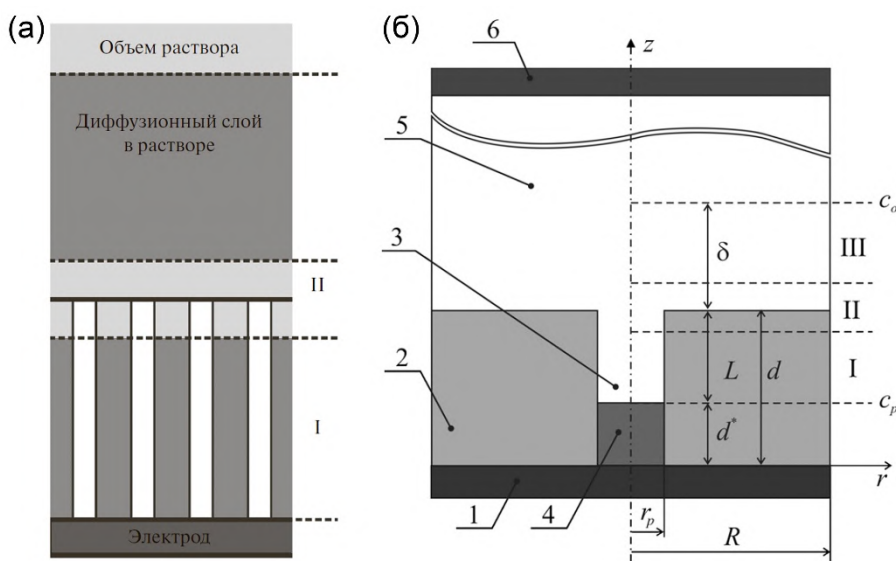


Рис. 2.30. (а) Схематическое изображение зон, прилегающих к электроду, для темплата с цилиндрическими каналами [102]. (б) Схема для расчёта массопереноса в ходе осаждения металла в порах темплата: 1 – токосъёмник; 2 – темплат; 3 – пора; 4 – часть поры, заполненная металлом; 5 – раствор электролита над поверхностью темплата; 6 – вспомогательный электрод. На рисунке обозначены следующие параметры: d – толщина пористого темплата (исходная длина каналов); L – длина незаполненной части пор в текущий момент времени; d^* – длина части пор, заполненной металлом, в текущий момент времени; r_p – радиус поры; R – радиус осесимметричной области, соответствующей единичной поре; δ – толщина внешнего диффузионного слоя, задаваемая внешними гидродинамическими условиями; c_0 и c_p – концентрации электроактивных частиц в объеме раствора и на дне поры соответственно [103].

В работе [103] авторы промоделировали процессы массопереноса и роста нанонитей в порах АОА с учётом кинетики электродной реакции и ограничений диффузии как в порах, так и в диффузионном слое электролита над поверхностью темплата (рис. 2.30б). В модели рассматривали два диффузионных слоя: первый $L = d - d^*(t)$ меняется во времени и равен длине незаполненной части каналов АОА, а второй внешний слой с постоянной толщиной δ определяется внешними гидродинамическими условиями. Для учёта кинетической

составляющей тока осаждения металла в модели вводили дополнительный параметр – кинетическую длину $\delta_k = (nFc_0D/j_0)\exp(\alpha F\eta/RT)$, где n – количество электронов, участвующих в реакции, F – число Фарадея, c_0 – концентрация электроактивных частиц в объёме раствора, D – коэффициент диффузии, j_0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса, η – перенапряжение. δ_k рассматривали как дополнительную длину пор (или дополнительную толщину диффузионного слоя), обусловленную кинетикой переноса заряда, и поэтому описание роста металла в смешанном режиме в итоге сводилось к решению задачи одномерной диффузии. В приближении, что выход по току составляет 100% и все поры заполняются одновременно, были получены формулы, позволяющие рассчитывать зависимости плотности тока от времени, степени заполнения пор от перенапряжения и другие характеристики потенциостатического осаждения нанонитей в смешанном режиме (см. пример на рис. 2.31а). В работе [104] этими же авторами рассмотрен случай неоднородного заполнения каналов АООА металлом. Были получены аналитическое и численное решения для ситуаций, когда длина одной поры отличается от остальных и когда зарождение частиц металла происходит неодновременно. Оказалось, что увеличение отклонения потенциала электрода от равновесного значения приводит к снижению степени заполнения пор. Дополнительно было установлено, что степень заполнения пор уменьшается при возрастании начальной неоднородности длин незаполненных участков пор (рис. 2.31б).

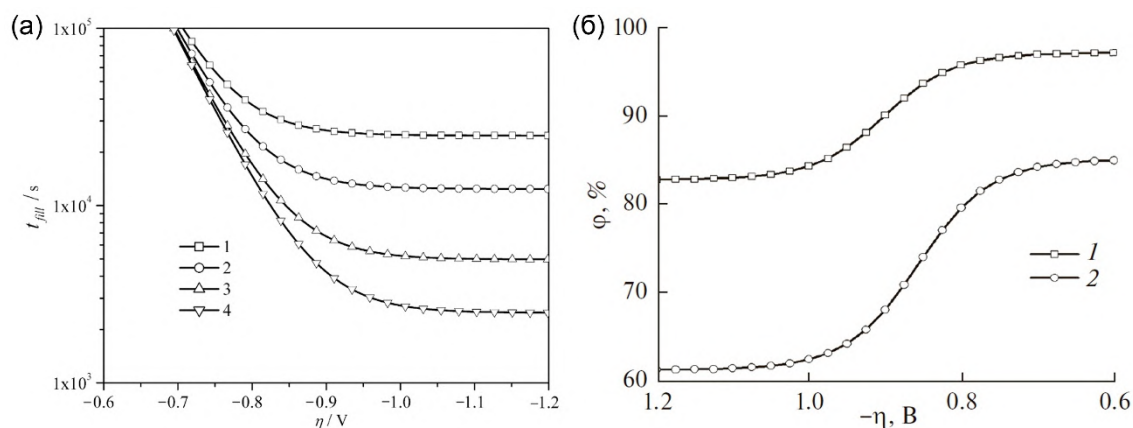


Рис. 2.31. (а) Зависимости времени заполнения пор от перенапряжения при различной концентрации электроактивных ионов в объёме раствора: 0,1 М (1), 0,2 М (2), 0,5 М (3), 1,0 М (4) [103]. (б) Зависимости степени заполнения пор от перенапряжения при различных начальных отклонениях длин пор от среднего значения на 1% (1) и 5% (2) [102].

В научной литературе активно исследуются механизмы формирования металлических фаз с заданной кристаллической структурой в каналах темплатов. В нескольких работах отмечается, что процесс трёхмерного зародышеобразования на начальной стадии темплатного электроосаждения постепенно сменяется двумерным

ростом осадка. Это приводит к тому, что по мере увеличения длины нанонитей происходит модификация их структуры с поликристаллической на монокристаллическую. Например, в работе [105] авторы выявили подобную особенность роста для анизотропных наноструктур сурьмы, полученных с помощью импульсного режима осаждения. На рисунке 2.32 представлено ПЭМ-изображение нанонитей Sb диаметром 40 нм и картины электронных дифракций, снятые с нескольких различных областей. Можно заметить, что дифракция для участка (3),

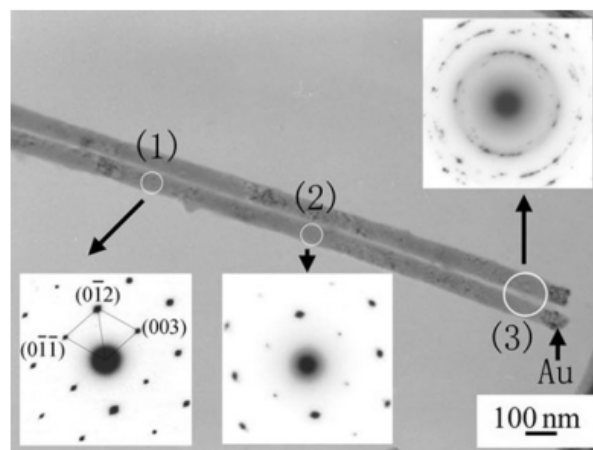


Рис. 2.32. ПЭМ-изображение единичных нанонитей Sb, полученных при помощи темплатного электроосаждения в импульсном режиме; длительность импульсов осаждения и релаксации составляла 600 мкс. На врезках представлены картины электронных дифракций с различных выделенных областей. Более темная область в нижней части нанонитей отмечена стрелкой и соответствует поликристаллической фазе Au электрода [105].

находящегося на конце нанонити вблизи золотого токосъёмника, имеет вид, характерный для поликристалла. В то же время на расстоянии 500 нм и более от Au электрода (участки (1) и (2)) наблюдаются точечные дифракции, соответствующие монокристаллической структуре. Исходя из данных ПЭМ высокого разрешения, авторы отмечают, что «переходная область», в которой меняется структура нанонитей, составляет 100–200 нм в зависимости от длительности импульсов осаждения и релаксации.

На рисунке 2.33 схематически представлены процессы образования зародышей и роста нанонитей в режиме импульсного осаждения. Формирование нанокристаллитов металла инициируется на активных центрах, хаотически распределённых по поверхности золотого токосъёмника вследствие его поликристаллической структуры и шероховатости (рис. 2.33а). В процессе осаждения зародыши, ориентированные в направлении с минимальной поверхностной энергией, демонстрируют ускоренный рост (рис. 2.33б,в). Это приводит к расширению их площади поверхности за счёт последовательного присоединения новых атомов, что обуславливает переход от гетерогенного зарождения к гомогенному процессу роста. После формирования кристаллитов с преимущественной ориентацией дальнейший рост осадка происходит согласно двумерному (2D) механизму (рис. 2.33г). Кинетика процесса, включающая постепенное трёхмерное зарождение и послойный двумерный рост, определяется сложным взаимодействием между деформацией

кристаллической решётки, поверхностной энергией и поверхностной диффузией атомов [105].

Как и в случае электроосаждения на гладких электродах, перенапряжение является определяющим фактором при формировании массивов металлических нанонитей необходимой структуры. Более высокие η , соответствующие высоким пересыщениям, приводят к образованию поликристаллических осадков и напротив, при невысоких η формируются моно- и крупнокристаллические осадки. Например, в работе [50] для потенциостатического электроосаждения

нанонитей золота диаметром 40 нм в поликарбонатные трековые мембраны показано, что использование потенциала осаждения $E_d = -0,75$ В (отн. насыщенного каломельного электрода сравнения (н.к.э.)) приводит к формированию монокристаллических нанонитей с текстурой вдоль направления [111] (рис. 2.34а). Авторы отмечают, что плоскость {111} является наиболее плотно упакованной и, следовательно, энергетически самой выгодной для золота с гранецентрированной кубической решёткой. Ряды атомов, расположенные вдоль другой плоскости с низкой энергией {100}, наблюдаются лишь в небольшом количестве на концах нанонитей. Тем самым при $E_d = -0,75$ В реализуется послойный (2D)

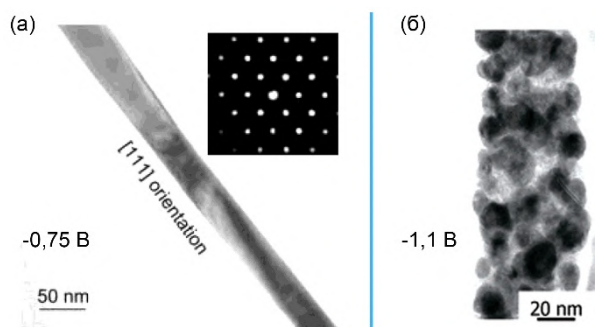


Рис. 2.34. (а) ПЭМ-изображение и электронная дифракция монокристаллической нанонити золота, полученной при осаждении в поликарбонатную трековую мембрану при потенциале $-0,75$ В (отн. н.к.э.). (б) ПЭМ-изображение поликристаллической нанонити золота, осаждённой при потенциале $-1,1$ В (отн. н.к.э.) [50].

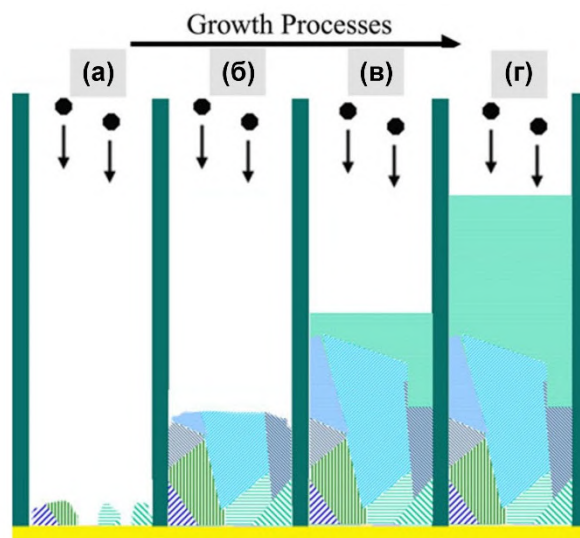


Рис. 2.33. Схематическое изображение процессов зародышеобразования и роста нанонитей в порах темплата: (а) нуклеация на поверхности токосъёмника, (б,в) рост кристаллитов и увеличение их в размерах, (г) послойный рост осадка вдоль некоторого преимущественного направления [105].

рост осадка в порах темплата. Увеличение потенциала осаждения до $-1,1$ В изменяет структуру нанонитей на поликристаллическую: на рисунке 2.34б видно, что нанонить состоит из зёрен размером 12–18 нм. Помимо этого, исследование демонстрирует, что для зарождения нанонитей в течение первых 1–2 минут необходимо прикладывать потенциал E_{imp} , который должен быть более отрицательным, чем потенциал осаждения E_d . Примечательно, что

несмотря на формирование поликристаллических зародышей на начальном этапе, последующий рост при умеренных значениях перенапряжения обеспечивает образование монокристаллической структуры нанонитей. При этом, хотя промежуточный участок между поликристаллической и монокристаллической областями содержит определённое количество дефектов, основная часть нанонитей в массиве демонстрирует высокую степень кристалличности. Таким образом, схематическое изображение процесса роста, представленное на рисунке 2.33, адекватно описывает формирование нанонитей и в случае потенциостатического осаждения.

При темплатном электроосаждении важной задачей является обеспечение одинаковой длины нанонитей в массиве, что необходимо для наиболее полного заполнения каналов темплата осаждаемым материалом. Неоднородность по длине нанонитей и низкая степень заполнения пор обусловлены несколькими основными факторами: (1) дефектность пористой структуры темплата, т. е. наличие тупиковых и двоящихся пор; (2) различное состояние поверхности на дне пор, вызывающее задержку образования зародышей; (3) катодное выделение водорода, блокирующее часть пор; (4) преждевременное прекращение роста нанонитей после того, как отдельные наноструктуры достигают поверхности темплата и экранируют дальнейшее осаждение металла [104,106].

В литературе описаны различные подходы, позволяющие повысить степень заполнения пор в темплатах. Например, в работе [107] отмечается, что необходимо обеспечить три условия: (1) матрица должна обладать высокоупорядоченной структурой с одинаковыми порами; (2) электропроводность электролита должна быть высокой; (3) нужно использовать импульсный режим осаждения и правильно подобрать ток, длительность импульса и время релаксации, чтобы восстановить высокую концентрацию частиц на дне пор после каждого периода. В результате авторам удалось получить монокристаллические нанонити серебра, равномерно заполняющие поры АОА практически на 100%.

Результаты работы [108] показали, что для повышения степени заполнения каналов металлом следует уменьшить концентрацию электролита, снизить перенапряжение, контролировать скорость зародышеобразования для предотвращения формирования избыточного числа центров кристаллизации и обеспечить равномерное распределение концентрации раствора в порах темплата.

В работе [109] отмечают необходимость смачивания пористого темплата водой перед осаждением. Перед закреплением мембраны в электрохимическую ячейку её погружали в деионизированную воду и подвергали ультразвуковой обработке в течение

нескольких минут. Отмечается, что этот этап важен для получения воспроизводимых результатов и обеспечения однородного роста на всей площади рабочей области.

На степень заполнения пористого темплата металлом и однородность фронта роста нанонитей влияет и режим осаждения. В работе [110] на примере электроосаждения меди в пористые плёнки анодного оксида алюминия авторы показали, что наибольшей степени заполнения удаётся достичь при осаждении в режиме, близком к кинетическому (рис. 2.35). Это связано с тем, что даже при использовании

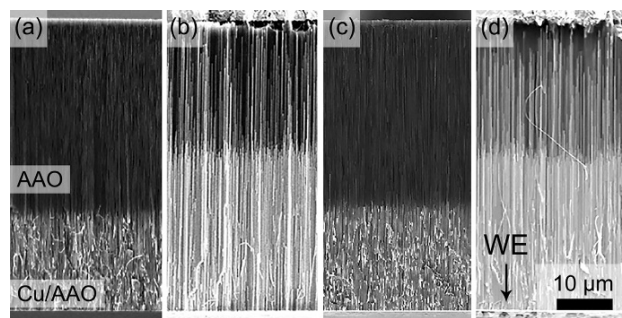


Рис. 2.35. РЭМ-изображения поперечных сколов нанокмпозитов Cu_AOA, полученных при потенциале осаждения $-0,4$ В в диффузионном режиме (фото а и с) и $-0,2$ В в смешанном режиме (фото b и d) [110].

двухстадийной методики анодирования при получении пористых плёнок АОА с высокой долей пор в гексагональном окружении в структуре темплата имеются ветвящиеся и тупиковые поры [111]. Следовательно, если проводить осаждение в диффузионном режиме, то рост нанонитей в прямых и ветвящихся порах будет отличаться из-за разных диффузионных ограничений. Наоборот, при осаждении с кинетическим контролем скорость роста металла не зависит от числа ветвлений.

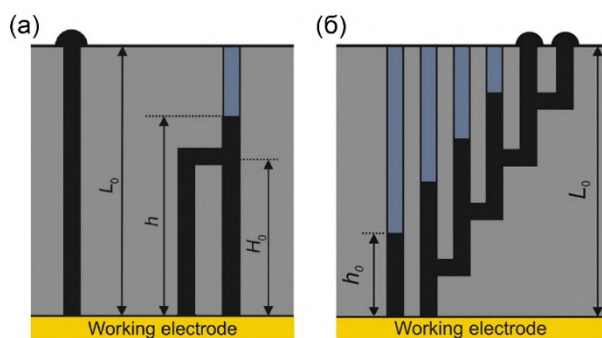


Рис. 2.36. Схематическое изображение поперечного скола темплата АОА в случае напыления токосъёмника на (а) нижнюю и (б) верхнюю поверхность плёнки. В обоих случаях продемонстрированы прямые и ветвящиеся поры, чёрный цвет соответствует осаждённому металлу [110].

АОА нанонити растут быстрее в двоящихся порах (рис. 2.36б). Они выходят на поверхность раньше остальных нитей, что в итоге приводит к меньшему заполнению каналов темплата металлом.

В этой же работе было показано, что из-за ветвления каналов в пористой структуре АОА напыление токосъёмника на разные стороны темплата приводит к разным степеням заполнения. Оказалось, что в том случае, когда токосъёмник был напылён на нижнюю сторону темплата, степень заполнения АОА металлом была выше. Это связано с более быстрым ростом металла в прямых порах (рис. 2.36а). Наоборот, при напылении проводящего слоя на верхнюю сторону

Ещё одной причиной неоднородного роста нанонитей является выделение водорода. Это проявляется особенно часто при осаждении переходных металлов из водных растворов электролитов. Из-за параллельного выделения водорода в ходе роста осадка уменьшается выход металла по току. Формирующиеся пузырьки газа блокируют поры и не позволяют нанонитям расти дальше. Помимо этого, в процессе выделения водорода может происходить подщелачивание катодной области, приводящее к образованию оксидных и гидроксидных фаз. Эффективным способом борьбы с пузырьками водорода на поверхности темплата является интенсивное перемешивание раствора. Оно не только сбивает образующиеся пузырьки за счёт потока жидкости, но и ускоряет массоперенос электроактивных частиц к электроду, значительно уменьшая толщину диффузионного слоя.

Неоднородный рост нанонитей будет негативно сказываться на свойствах исследуемых объектов. В особенности это касается массивов сегментированных нанонитей, содержащих ферромагнитные металлы, в которых процессы перемагничивания чувствительны к разбросу нитей по длинам. Помимо этого, во время извлечения нанонитей из темплата наличие островков металла на его поверхности будет приводить к загрязнению (уменьшению морфологической чистоты) получаемой суспензии, что делает единичные нанонити непригодными для дальнейшего исследования. Таким образом, подбор условий электроосаждения, позволяющих добиться равномерного роста нитевидных наноструктур, является важной материаловедческой задачей.

2.4.3 Нитевидные наноструктуры золота

Большинство электролитов, используемых при темплатном электроосаждении золота, основаны на растворах, широко распространённых в гальванотехнике для получения золотых покрытий, электрических контактов и декоративных изделий. Наиболее стабильными комплексами золота являются цианидный $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($K_{\text{уст}} = 10^{39}$), тиосульфатный $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($K_{\text{уст}} = 10^{28}$) и сульфитный $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ($K_{\text{уст}} = 10^{10}$). Для поддержания pH цианидных электролитов в диапазоне 4,0–5,8 или 6,0–8,0 в раствор к дицианоаурату калия добавляют цитратный или фосфатный буферы соответственно [112].

В работе [113] авторы исследовали зависимость структуры нанонитей золота диаметром 20–100 нм от состава используемого электролита. Исходя из результатов работы, осаждение из сульфитного электролита приводит к поликристаллической структуре нанонитей с небольшим преимущественным направлением роста вдоль оси [111]: на ПЭМ-изображениях видны границы зёрен, а коэффициент текстуры для отражения (111) равен 1,4, в то время как для остальных рефлексов – меньше 1 (рис. 2.37а).

Анализ с помощью сканирующей туннельной микроскопии показал, что размер зерна составляет около 10 нм. В случае использования цианидного электролита формируются монокристаллические нанонити как при гальваностатическом осаждении, так и в импульсном режиме. На ПЭМ-изображениях не видно межзёренных границ, а рост происходит преимущественно вдоль направления [220], при этом коэффициент текстуры равен 2,5 (рис. 2.376).

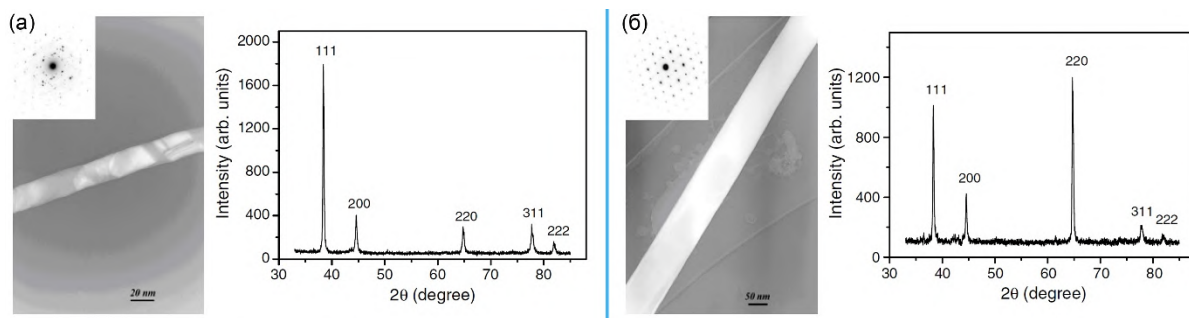


Рис. 2.37. ПЭМ-изображения, картины электронной дифракции и рентгенограммы для (а) поликристаллических нанонитей золота диаметром 20 нм, осаждённых из сульфитного электролита и (б) монокристаллических нанонитей золота диаметром 90 нм, осаждённых из цианидного электролита [113].

Авторы связывают эти особенности микроструктуры с составом электролитов. При осаждении из цианидного электролита при низких перенапряжениях и плотностях тока первой стадией является адсорбция аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})]_{\text{адс}} + \text{CN}^-$. Далее следует перенос электрона $[\text{Au}(\text{CN})]_{\text{адс}} + e^- \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})]_{\text{адс}}^-$ и затем – кристаллизация золота $[\text{Au}(\text{CN})]_{\text{адс}}^- \leftrightarrow \text{Au} + \text{CN}^-$ [112]. В случае сульфитного электролита происходит диссоциация комплекса в растворе и восстановление свободного иона Au^+ с образованием металлического осадка: $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-} \leftrightarrow \text{Au}^+ + 2\text{SO}_3^{2-}$, $\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$. По сравнению с цианидным комплексом золота, $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ имеет более низкую константу устойчивости (10^{10} против 10^{39}), поэтому образующиеся ионы Au^+ могут претерпевать диспропорционирование и приводить к формированию металлических или коллоидных частиц металла в растворе: $3\text{Au}^+ \rightarrow 2\text{Au} + \text{Au}^{3+}$. Они способны адсорбироваться на поверхности нанонитей или встраиваться в их состав, приводя к более мелкозернистой поликристаллической структуре.

Кинетику электроосаждения нанонитей золота из цианидного электролита в пористых поликарбонатных трековых мембранах подробно изучали в работе [114]. Эксперимент проводили при комнатной температуре в трёхэлектродной ячейке с использованием электролита, содержащего $\text{KAu}(\text{CN})_2$ и KH_2PO_4 (pH = 7,5). Было показано, что рост нанонитей золота протекает в условиях диффузионного контроля. Авторы подтвердили, что при низких перенапряжениях ($E_d < -0,74$ В отн. Ag/AgCl) процесс

электровосстановления включает в себя стадию адсорбции с образованием промежуточной частицы $[\text{Au}(\text{CN})]_{\text{адс}}$, в то время как при более отрицательных потенциалах осаждения (отрицательнее $-1,06$ В отн. Ag/AgCl) происходит прямой перенос электрона к аниону $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$: $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$. Процесс зародышеобразования был типичным для мгновенной нуклеации с последующим трёхмерным ростом осадка.

В работе [115] авторы провели исследование особенностей формирования нанонитей золота из коммерческого электролита Экомет 04-3Г, который широко применяется в России для гальванического осаждения на детали приборов, интегральных схем и иных изделий. Раствор золочения представляет собой цитратный буфер ($\text{pH} = 6$), содержащий $0,05$ М $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. За счёт сильного комплексообразования стандартный потенциал восстановления $\text{Au}(\text{I})/\text{Au}$ значительно смещается в область более отрицательных значений: с $1,51$ В (отн. Ag/AgCl) для аквакомплекса до $-0,81$ В (отн. Ag/AgCl) для цианидного комплекса [112]. Исходя из оценок работы [115], равновесный потенциал в растворе электролита Экомет 04-3Г составляет $-0,72$ В (отн. Ag/AgCl). Проведя измерения циклических вольтамперограмм в широком диапазоне потенциалов при различных скоростях перемешивания электролита (см. рис. 2.38а), авторы сделали следующие выводы. При потенциалах положительнее $-0,9$ В плотность тока практически не зависит от скорости перемешивания, свидетельствуя о кинетическом режиме осаждения. При более отрицательных E наблюдается рост плотности тока и значения j кратно увеличиваются при интенсивном перемешивании электролита, что характерно для осаждения с диффузионным контролем. При таких перенапряжениях становится существенным вклад выделения водорода: например, при потенциале $-1,0$ В выход по току составляет $49,3 \pm 0,5\%$. Образование пузырьков газа может блокировать часть пор, уменьшая площадь электрода, доступную для осаждения, что объясняет снижение плотности тока при потенциалах $E < -1,3$ В. Тем не менее в работе отмечается, что потенциал $-1,0$ В можно использовать для достижения относительно высокой скорости роста нанонитей золота при сохранении умеренной скорости образования водорода. К тому же, как было показано выше, при этих условиях осаждение не осложняется формированием промежуточных адсорбирующихся частиц. Судя по РЭМ-изображению поперечного скола нанокompозита, содержащего Au нанонити в темплате АОА, рост нанонитей при $-1,0$ В сопровождается равномерным заполнением каналов темплата металлом (рис. 2.38б).

В разделе 2.4.2 было отмечено, что структура нанонитей может меняться по мере увеличения длины. В работе [115] авторы установили, что при осаждении золота из электролита Экомет 04-3Г кристалличность нанонитей тоже различается в зависимости от расстояния до напылённого токосъёмника. На начальном этапе металл растёт в виде

нанотрубок из-за осаждения материала токоёмника на стенках пор темплата. В нижней части нанокомпозита образуются нанометровые разориентированные частицы. Далее происходит укрупнение зёрен, и на значительном удалении от поверхности темплата размер кристаллитов достигает нескольких сотен нанометров. Таким образом, можно заключить, что цианидный (либо цитратно-цианидный) электролит золочения целесообразно использовать для проведения потенциостатического осаждения золота вблизи нижней границы кинетического режима и формирования нитевидных наноструктур с крупным размером кристаллитов.

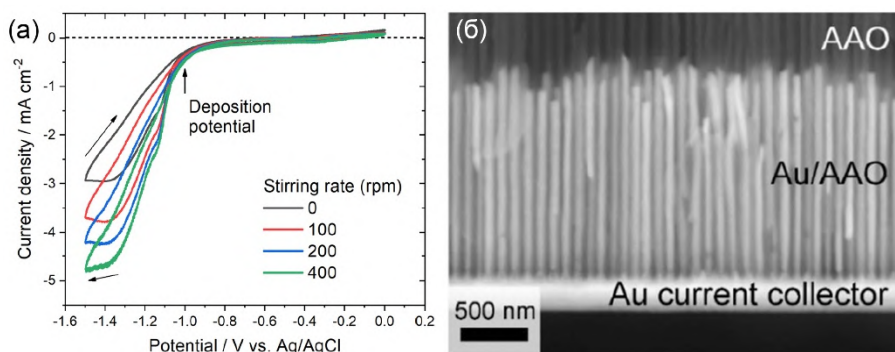


Рис. 2.38. (а) Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на пористом электроде АОА в растворе, содержащем 0,05 М $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в цитратном буфере (рН = 6), при различных скоростях перемешивания электролита. Скорость развёртки составляла 20 мВ/с. (б) РЭМ-изображение поперечного среза массива нанонитей золота в темплате АОА, полученных при потенциале осаждения $-1,0$ В (отн. Ag/AgCl) [115].

В таблице 2.3 собраны данные из ряда публикаций, посвящённых электрохимическому формированию Au в пористых матрицах. Основные сложности при работе с нанонитями золота обусловлены трудностями их извлечения из темплата и получения стабильной, хорошо диспергируемой суспензии из-за высокой пластичности и склонности к агрегации. Частично решить эту проблему помогает стабилизация поверхности металла различными соединениями, такими как меркаптопропансульфонат натрия [33], поливинилпирролидон [116] и цианид натрия [117]. Помимо этого, большое влияние оказывает выбор растворителя, в котором формируется суспензия нанонитей. Например, авторы работы [33] показали, что получить единичные нанонити Au длиной 1 мкм и диаметром 50 нм удаётся после модификации их поверхности тиольными соединениями с сульфонатными группами и

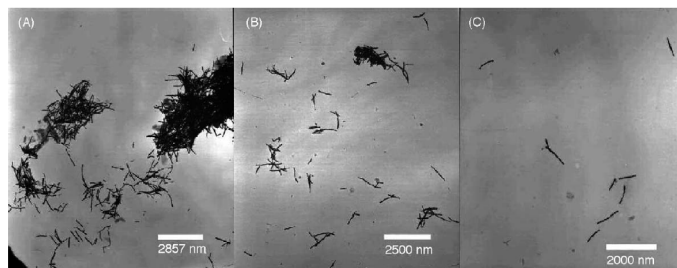


Рис. 2.39. ПЭМ-изображения нанонитей золота, диспергированных в (А) воде, (В) метаноле и (С) изопропанолe [33].

диспергировании в изопропанол, в то время как в случае воды и метанола образуются агрегаты в виде пучков нитей (рис. 2.39).

Следует отметить, что во многих работах перед осаждением нанонитей золота авторы формировали слой меди или серебра, который впоследствии удаляли с помощью растворения в азотной кислоте. Эту стадию проводили для предотвращения сцепления осадка с токосъёмником и возможности беспрепятственного извлечения нанонитей из темплата (см. рис. 2.40а и б для сравнения). Однако действительно длинные наноструктуры золота (с длиной L_{NW} несколько десятков микрометров) удалось сформировать лишь авторам работы [117]. Они отметили, что помимо веществ и растворителей, применяемых для удаления темплата и формирования суспензии наноструктур, степень диспергирования зависит ещё и от фактора геометрической анизотропии, т. е. отношения длины нанонитей к диаметру. В частности, для нанонитей диаметром < 100 нм методика с предосаждённым Cu/Ag слоем и последующим удалением АОА в растворе щёлочи не является достаточной для предотвращения агрегации (рис. 2.40в). Вместо этого авторы предложили добавлять к NaOH цианид натрия при растворении пористой матрицы. Образование прочной связи между золотом и цианид-ионами привело к появлению отрицательного заряда на поверхности наноструктур, и за счёт возникающих электростатических сил удалось разделить нанонити друг от друга (рис. 2.40г). Недостатком цианида натрия является его высокая токсичность, поэтому найти альтернативный, более безопасный способ получения длинных единичных нанонитей золота является важной задачей.

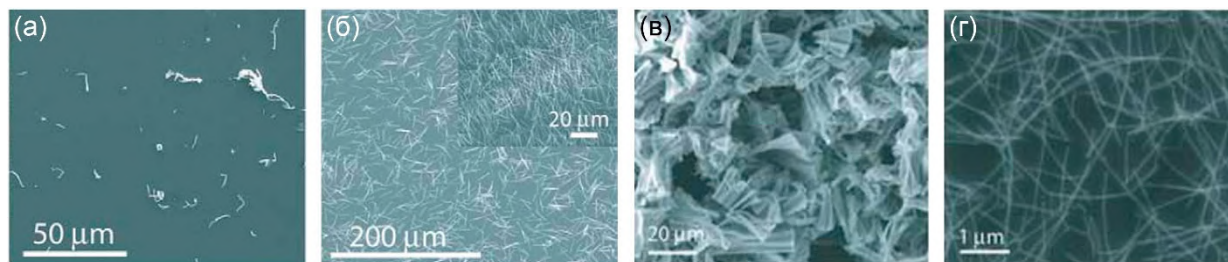


Рис. 2.40. РЭМ-изображения нанонитей Au диаметром 200 нм (а,б) и 40 нм (в,г). На панели (а) нанонити осаждали без использования дополнительного слоя Cu/Ag, матрицу АОА растворяли в 3 М NaOH. На панели (б) перед осаждением нанонитей золота дополнительно предосаждали слой меди, матрицу АОА также растворяли в 3 М NaOH. Панель (в) демонстрирует, что аналогичная технология с предосаждённой медью не решает проблему сильной агрегации нанонитей диаметром 40 нм. (г) Суспензия нанонитей Au диаметром 40 нм с высокой степенью диспергируемости, полученная после добавления 2 М NaCN к 2 М NaOH в процессе удаления АОА [117].

Перспективным вариантом может быть использование поливинилпирролидона (ПВП). Его успешное действие продемонстрировано в работе [116] для получения коллоидных дисперсий коротких наностержней золота ($L_{NW} < 800$ нм). Этот полимер часто применяется в науке и промышленности в качестве стабилизатора поверхности,

модифицирующей добавки, восстановительного агента и диспергирующего вещества [118]. В структуре ПВП содержатся как полярные (амидные группы пирролидонового цикла), так и неполярные (метиленовые и метиновые группы) фрагменты, что делает этот полимер растворимым во многих жидкостях (рис. 2.41). Помимо этого, ПВП является отличным стабилизатором и может предотвращать агрегацию наночастиц при адсорбции на их поверхности за счёт стерических отталкиваний, возникающих при взаимодействии гидрофобных алкильных фрагментов.

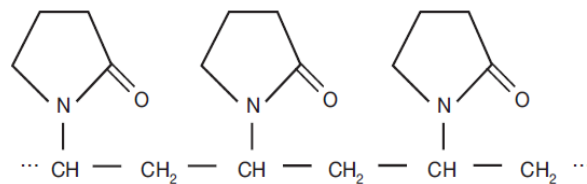


Рис. 2.41. Структура молекулы поливинилпирролидона.

В таблице 2.4 отдельно представлены данные, касающиеся электронно-транспортных свойств наноструктур золота, полученных как в ходе темплатного электроосаждения, так и при помощи других методов синтеза. Как правило, авторы измеряют сопротивление нанонитей при комнатной температуре, изготавливая контактные площадки при помощи электронной литографии [31,119], ФИП [32,119] или используя сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ) [45,120]. Во всех случаях ρ_{298} нанонитей превышает сопротивление объёмного крупнокристаллического золота, равное $2,2 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ [37]. В работе [121] отмечается, что для одномерных наноструктур диаметром менее 100 нм важную роль играют размерные эффекты, и повышенное значение сопротивления обусловлено двумя механизмами рассеяния электронов: (1) вкладом диффузного рассеяния на поверхности нанонитей и (2) вкладом рассеяния электронов на границах зёрен. В зависимости от способа синтеза формируются нанонити золота с различным размером кристаллитов. Например, метод выращивания из раствора с применением затравок позволяет изготавливать монокристаллические одномерные наноструктуры с малым количеством межзёренных границ, которые обладают проводимостью, близкой к объёмной [45]. Способ подведения электродов для измерения транспортных свойств тоже может вносить свой вклад. В работе [119] показано, что высокое контактное сопротивление Au площадок, покрытых платиной, приводит к значению $\rho_{298} = 860 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$, что в 380 раз превышает сопротивление объёмного золота. В случае использования наноманипуляторов с W наконечниками, очищенными от поверхностного оксида при помощи ФИП, величина ρ_{298} уменьшилась до $64 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Таким образом, для получения лучших транспортных характеристик нужно уделять внимание как способу изготовления электродов с малым контактным сопротивлением, так и подбору параметров эксперимента, приводящих к формированию нанонитей с крупнокристаллической структурой.

Таблица 2.3. Характеристики нанонитей золота, сформированных в пористых темплатах при различных условиях электроосаждения.

Темплат и его параметры	Электролит	Условия осаждения	Токосъёмник	Длина и диаметр нанонитей	Структура нанонитей	Извлечение нанонитей	Ссылка
АОА, $D_p = 12\text{--}22$ нм, $h = 1,5$ мкм	0,32 М KAu(CN)_2 , 0,26 М лимонная к-та, 0,65 М KOH , $\text{pH} = 5\text{--}6$	3-эл. ячейка, СЕ: Pt, РЕ: н.к.э., $j = 70$ мА/см ²	10 нм адгезионный подслой Ti, 75 нм слой Pt, дополнительно осаждали слой Cu	$L_{NW} = 40\text{--}730$ нм, $d_{NW} = 12\text{--}22$ нм	Поликрист., преим. направление роста вдоль оси [100]	1,25 М NaOH + 4 г/л ПВП в течение 5–10 мин, диспергировали в воде	[116]
АОА	0,042 М KAu(CN)_2 (Orotemp 24)	$j = 0,55$ мА/см ²	150 нм слой Ag, дополнительно осаждали слой Ag	$L_{NW} = 1$ мкм, $d_{NW} = 50$ нм	–	HCl (11 моль) + $\text{HS(CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ (10 ммоль), диспергировали в воде/метаноле/ i-пропанол	[33]
Трековые поликarbonатные мембраны, $h = 30$ мкм	0,034 М $\text{Na}_3\text{Au(SO}_3)_2$, $\text{pH} = 7\text{--}7,5$	2-эл. ячейка, СЕ: Au или Ti/Pt, $T = 50\text{--}65$ °C, DC ($-0,5 \div -1,0$ В)	Слой Au, дополнительно осаждали слой Cu	$d_{NW} = 20\text{--}100$ нм	Поликрист.	Орг. растворитель	[113]
	0,05 М NH_4AuSO_3 , $\text{pH} = 7,5$				Поликрист., размер зёрен по СТМ ~ 10 нм		
	0,035 М $\text{K[Au(CN)}_2]$, $\text{pH} = 7,3$				Монокрист., преим. направление роста вдоль оси [220]		
АОА, $D_p = 40\text{--}300$ нм	0,14 М KAu(CN)_2 , 0,74 М KH_2PO_4	$E = \text{const}$	200–400 нм слой Ag, дополнительно осаждали слой Ag	$d_{NW} = 40\text{--}250$ нм	Для $d_{NW} = 40$ нм размер зёрен по ПЭМ: ~ 40 нм	3 М NaOH в течение часа, диспергировали в воде	[122]
АОА, $h = 40\text{--}60$ мкм	0,14 М KAu(CN)_2 , 0,74 М KH_2PO_4	3-эл. ячейка, СЕ: Pt, РЕ: Ag/AgCl, $E_d = -1$ В	200–400 нм слой Ag, дополнительно осаждали слой Cu	$L_{NW} = 17$ мкм, $d_{NW} = 200$ нм	–	3 М NaOH в течение часа, диспергировали в воде/толуоле	[117]
				$L_{NW} = 50$ мкм, $d_{NW} = 100$ нм	–	2 М NaOH + 2 М NaCN в течение 5 мин, диспергировали в воде/толуоле	
				$L_{NW} = 30$ мкм, $d_{NW} = 40$ нм	«Хорошо закрист. структура»		
АОА	0,015 М AuCl_4 , 0,48 М H_3BO_3	Импульсный режим: $E_d = 0,4$ В/30 сек и 0 В/0,2 сек. E отн. Ag/AgCl	–	$L_{NW} \sim 10$ мкм, $d_{NW} = 55$ нм	Поликрист., размер зёрен по ПЭМ: от 20 нм до 1 мкм в пределах одной нити	0,2 М NaOH	[119]

АОА, $D_p = 50$ нм, $h = 15$ мкм	–	$j = 1$ мА/см ²	5 нм адгезионный подслой Ti, 100 нм слой Pt	$L_{NW} = 15$ мкм, $d_{NW} = 47 \pm 5$ нм	Размер зёрен по ПЭМ: 30 ± 15 нм	–	[120]
Трековые поликарбонатные мембраны, $h = 6$ мкм	0,021 М KAu(CN) ₂ (Orotemp 24), 2% (масс.) желатин	3-эл. ячейка, СЕ: Pt, РЕ: н.к.э., $T = 40$ °С, $E_d = -0,75$ В (+ нуклеационный импульс)	200 нм слой Au	$L_{NW} \sim 3-5$ мкм, $d_{NW} = 40$ нм	Монокрист., преим. направление роста вдоль оси [111]	Дихлорметан	[50]
Трековые поликарбонатные мембраны, $D_p = 30-130$ нм, $h = 30$ мкм	0,1 М Na ₃ Au(SO ₃) ₂	2-эл. ячейка, СЕ: Pt, $U = 1,5$ В	Слой Au, дополнительно осаждали слой Cu	$L_{NW} \sim 20-30$ мкм, $d_{NW} = 30-130$ нм	Монокрист. для $d_{NW} = 53$ нм	Дихлорметан	[123]

Таблица 2.4. Удельное сопротивление одномерных наноструктур золота, полученных при помощи различных методов синтеза.

Метод получения	Размеры и геометрия сечения, нм	Структура нанонитей	Контакты	ρ нанонити, мкОм·см	Ссылка
Темплатное электроосаждение	 55	Поликрист., размер зёрен от 20 нм до 1 мкм в пределах одной нити	Au/Pt площадки, электронная литография, 2-контактная схема	860 ($T = 298$ К)	[119]
			W, ФИП, 2-контактная схема	64 ($T = 298$ К)	
Темплатное электроосаждение	 70	Монокрист.	W, ФИП, 4-контактная схема	20–75 ($T = 6$ К)	[32]
Темплатное электроосаждение	 50	Размер зёрен 30 ± 15 нм	СЗМ, 2-контактная схема	3–15 ($T = 298$ К)	[120]
Осаждение из газовой фазы	 80–130	Монокрист.	Al площадки, электронная литография, 2-контактная схема	14±8 ($T = 2$ К)	[31]
Электронно-лучевая литография + электроосаждение	 233×20	Поликрист., размер зёрен 10–20 нм	4-контактная схема	20,5 ($T = 300$ К)	[124]
	 166×100			7,8 ($T = 300$ К)	
Выращивание из раствора с применением затравок	 29	Монокрист.	W, СТМ, 4-контактная схема	2,5±0,1 ($T = 298$ К)	[45]

2.4.4 Нитевидные наноструктуры кобальта

Для осаждения кобальта, в основном, применяют сернокислые, хлоридные и сульфаминовокислые электролиты, характеризующиеся выходами по току $> 90\%$ [125,126]. Нанонити кобальта в литературе рассматриваются преимущественно с точки зрения их магнитных свойств в зависимости от кристаллической структуры (ГПУ или ГЦК), кристаллографической ориентации и фактора геометрической анизотропии [127–129]. Контроль над этими параметрами может быть осуществлён путём изменения условий электроосаждения: величины тока/потенциала в импульсном режиме [130,131], плотности тока в гальваностатическом режиме [74] или приложенного потенциала в потенциостатическом режиме [132–134], а также pH [134–137] и температуры [132,138,139] электролита. Диаметр нанонитей [140,141] и их пространственное расположение [142] тоже оказывают влияние на процессы перемагничивания массива Co наноструктур. Некоторые характеристики наноструктур кобальта, кристаллизующихся в гексагональной сингонии, представлены в таблице 2.5 для различных условий проведения темплатного синтеза.

Таблица 2.5. Характеристики нанонитей кобальта, сформированных в пористых темплатах АОО при различных условиях электроосаждения.

Электролит	Условия осаждения	Длина и диаметр нанонитей	Преимущественное направление роста	Ссылка
0,178 М CoSO_4 , 0,5 М H_3BO_3 , pH = 3	$j = 2,6 \text{ мА/см}^2$	$d_{\text{NW}} = 55 \text{ нм}$	$[10\bar{1}0]$	[74]
	$j = 5,2 \text{ мА/см}^2$		$[10\bar{1}0] + \text{слабый пик } [11\bar{2}0]$	
	$j = 7,8 \text{ мА/см}^2$		$[11\bar{2}0]$	
1 М $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, pH = 6,2	3-эл. ячейка, СЕ: Ti/Co, РЕ: н.к.э., $T = 30^\circ\text{C}$, $E_d = -1,1 \text{ В}$, 300 об/мин.	$L_{\text{NW}} = 13,6 \text{ мкм}$, $d_{\text{NW}} = 27 \text{ нм}$	$[10\bar{1}0] + \text{преобл. } [0001]$	[140]
		$L_{\text{NW}} = 14,4 \text{ мкм}$, $d_{\text{NW}} = 50 \text{ нм}$	$[0001]$	
		$L_{\text{NW}} = 9,3 \text{ мкм}$, $d_{\text{NW}} = 250 \text{ нм}$	Преобл. $[10\bar{1}0] + [0001]$	
0,43 М CoSO_4 , 0,73 М H_3BO_3 , pH = 2–3	3-эл. ячейка, СЕ: графит, РЕ: Ag/AgCl	$L_{\text{NW}} = 18 \text{ мкм}$, $d_{\text{NW}} = 35 \text{ нм}$	$[0002]$	[141]
		$L_{\text{NW}} = 18 \text{ мкм}$, $d_{\text{NW}} = 45 \text{ нм}$	Преобл. $[0002] + \text{слабый пик } [10\bar{1}0]$	
		$L_{\text{NW}} = 18 \text{ мкм}$, $d_{\text{NW}} = 60 \text{ нм}$	Преобл. $[0002] + [10\bar{1}0] + [11\bar{2}0]$	
0,55 М CoSO_4 , 0,8 М H_3BO_3 , pH = 5,8	$E_d = -1 \text{ В}$ (отн. Ag/AgCl)	$L_{\text{NW}} = 0,24\text{--}5,75 \text{ мкм}$, $d_{\text{NW}} = 90\text{--}100 \text{ нм}$	Поликрист., размер зёрен по ПЭМ: 200–300 нм, прием. направление роста вдоль оси $[0001]$	[129]
1,3 М CoSO_4 , 0,65 М H_3BO_3 , pH = 1,0	3-эл. ячейка, СЕ: Pt, РЕ: Ag/AgCl, $E_d = -1,45 \text{ В}$	$d_{\text{NW}} = 40 \text{ и } 80 \text{ нм}$	Монокрист., прием. направление роста вдоль оси $[0001]$	[34]

Во многих работах, посвящённых гальваностатическому осаждению кобальта, авторы указывают только геометрическую площадь электрода, при этом не учитывая возможность роста металла не в каждой поре. Это затрудняет сравнение результатов между собой и препятствует установлению количественной корреляции между кристаллографической ориентацией нанонитей и условиями осаждения. В случае использования потенциостатического режима данные различных публикаций варьируются между собой даже при схожих исходных параметрах эксперимента. Например, рассмотрим описанные результаты для нанонитей кобальта диаметром 50–100 нм, осаждённых из сульфатного электролита с $\text{pH} = 3\text{--}4$ в трёхэлектродной ячейке при потенциале рабочего электрода $-1,0$ или $-1,1$ В и комнатной температуре. В работе [136] авторы отмечают формирование ГПУ фазы Co с преимущественным направлением роста вдоль $[10\bar{1}0]$ (см. рис. 2.42а для $\text{pH} = 3,5$). В другой работе [134] преимущественным направлением роста нанонитей является $[20\bar{2}1]$ (рис. 2.42б). Судя по данным работы [139], для нанонитей Co характерна поликристаллическая ГПУ структура, где отражения $(10\bar{1}0)$, (0002) , $(10\bar{1}1)$, и $(11\bar{2}0)$ имеют почти равную интенсивность (рис. 2.42в). Кас и соавторы демонстрируют, что катодный потенциал не оказывает существенного влияния на структуру нанонитей кобальта [132], тогда как в работе [133] сообщается об изменении предпочтительной ориентации ГПУ фазы с $[0002]$ на $[11\bar{2}0]$ с увеличением приложенного напряжения. Такие разные результаты свидетельствуют о неполном контроле условий электроосаждения. В частности, в работах может быть не учтён вклад падения потенциала в растворе электролита, поэтому процессы роста нанонитей кобальта, зависящие от реального перенапряжения, остаются недостаточно изученными.

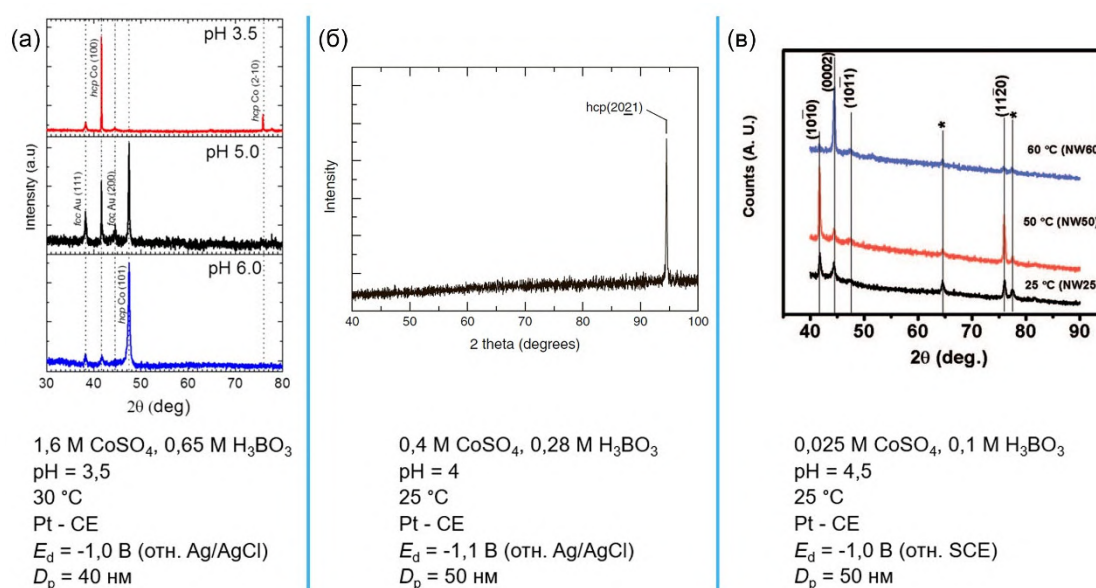


Рис. 2.42. Зависимость преимущественного направления роста нанонитей кобальта от условий темплатного электроосаждения. Приведены данные из работ [134,136,139].

В работе [74] было обнаружено, что направление роста нанонитей кобальта зависит от плотности тока (рис. 2.43). Авторы наблюдали существование текстуры нитей вдоль направления $[10\bar{1}0]$ при низких плотностях тока ($2,6 \text{ мА/см}^2$) и связывали его с ростом граней по принципу наименьшей энергии. При переходе к более высоким плотностям тока ($7,8 \text{ мА/см}^2$) значительным становится процесс выделения водорода, и в результате адсорбции газа на поверхности электрода стабилизируется грань $(11\bar{2}0)$,

что приводит к изменению преимущественного направления роста нанонитей на $[11\bar{2}0]$.

В статье [129] авторам удалось установить кристаллическую структуру отдельной единичной нанонити кобальта с помощью электронной голографии в ПЭМ и дифракции обратно рассеянных электронов. Сочетание этих методов позволило определить, что нанонить имеет поликристаллическую структуру и состоит из отдельных зёрен, ориентированных в различных направлениях. При этом большую часть нити составляют зёрна размером $200\text{--}300 \text{ нм}$, лежащие вдоль направления $[0001]$ перпендикулярно длинной оси нанонити.

В работе [34], в которой наблюдали эффект близости на единичной нанонити кобальта длиной 600 нм , наноструктуры были получены методом темплатного электроосаждения из электролита, содержащего $1,3 \text{ М CoSO}_4$ и $0,65 \text{ М H}_3\text{BO}_3$, при потенциале $-1,45 \text{ В}$ (отн. Ag/AgCl). Авторам удалось сформировать монокристаллические нанонити с преимущественным направлением роста вдоль оси $[0001]$, обладающие уникальными электрофизическими свойствами. Следовательно, подобранные условия осаждения кобальта перспективны для получения тонкой ферромагнитной прослойки в сегментированных нанонитях. Тем не менее следует обратить внимание на несколько моментов. Во-первых, авторы использовали достаточно концентрированный раствор электролита, следовательно, осаждение металла должно было протекать при высоких плотностях тока. При этом в работе не приводятся данные, касающиеся геометрии электрохимической ячейки и использования капилляра Луггина для уменьшения омического падения потенциала в растворе. В связи с этим реальное значение потенциала рабочего электрода остаётся неизвестным. Второе наблюдение касается потенциала

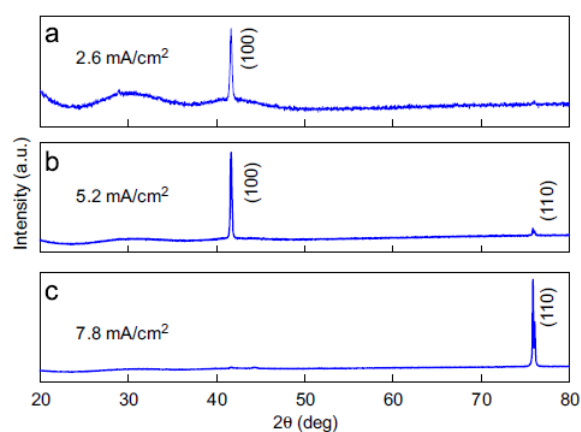


Рис. 2.43. Зависимость преимущественного направления роста нанонитей кобальта от плотности тока. Осаждение проводили при комнатной температуре из электролита, содержащего $0,178 \text{ М CoSO}_4$ и $0,5 \text{ М H}_3\text{BO}_3$ [74].

осаждения: используемое значение $E_d = -1,45$ В находится далеко за пределами начала интенсивного выделения водорода, которое, как было сказано ранее, негативно влияет на однородность роста нанонитей в пористой матрице. Таким образом, перспективы использования электролита указанного состава имеются, однако требуется провести ряд дополнительных исследований, которые позволят детально разобраться в электрохимических особенностях данной системы.

2.4.5 Сегментированные нанонити

Одним из главных преимуществ метода темплатного электроосаждения является возможность формирования сегментированных одномерных наноструктур, состоящих из нескольких металлов. Такие нанонити представляют фундаментальный и практический интерес, поскольку обладают большим набором функциональных свойств. В настоящее время особенно выделяют наноструктуры, содержащие сегменты различных ферромагнитных металлов (Fe, Co, Ni), поскольку они могут использоваться в материалах для магнитных устройств в области хранения информации и спинтроники [36,143]. Контролируя геометрические параметры темплата и подбирая условия электроосаждения, можно регулировать форму, длину и кристаллическую структуру сегментов, добиваясь формирования ферромагнитных слоёв толщиной 10–30 нм [36,143–145] и даже менее 10 нм [146], что особенно важно для возникновения эффекта близости.

Существует два основных подхода для получения сегментированных нанонитей. Они схематично изображены на рисунке 2.44. В первом однованновом методе используется раствор электролита, содержащий одновременно ионы всех необходимых металлов. За счёт последовательного переключения потенциала осаждения с одного на другой формируется сегментированная структура нанонити. При этом потенциалы осаждения металлов должны сильно различаться. Более благородный металл (А) будет осаждаться при потенциале E_A , в то время как металл (В) – при E_B , причём $E_B < E_A$. Для того чтобы во время осаждения металла В минимизировать неизбежный вклад от соосаждения металла А, концентрацию более благородного металла делают очень низкой по сравнению с концентрацией ионов металла В. Обычно удаётся подобрать состав электролита таким образом, чтобы содержание примесных металлов в сегментах не превышало 15%. Например, в работах [147], [145], [148] и [144] количество примесей меди в ферромагнитных сегментах Ni, Fe, NiCo и Co составляло 10, 10, 12 и 15% соответственно.

Второй подход предполагает формирование сегментов из разных растворов электролитов, а оптимальные условия осаждения подбираются для каждого металла отдельно. Этот способ позволяет избежать загрязнения сегментов примесными атомами.

Однако двухванновым методом изготавливают нанонити, состоящие из небольшого числа слоёв (обычно не более десяти) [149–152], поскольку требуется постоянная смена электролитов и тщательная промывка электрохимической ячейки, что в случае большого количества периодов является трудоёмкой и времязатратной задачей.

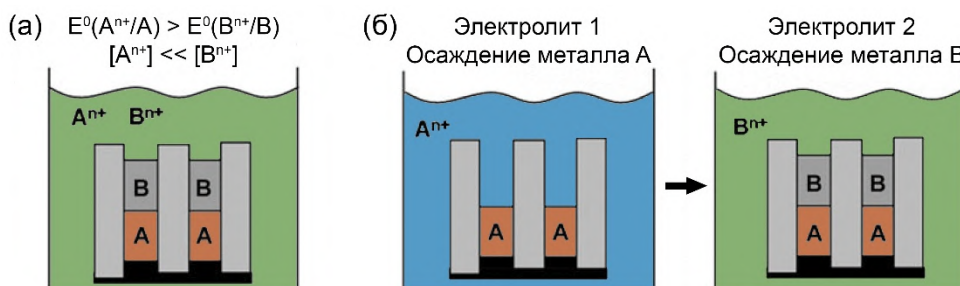


Рис. 2.44. Схематическое изображение подходов для изготовления сегментированных нанонитей (а) из смешанного электролита – однованновый метод, (б) чередованием электролитов – двухванновый метод [153].

Для эффективного использования многослойных одномерных наноструктур в гибридных устройствах важно уделять внимание качеству границы раздела между сегментами, так как это может существенно влиять на электронный транспорт. Например, в работе [154] авторы исследовали нанонити, которые состояли из трёх сегментов Au (0,5 мкм)/Co (5 мкм)/Au (0,5 мкм). Осаждение золота проводили из электролита, содержащего 8 г/л KAu(CN)_2 , 90 г/л цитрата калия и 90 г/л лимонной кислоты, при постоянной плотности тока 2 мА/см^2 и температуре 35°C . Условия кристаллизации кобальта из раствора состава 120 г/л $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 45 г/л H_3BO_3 подбирали таким образом, чтобы изучить морфологию образующейся границы между соседними сегментами. Результаты показали, что при осаждении Co в гальваностатическом режиме из электролита с $\text{pH} = 5$ граница между золотом и кобальтом имеет дефектный характер и содержит поры (см. рис. 2.45а для $j = 60 \text{ мА/см}^2$) или трещины (см. рис. 2.45б для $j = 5 \text{ мА/см}^2$). При этих условиях кобальт кристаллизуется в гексагональной сингонии, а золото – в кубической, т. е. кристаллические решётки соседних металлов отличаются по симметрии, что и объясняет особенности неровного интерфейса между ними. Уменьшение pH электролита кобальтирования до 1,9, а также осаждение в импульсном режиме при высоких плотностях тока ($j = 600 \text{ мА/см}^2$) позволяет формировать поликристаллическую ГЦК фазу кобальта и способствует появлению ровной поверхности раздела между ферромагнитным сегментом и следующим за ним слоем Au (рис. 2.45в,г).

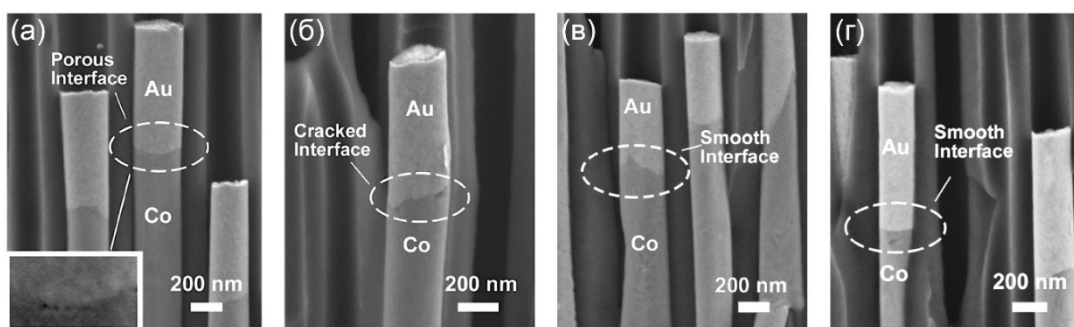


Рис. 2.45. РЭМ-изображения границы раздела Co/Au в сегментированных нанонитях Au/Co/Au. (а) Сегмент кобальта осаждали из электролита с pH = 5 при плотности тока 60 мА/см², поверхность между металлами содержит поры. (б) Сегмент кобальта осаждали из электролита с pH = 5 при плотности тока 5 мА/см², поверхность между металлами содержит трещины. (в) Сегмент кобальта осаждали из электролита с pH = 1,9 при плотности тока 5 мА/см², поверхность между металлами ровная. (г) Сегмент кобальта осаждали из электролита с pH = 5 при плотности тока 600 мА/см² в импульсном режиме, поверхность между металлами ровная [154].

Никель является более подходящим ферромагнетиком для контакта с золотом, поскольку оба этих металла кристаллизуются в кубической сингонии. В работе [150] описан темплатный синтез нанонитей Au/Ni/Au/Ni/Au, состоящих из пяти сегментов. Осаждение золота проводили из коммерческого электролита золочения, для никеля использовали сульфатный электролит. Потенциалы осаждения для обоих металлов составляли –0,95 В (отн. Ag/AgCl). Длина крайних золотых сегментов равнялась 1 мкм, среднего – 180 нм, никелевые сегменты имели одинаковую длину 230 нм. После удаления темплата АОА в 3 М растворе щёлочи авторам удалось извлечь единичные Au/Ni/Au/Ni/Au нанонити диаметром ~ 100 нм (рис. 2.46а). Видимых разрывов в местах соприкосновения металлов не наблюдалось, однако вариация диаметра нанонитей в области границ раздела хорошо заметна. К тому же, судя по ПЭМ-изображениям, подобранные условия осаждения не позволяют сформировать сегменты никеля с крупным размером кристаллитов (см. рис. 2.46б,в для сравнения морфологии сегментов Au и Ni). Следовательно, выбор электролитов и параметров эксперимента должен быть ещё более тщательным.

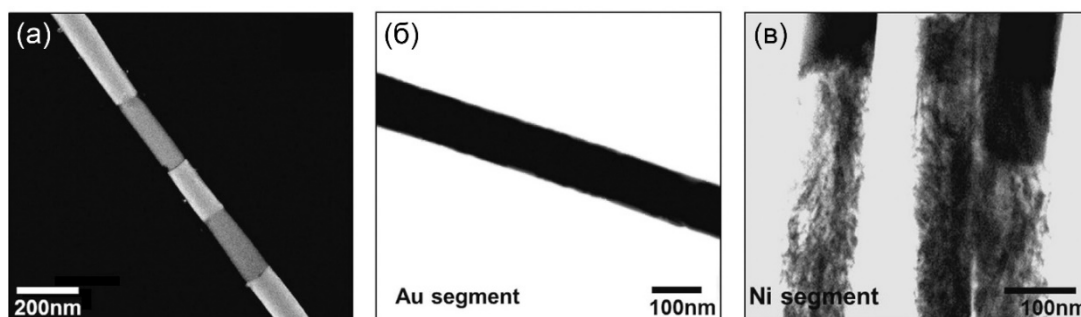


Рис. 2.46. (а) РЭМ-изображение сегментированной нанонити Au/Ni/Au/Ni/Au. (б) ПЭМ-изображение сегмента золота, демонстрирующее его однородную микроструктуру. (в) ПЭМ-изображение сегмента никеля, демонстрирующее его мелкозернистую структуру [150].

Для детального исследования структуры сегментированных нанонитей применяют комплекс микроскопических, спектроскопических и дифракционных методов анализа. Например, в работе [155] авторы получили наноструктуры Ag/Ni/Ag путём последовательного осаждения серебра и никеля в темплаты АОО из разных растворов электролитов (рис. 2.47а). Согласно данным элементного картирования (рис. 2.47б) и энергодисперсионной спектроскопии (рис. 2.47в), соседние сегменты металлов не смешиваются друг с другом, а их длина составляет 220 ± 8 нм (Ag) и 68 ± 7 нм (Ni). Сигналы элементов периодически изменяются вдоль длинной оси нанонити: там, где интенсивность сигнала одного металла максимальна, сигнал от другого близок к нулевому значению. ПЭМ-изображение границы раздела Ag/Ni и картина электронной дифракции с выделенной области представлены на рисунках 2.47г,д. Данные демонстрируют два набора точечных рефлексов, которые соответствуют кристаллическим ГЦК фазам серебра и никеля, растущим вдоль одного направления [111]. Атомные плоскости Ag(111) и Ni(111), различимые на ПЭМ-изображении высокого разрешения (рис. 2.47е), также указывают на образование сегментов с одинаковой ориентацией кристаллитов.

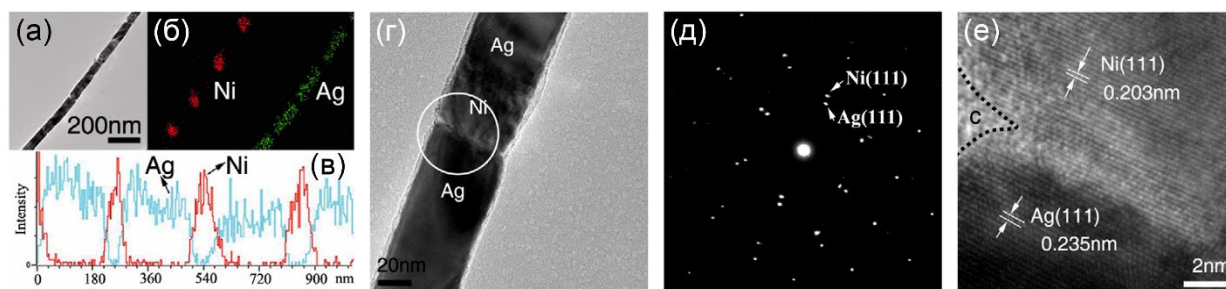


Рис. 2.47. (а) ПЭМ-изображение единичной сегментированной нанонити Ag/Ni/Ag/ и (б) соответствующие ему карты распределения серебра и никеля. (в) Профиль элементного картирования вдоль длинной оси нанонити. (г) ПЭМ-изображение границы раздела Ag/Ni. (д) Картина электронной дифракции для интерфейса Ag/Ni с области, выделенной кругом на панели (г). (е) ПЭМ-изображение высокого разрешения границы раздела Ag/Ni [155].

2.5 Постановка задач исследования

Анализ существующих публикаций демонстрирует, что разработка SNS- и SFS-джозефсоновских переходов на основе металлических нитевидных наноструктур представляет собой перспективное направление для создания компактных устройств сверхпроводниковой микроэлектроники. Ограниченное число исследований в данной области обусловлено существенными технологическими трудностями при изготовлении миниатюрных гибридных систем с «прозрачными» интерфейсами. Вследствие этого остаётся ряд нерешённых вопросов, связанных с исследованием функциональных характеристик систем, содержащих нанонити, в зависимости от состава входящих в них сегментов и микроструктурных особенностей.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза нанонитей является темплатное электроосаждение в пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА). При реализации данного подхода необходимо учитывать особенности роста металла в условиях пространственных ограничений. Для равномерного заполнения пор темплата рекомендуется использовать АОА с токосъёмником, нанесённым на нижнюю поверхность. При работе с электролитами с низкой электропроводностью и протекании высоких плотностей тока важно учитывать омическое падение потенциала в растворе, применяя iR -компенсацию. Это будет обеспечивать более корректную корреляцию между микроструктурой осадка и условиями электроосаждения. Формирование нанонитей с крупнокристаллической структурой возможно при небольших перенапряжениях во время потенциостатического осаждения в режиме близком к кинетическому.

При изготовлении SNS-переходов, включающих слабую связь из участка единичной нанонити, подходящим металлом является золото ввиду его химической инертности и высокой электропроводности. Для предотвращения агрегации наноструктур и повышения их дисперсности целесообразно использовать специальные добавки при формировании суспензии нанонитей. Обнаружение индуцированной сверхпроводимости на субмикронном участке кобальтовой нанонити обуславливает необходимость дальнейшего исследования данной системы, в частности, изучения особенностей электроосаждения кобальта из концентрированных растворов электролита. Возникновению эффекта близости в SFS-переходах может способствовать изготовление гибридных систем на основе сегментированных нанонитей Au/Ni/Au с тонкой ферромагнитной прослойкой. Использование двухваннового метода осаждения в этом случае является более предпочтительным, поскольку он минимизирует загрязнение между соседними сегментами металлов. При создании сверхпроводящих электродов для всех систем следует избегать технологий, не обеспечивающих должный уровень локальности напыляемого вещества, например, осаждения с помощью ФИП. В связи с требованием получить малую длину F-сегмента нечёткая граница S-контакта может привести к шунтированию системы и искажению измеряемых параметров слабой связи.

Таким образом, в ходе разработки методики получения единичных металлических нанонитей, содержащих ферромагнитные материалы, и их применения в качестве слабой связи в гибридных системах с планарными сверхпроводящими контактами необходимо уделить внимание решению следующих задач:

1. Изучение особенностей электроосаждения металлов (Au, Co, Ni) в пористых темплатах на основе анодного оксида алюминия с заданными геометрическими параметрами.

2. Получение и аттестация монометаллических нанонитей, а также сегментированных нанонитей с малой толщиной ферромагнитной прослойки.
3. Подбор способов извлечения металлических наноструктур из темплатов для формирования стабильной суспензии единичных нанонитей.
4. Установление взаимосвязи между условиями синтеза и морфологией, составом, особенностями микроструктуры металлических нанонитей при помощи микроскопических, физико-химических и аналитических методов исследования.
5. Изучение электронно-транспортных свойств гибридных систем Nb/нанонить/Nb при различных температурах и магнитных полях в зависимости от состава, морфологии и микроструктуры нанонитей.

3 Экспериментальная часть

3.1 Реактивы и материалы

Для получения пористых плёнок АОА использовали следующие материалы и реактивы: высокочистый Al (фольга толщиной 100 мкм, 99,99%, ГОСТ 25905-83), CrO₃ (ч, Химмед), Н₃РO₄ (осч, Химмед), Н₂SO₄ (хч, Химмед), Н₂C₂O₄ (хч, Химмед), СН₃ОН (хч, Химмед), Br₂ (99%, Sigma-Aldrich), KCl (хч, Химмед).

При изготовлении гладких электродов и проводящих покрытий применяли монокристаллические пластины Si(100) (Wacker-Chemitronic GMBH, Германия), Au (мишень для магнетронного распыления), серебряную пасту (SPI Supplies, США).

Формирование нитевидных наноструктур проводили с использованием следующих реактивов: коммерческого цитратно-цианидного электролита золочения 04-3Г (Экомет), CoSO₄·7H₂O (ч, Химмед), Н₃BO₃ (хч, Химмед), NiCl₂·6H₂O (хч, Химмед), NiSO₄·7H₂O (ч, Химмед), NaOH (хч, Химмед), поливинилпирролидона (средневесовая молекулярная масса 360000 г/моль, Sigma-Aldrich), изопропанола (осч, Химмед).

Все растворы готовили с использованием деионизированной воды (18 МОм·см).

Для промывания и очистки исходных материалов и полученных образцов использовали: ацетон (CH₃)₂CO (осч, Химмед), этиловый спирт C₂H₅OH (96%), деионизированную воду.

3.2 Получение пористых плёнок АОА

Перед анодированием алюминиевую фольгу площадью 11×11 см² подвергали электрохимической полировке при 80 °С в растворе, содержащем 13 М Н₃РO₄ и 1,85 М CrO₃. Процесс проводили в импульсном режиме с использованием модульного источника постоянного тока Пульсар Смарт ($U = 0 \div 30$ В, $I = 0 \div 225$ А). Подавали 40 импульсов анодной поляризации длительностью 3 с при плотности тока 0,4 А/см², интервал между импульсами составлял 40 с.

Для анодного окисления отполированного алюминия в двухэлектродной конфигурации использовали электрохимическую ванну объёмом 5 л с постоянным перемешиванием электролита со скоростью 600 об/мин. Алюминий, выступающий в качестве анода, закрепляли в нижней части ванны при помощи медной пластины и прижимного винта. Область анодирования площадью ~ 88 см² ограничивали резиновым кольцом. Противоелектродом служило кольцо из титана. Температуру электролита поддерживали постоянной на уровне 0 °С с помощью термостата Huber Unistat Tango. С целью получения оксидных плёнок с упорядоченным расположением пор и их узким

распределением по размерам в работе применяли двухстадийную методику анодирования в 0,3 М растворе H_2SO_4 при напряжении 25 В или 0,3 М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40 В. Требуемое напряжение прикладывали к ячейке при помощи источника постоянного тока 2280S-60-3 (Keithley).

На обеих стадиях толщину оксидного слоя контролировали кулонометрически, используя эмпирическое соотношение $h = kQ/S$, где h (мкм) – толщина оксида, Q (Кл) – заряд, прошедший в ходе анодирования, S (см^2) – площадь области анодирования, k ($\text{мкм}\cdot\text{см}^2/\text{Кл}$) – коэффициент, который для используемых условий анодирования составляет $\sim 0,5$. На первой стадии анодирования формировали жертвенный слой АОА толщиной 30 мкм. После растворения этого слоя в смеси 0,2 М CrO_3 и 0,5 М H_3PO_4 при 70 °С в течение 20 минут проводили вторую стадию анодирования при тех же условиях, но с итоговой толщиной оксида 35 мкм. Далее плёнки разрезали на квадраты размером $3,5\times 3,5\text{ см}^2$ при помощи лазерного гравёра МиниМаркер2. Непрореагировавший алюминий, оставшийся на нижней стороне АОА, селективно растворяли в 4 М растворе брома в метаноле.

Для получения темплатов со сквозными порами барьерный оксидный слой удаляли химически при комнатной температуре, используя методику контролируемого травления, описанную в работе [156]. Оксидную плёнку закрепляли в двухсекционной ячейке, схема которой представлена на рисунке 3.1. Со стороны

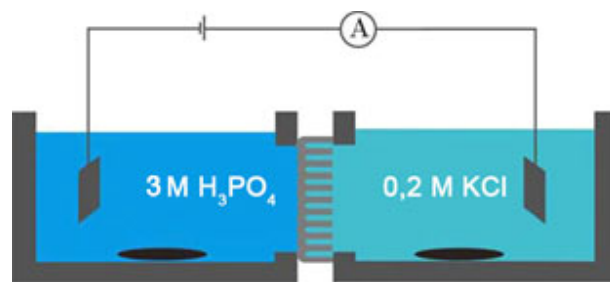


Рис. 3.1. Схематическое изображение ячейки для контролируемого травления барьерного слоя оксидных плёнок АОА.

барьерного слоя ячейку заполняли 3 М раствором H_3PO_4 , а со стороны пористой верхней поверхности АОА – 0,2 М KCl . Между двумя стеклоуглеродными электродами, опущенными в противоположные части ячейки, подавали разность потенциалов 4 В, используя потенциостат Autolab PGSTAT100 или Elins P-45X. Момент открытия пор определяли по резкому увеличению тока, связанному с началом транспорта ионов через сквозные каналы. После скачка тока поры дополнительно растравливали до нужного диаметра.

3.3 Изготовление рабочих электродов

Для подготовки гладких электродов на пластины Si(100) напыляли адгезионный подслой титана толщиной 10 нм и слой золота толщиной 120 нм при помощи магнетронного напыления. После этого пластины разрезали на квадраты размером $1\times 1\text{ см}^2$ и смазывали по

краям серебряной пастой для обеспечения контакта между верхней и нижней поверхностями.

Для изготовления пористых электродов на нижнюю сторону плёнок АОА слой золота наносили в две стадии. Сначала поверхность оксидных матриц очищали в аргонной плазме в течение 5 минут. После этого формировали тонкий слой золота толщиной 30 нм, который сразу же стравливали в течение 30 с. На второй стадии напыляли слой золота толщиной 150–300 нм. В описанных выше экспериментах использовали магнетрон Leybold z400 (Polifab). Камеру вакуумировали до остаточного давления $2 \cdot 10^{-6}$ мбар и заполняли аргоном, достигая давления $1,2 \cdot 10^{-2}$ мбар. Скорость напыления составляла 1 нм/с.

3.4 Электрохимическое формирование нанонитей

Схематическое изображение процессов формирования нитевидных наноструктур и изготовления гибридных систем на их основе представлено на рисунке 3.2. На первом этапе проводили рост металлических нанонитей в каналах пористой плёнки АОА с помощью электрохимического осаждения. После растворения темплата в смеси NaOH и полимерного стабилизатора следовал этап диспергирования нанонитей. На заключительной третьей стадии с помощью электронной литографии и магнетронного напыления ниобия к единичной нанонити подвели сверхпроводящие электроды.

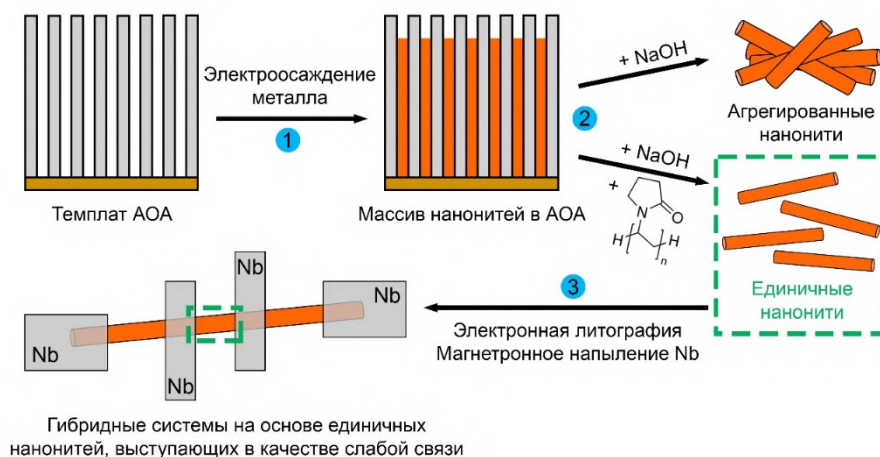


Рис. 3.2. Схематическое изображение этапов изготовления металлических нанонитей и гибридных систем Nb/нанонить/Nb.

Эксперименты по электрохимическому осаждению металлов проводили при комнатной температуре в трёхэлектродной тefлоновой ячейке. В качестве рабочего электрода выступали гладкие подложки Si/Au или пористые темплаты АОА с напылённым Au токосъёмником. Вспомогательным электродом служила свёрнутая в кольцо Pt проволока. Электродом сравнения являлся насыщенный (KCl) хлоридсеребряный электрод, соединенный с ячейкой через капилляр Лuggина-Габера. Расстояние между рабочим

электродом и кончиком капилляра z составляло около 0,7 см. При изготовлении сегментированных нанонитей из-за сложной конструкции установки, затрудняющей размещение солевого мостика, применяли двухключевой электрод сравнения ЭСр-10101-3,5 (Эконикс-Эксперт). Для задания требуемого потенциала рабочего электрода и контроля протекающих процессов использовали потенциостат Autolab PGSTAT100 и программное обеспечение Nova 1.11. В разделах, посвящённых электроосаждению, все значения потенциалов приведены относительно Ag/AgCl электрода (KCl нас., $E^0_{\text{Ag/AgCl}} = 0,197$ В отн. стандартного водородного электрода [157]).

3.4.1 Электроосаждение кобальта

Для определения особенностей электрокристаллизации кобальта из электролита, содержащего 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 (аналогичного составу, описанному в работе [34]), проводили серию осаждений металла на гладкие подложки Si/Au. Поляризационную кривую регистрировали поэтапно. Сначала формировали слой кобальта при потенциале $-0,9$ В (с предварительной подачей короткого импульса $E_{\text{imp}} = -1,3$ В) для полного зарастания поверхности электрода металлом. Затем на том же образце была реализована серия последовательных потенциостатических осаждений в диапазоне потенциалов от $-0,75$ до $-1,2$ В с ограничением по времени 1000 с. В конце каждого осаждения при помощи прерывания тока (*i*-interrupt) измеряли нескомпенсированное сопротивление R_u . Данная методика заключается в быстром отключении тока и измерении релаксации потенциала в электрохимической ячейке в течение короткого времени. Экстраполируя измеренный спад потенциала к началу прерывания тока, можно рассчитать омическое падение потенциала iR . В программном обеспечении Nova 1.11 для потенциостата Autolab автоматически определяются два значения нескомпенсированного сопротивления R_u – из данных линейной и экспоненциальной экстраполяции – в зависимости от способа описания начального участка кривой. Пример измеренных данных с соответствующими

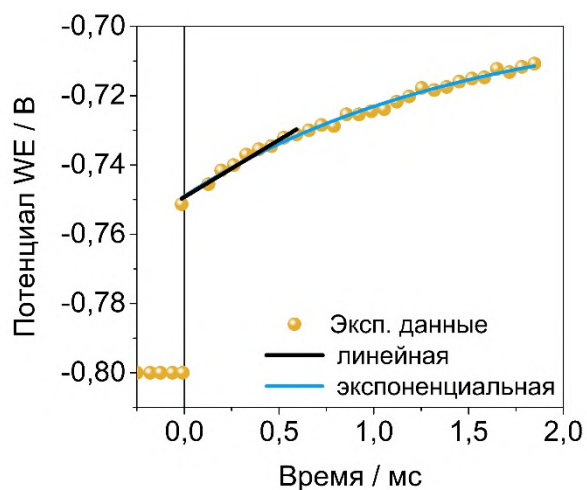


Рис. 3.3. Зависимость потенциала от времени, зарегистрированная в ходе использования процедуры прерывания тока (*i*-interrupt) после осаждения кобальта при потенциале рабочего электрода $-0,8$ В. Чёрной и синей линиями показаны линейная и экспоненциальная аппроксимации экспериментальных точек спада потенциала соответственно.

аппроксимациями, полученными после осаждения кобальта при потенциале рабочего электрода $-0,8$ В, показан на рисунке 3.3.

В экспериментах по электроосаждению кобальта в пористые темплаты АОА была получена серия массивов нанонитей, изготовленных при различных потенциалах осаждения $-1,0$, $-0,95$, $-0,9$, $-0,85$ и $-0,8$ В. Плотность пропущенного заряда для каждого образца в этой серии составляла $12,5$ Кл/см². Для корректного учёта падения потенциала в растворе электролита проводили инструментальную iR -компенсацию. Значение компенсируемого сопротивления составляло $\sim 90\%$ от величины R_u и равнялось 60 Ом во всех экспериментах, если не указано иное. Для увеличения конвективного массопереноса ионов металла, а также удаления пузырьков водорода, выделяющихся во время электроосаждения, раствор электролита непрерывно перемешивали при помощи перистальтического насоса Heidolph PD5006.

3.4.2 Электроосаждение золота

Для электроосаждения золота использовали коммерческий электролит золочения 04-3Г (Экомет), содержащий 50 мМ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в цитратном буфере ($\text{pH} = 6$). Необходимость проведения компенсации сопротивления раствора электролита проверяли для осадков, сформированных на гладких электродах Si/Au при потенциалах от $-0,7$ до $-1,2$ В; область осаждения ограничивали резиновым кольцом диаметром 6 мм ($S = 0,28$ см²) и 12 мм ($S = 1,13$ см²). В конце каждого осаждения при помощи прерывания тока (i -interrupt) измеряли некомпенсированное сопротивление R_u .

Выбор оптимальных условий осаждения проводили для серии нанонитей золота, осаждённых в темплате АОА при потенциалах рабочего электрода $E_{\text{WE}} = -1,1$, $-1,0$, $-0,9$, $-0,8$ и $-0,7$ В. Для каждого образца использовали уплотнительное кольцо диаметром 6 мм. Плотность прошедшего заряда равнялась $4,3$ Кл/см², величина скомпенсированного сопротивления составляла 43 Ом. Для гибридных систем нанонити диаметром 30 и 60 нм формировали в потенциостатическом режиме при потенциале $-1,0$ В без компенсации сопротивления электролита. Для увеличения скорости зародышеобразования перед началом эксперимента подавали кратковременный импульс при потенциале $-1,2$ В длительностью $0,1$ с. Во всех экспериментах раствор электролита постоянно перемешивали при помощи магнитной мешалки RCT Basic (IKA) со скоростью 400 об/мин.

3.4.3 Электроосаждение сегментированных нанонитей золото-никель-золото

Для изготовления сегментированных нанонитей Au/Ni/Au в данной работе использовали роботизированную электрохимическую установку, внешний вид которой представлен на рисунке 3.4а. Аппарат включает в себя станину (1) с набором ёмкостей с

электролитами и промывочными растворами (2), сборку электродов (3) и шаговые электродвигатели (4). Моторизованные устройства позволяют вращать станину в горизонтальной плоскости по и против часовой стрелки для смены ёмкостей с растворами, а также перемещать электроды в вертикальном направлении для их погружения в раствор электролита или деионизированную воду.

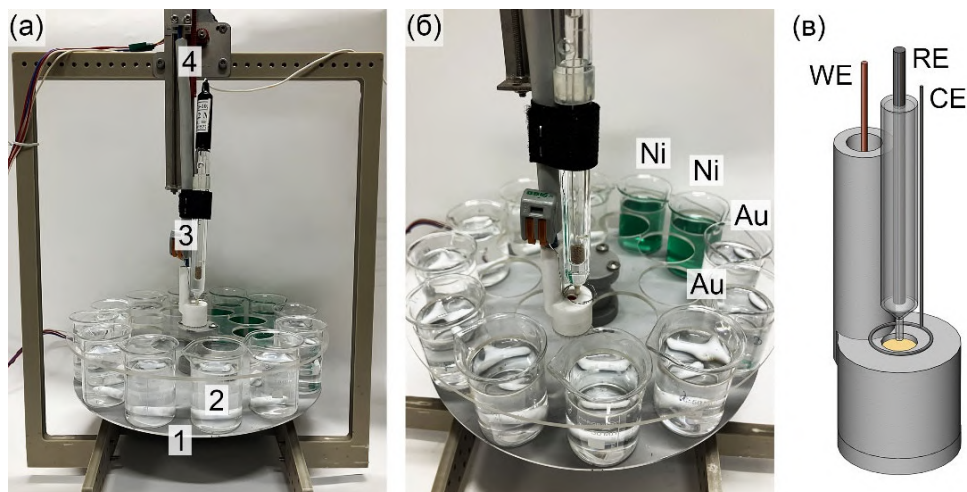


Рис. 3.4. (а) Фотография роботизированной электрохимической установки для формирования сегментированных нанонитей, где цифрами отмечена станина (1) с расположенными на ней стаканами (2) с электролитами и деионизированной водой, (3) – сборка трёх электродов, (4) – шаговые электродвигатели. На панели (б) представлено увеличенное изображение 12 ёмкостей с электролитами никелирования и золочения и промывочными растворами. Панель (в) демонстрирует трёхмерную схему сборки электродов: металлическая проволока соединена с пористым рабочим электродом АОА/Аu (WE) внутри тefлонового корпуса электрохимической ячейки, Pt кольцо служит вспомогательным электродом (CE), а насыщенный двухключевой Ag/AgCl электрод используется в качестве электрода сравнения (RE).

В экспериментах использовали 12 ёмкостей с различными растворами (см. рис. 3.4б): два стакана с электролитом никелирования, содержащим 0,6 М NiSO_4 , 0,1 М NiCl_2 и 0,3 М H_3BO_3 , два стакана с электролитом золочения Экомет 04-3Г и восемь ёмкостей с водой для промывки. При электроосаждении сегментированных нанонитей сборку электродов опускали в первый стакан с раствором никелирования для достижения нужной концентрации ионов металла в порах темплата, при этом подавали 0,1-секундный нуклеационный импульс $E_{\text{imp}} = -1,1$ В. Далее систему переносили во второй стакан с раствором электролита, где происходил основной процесс электроосаждения никеля при постоянном потенциале $E_d = -0,9$ В. После формирования сегмента никеля заданной толщины образец проходил четырёхкратную промывку в деионизированной воде, а затем его перемещали в электролиты золочения для осаждения золота аналогичным способом (в данном случае $E_{\text{imp}} = -1,2$ В и $E_d = -1,0$ В). После этого электроды снова промывали в воде, и процесс повторяли до достижения необходимого количества слоёв металла.

Как показано на рисунке 3.4в, корпус трёхэлектродной ячейки выполнен из тефлона и позволяет герметично закрепить темплат, обеспечив подвод электролита лишь через поры. Платиновый вспомогательный электрод в виде кольца (CE) и двухключевой Ag/AgCl электрод сравнения (RE) движутся одновременно с рабочим электродом (WE). В течение всех этапов осаждения и промывки растворы перемешивали при помощи магнитной мешалки со скоростью 200 об/мин. Рост металла на каждой стадии ограничивали пропущенным зарядом для обеспечения точного контроля толщины сегментов.

3.4.4 Получение суспензии единичных нанонитей и изготовление гибридных систем Nb/нанонить/Nb на их основе

Извлечение нанонитей из темплата проводили следующим образом. Часть матрицы АОО с осаждённым металлом помещали в стеклянные вials объёмом 4 мл и заполняли раствором, содержащим 1,25 М NaOH и 4 г/л поливинилпирролидона (ПВП). Травление оксидной матрицы проводили при комнатной температуре в течение 60 мин. Затем нанонити трижды промывали свежим раствором 1,25 М NaOH, несколько раз декантировали в деионизированной воде и диспергировали в изопропанолe с помощью ультразвуковой обработки в ванне Elma Elmasonic P при частоте 37 кГц в течение 30–60 с.

Изготовление гибридных систем на основе металлических нанонитей, а также измерение их транспортных свойств было выполнено в лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН и лаборатории топологических квантовых явлений в сверхпроводящих системах МФТИ к.ф.-м.н. Скрыбиной О.В. и м.н.с. Шишкиным А.Г. под руководством д.ф.-м.н. Столярова В.С.

Для создания переходов Nb/нанонить/Nb суспензию нанонитей наносили на маркированную подложку оксидированного кремния при помощи центрифугирования. Затем образец покрывали двумя слоями электронного резиста на основе полиметилметакрилата, каждый слой выдерживали при температуре 120 °С в течение 10 минут. При помощи электронной литографии (электронно-лучевого экспонирования) формировали необходимую геометрию контактных площадок и токоподводящих дорожек. После проявления резиста подложку с нанонитями подвергали травлению в аргонной плазме для очистки поверхности от оксидных/полимерных слоёв. Далее на поверхность образца наносили слой ниобия толщиной 240 нм посредством магнетронного напыления со скоростью 0,2 нм/с. На финальной стадии «взрыва» (lift-off процесс) образец помещали в ацетон для удаления оставшегося резиста вместе с плёнкой материала над ним.

3.5 Методы исследования

3.5.1 Хроноамперо/кулонометрия

Изучение кинетики анодного окисления алюминия и особенностей электроосаждения металлов на гладких и пористых электродах проводили путём анализа хроноамперограмм. Величины зарядов, прошедших через электрохимическую ячейку, рассчитывали при помощи численного интегрирования зависимостей тока от времени.

3.5.2 Вольтамперометрия

Для определения оптимальных потенциалов осаждения металлов из использованных электролитов применяли метод циклической вольтамперометрии. Скорость развёртки потенциала составляла 20 мВ/с. В ходе экспериментов электролит перемешивали со скоростью 400 об/мин при помощи магнитной мешалки. Для учёта омического падения потенциала в некоторых экспериментах проводили iR -коррекцию прямо во время записи циклических вольтамперограмм. Величина компенсируемого сопротивления составляла 60 Ом.

3.5.3 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав нанокompозитов нанонити_АОА определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 30 до 120 градусов. Шаг съёмки составлял 0,02 градуса. Идентификацию фаз проводили при помощи программы WinXPow и базы данных ICDD PDF 2.

3.5.4 Растровая электронная микроскопия

Морфологию пористых плёнок анодного оксида алюминия, нанокompозитов на их основе и единичных металлических наноструктур изучали с использованием растровых электронных микроскопов Supra 50VP (LEO) и NVision 40 (Carl Zeiss) при увеличениях 1000–200000 крат и ускоряющих напряжениях электронной пушки 6–21 кВ. Для получения изображений с химическим контрастом использовали детектор Эверхарда-Торнли (SE2). На поверхность непроводящих образцов перед их исследованием наносили слой хрома толщиной 5–10 нм с помощью магнетронного напыления на установке Quorum Technologies Q 150T ES.

3.5.5 Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция

Изучение морфологии и микроструктуры единичных нанонитей проводили методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции с

выделенной области. В работе использовали электронные микроскопы Libra 200MC (Carl Zeiss) и Tecnai Osiris (FEI) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Суспензии нанонитей в изопропанолe наносили на медные сеточки с поддерживающим углеродным слоем и после испарения растворителя проводили исследование. Для получения изображений с элементным картированием использовали метод высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM).

3.5.6 Проведение низкотемпературных электронно-транспортных измерений

Электронно-транспортные свойства джозефсоновских переходов на основе единичных нанонитей изучали при помощи двухточечной, а также стандартной и инвертированной четырёхточечной схем измерения. В последнем случае ток задавали через центральные контакты, а напряжение регистрировали с помощью внешних электродов. Для пропускания тока через образец и измерения напряжения к системам Nb/нанонить/Nb подсоединяли алюминиевые контакты при помощи клиновой микросварки. Для проведения исследований при низких температурах использовали заливной криостат He⁴ (позволяет проводить измерения до температуры откачки жидкого гелия 1,2 К) и криостат растворения Bluefors (позволяет регистрировать данные вплоть до температуры 13 мК). Температурные зависимости сопротивления регистрировали при пропускании через образец тока 1 мкА.

4 Результаты и обсуждение

4.1 Пористые плёнки анодного оксида алюминия

В данной работе для формирования металлических нанонитей различного диаметра использовали пористые плёнки АОА, полученные в 0,3 М серной кислоте при 25 В и в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В. Эти условия анодирования часто применяются при изготовлении темплатов, обладающих малым расстоянием между соседними порами, узким распределением пор по размеру и долей пор в гексагональном окружении более 70%. Окисление алюминия в 0,3 М H_2SO_4 при 25 В приводит к образованию плёнок с меньшим исходным диаметром пор ($D_p \sim 24$ нм по сравнению с 31 нм для АОА, полученного при 40 В в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [99]), поэтому при осаждении в такой темплат нанонити будут иметь меньший диаметр. Дополнительно размер пор можно контролировать на этапе травления барьерного слоя в фосфорной кислоте, добиваясь необходимых значений D_p в диапазоне от 25 до 80 нм.

Использование электрохимической ванны объёмом 5 л с термостатированием при 0 °С в настоящей работе позволяло изготавливать оксидные плёнки, равномерные по всей площади анода ($\sim 88 \text{ см}^2$). При этом за один цикл двухстадийного анодирования после лазерной резки удаётся сформировать большое количество матриц с одинаковыми геометрическими параметрами, что значительно сокращает временные и трудовые затраты. Зависимости плотности тока от времени (рис. 4.1) имеют типичный вид для анодирования при постоянном напряжении в кинетическом режиме, многократно описанный в литературе [88]. Сначала наблюдается резкий спад плотности тока, связанный с образованием диэлектрического сплошного оксидного слоя барьерного типа. Минимум тока соответствует моменту зарождения пор за счёт локального растворения оксида. После перестройки пористой структуры и установления баланса между процессами роста оксидного слоя на границе металл/оксид и его растворения на границе оксид/электролит ток выходит на постоянное значение. Отметим, что в стационарном режиме скорость роста АОА в указанных условиях не зависит от

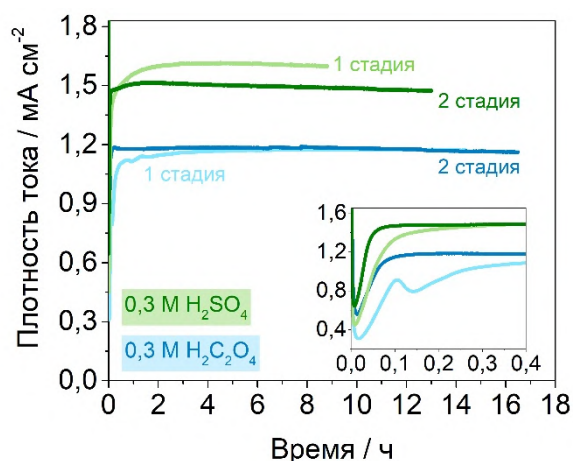


Рис. 4.1. Зависимости плотности тока от времени в процессе формирования пористых плёнок АОА в 0,3 М H_2SO_4 при 25 В и 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В, температура электролита — 0 °С. На вставке — увеличенные начальные участки хроноамперограмм.

толщины, так как лимитируется кинетикой растворения оксида на дне пор [88]. При существенной продолжительности анодирования наблюдается небольшое снижение плотности тока до 10%, связанное с увеличением вклада диффузионной составляющей. В целом, общий вид хроноамперограмм для обеих стадий анодирования не изменяется. Локальный максимум тока, проявляющийся во время первой стадии анодирования в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. вставку на рис. 4.1) может быть связан с изменением площади электроактивной поверхности алюминия в ходе перестройки пористой структуры [158].

После формирования оксидного слоя необходимой толщины (в данной работе она составляла 33 ± 1 мкм) и удаления алюминия, оставшегося после анодирования, с нижней стороны плёнки следует этап травления барьерного слоя. Его можно проводить контролируемо, фиксируя момент открытия пор и продолжая их дальнейшее растравливание в течение определённого времени. Хроноамперограммы, регистрируемые в ходе удаления барьерного слоя, представлены на рисунке 4.2. На начальном этапе травления, когда поры ещё закрыты, постепенное растворение барьерного слоя в фосфорной кислоте

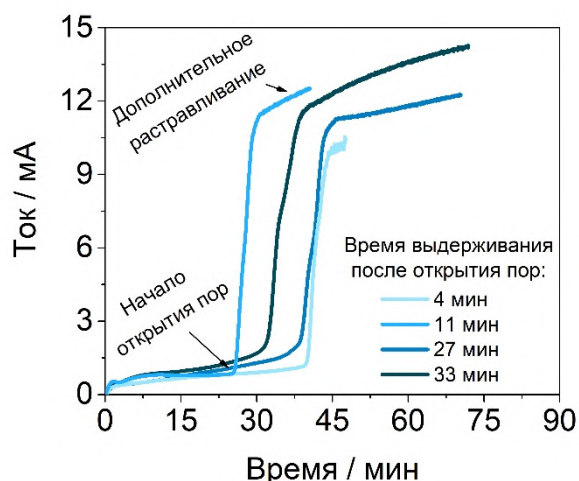


Рис. 4.2. Зависимости тока от времени контролируемого химического травления барьерного слоя в 3 М фосфорной кислоте для плёнок АОА, полученных анодированием в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В. Травление проводили при комнатной температуре, фиксируя момент открытия пор и время дополнительного растравливания от 4 до 33 мин.

сопровождается медленным увеличением тока. Открытие пор в определённых местах плёнки приводит к усилению ионного транспорта через каналы АОА, что проявляется характерным скачком тока. После того как все поры с нижней стороны матрицы будут открыты, ток прекращает свой резкий рост и далее плавно увеличивается по мере постепенного растравливания пор по всей их длине. В ходе работы было обнаружено, что в серии экспериментов момент открытия пор может наступать в разное время от начала процесса из-за чувствительности скорости растворения АОА к температуре окружающей среды (см. рис. 4.2). Тем не менее это слабо влияет на геометрические параметры плёнок, если время дополнительного выдерживания в кислоте зафиксировано.

На рисунке 4.3 показаны РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, сформированного в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В, после растравливания пор в течение 4, 11, 27 и 33 минут. Видно, что четырёх минут выдерживания в кислоте после прекращения роста

тока недостаточно для открытия всех пор (рис. 4.3а). С увеличением длительности травления диаметр пор может достигать значений от 30 до 70 нм, при этом целостность пористой структуры сохраняется. Тем самым, подбирая время дополнительного растравливания пор, можно формировать темплаты АОА с желаемым диаметром пор (рис. 4.4). Единственное, стоит учитывать возможное расхождение целевого значения диаметра нанонитей с диаметром пор, оценённым по РЭМ-изображениям нижней поверхности АОА, особенно при малых временах травления барьерного слоя. Это связано с тем, что при малых временах травления тонкий поверхностный оксидный слой обладает меньшей пористостью, чем АОА в объёме материала [159]. Чем меньше время травления, тем будет больше разница в значениях пористости. В работе [159] показано, что для 5–8 минут дополнительного выдерживания в кислоте эта разница составляет 5%, что соответствует расхождению при определении диаметра пор вплоть до 10 нм.

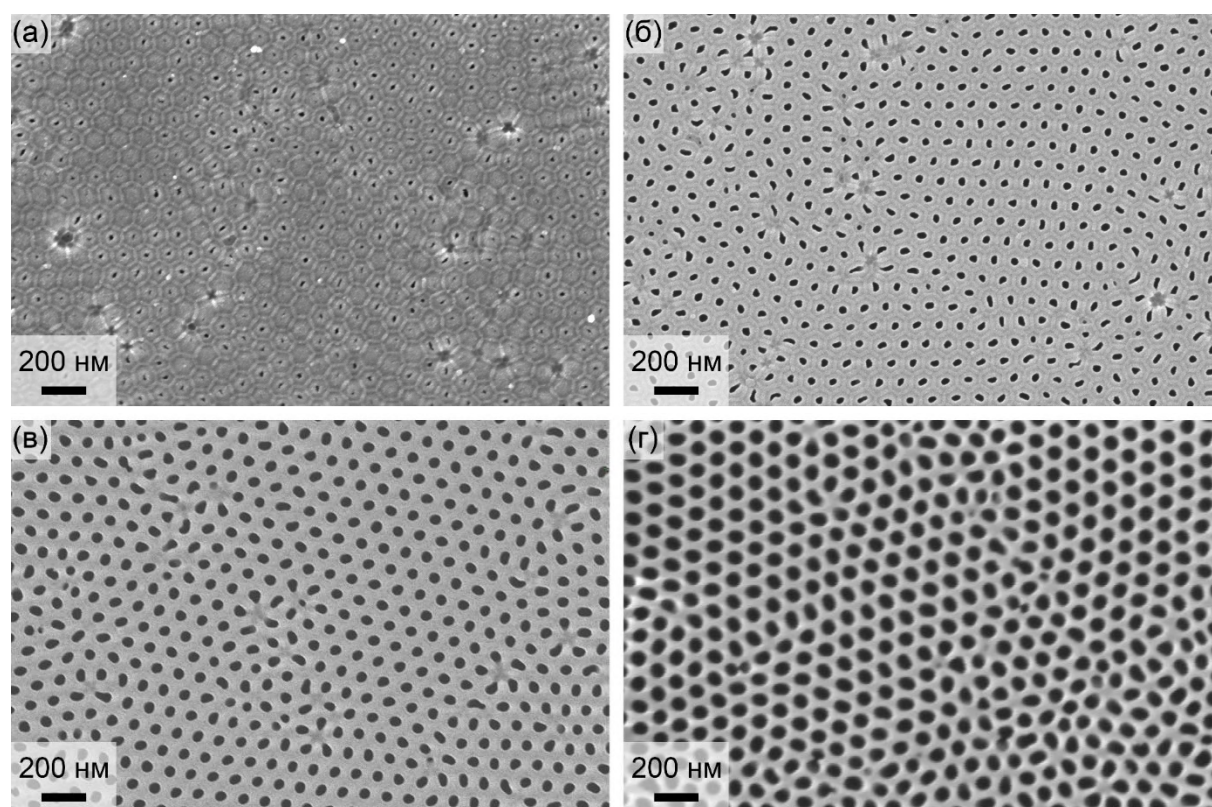


Рис. 4.3. РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, сформированного в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В, после дополнительного растравливания пор в 3 М H_3PO_4 в течение (а) 4, (б) 11, (в) 27 и (г) 33 минут. Травление барьерного слоя проводили при комнатной температуре, фиксируя момент открытия пор.

Статистическая обработка РЭМ-изображений верхней и нижней поверхностей плёнок АОА позволяет определить геометрические параметры пористой структуры – диаметр пор (D_p), расстояние между их центрами (D_{int}), а также долю пор в гексагональном окружении. При помощи программного обеспечения ImageJ можно получить набор данных, включающих координаты центров пор и площадь каждой поры. В приближении

круглой формы пор из площади вычисляли их диаметр. Набор координат центров пор использовали в качестве входных данных для триангуляции Делоне и алгоритма Вороного при поиске соседей каждой поры [160]. Выходные данные статистического анализа РЭМ-изображений включают распределение расстояний между порами, а также число соседей.

На рисунках 4.5а,г и 4.6а,г приведены микрофотографии верхней и нижней поверхностей плёнок АОА, полученных в 0,3 М H_2SO_4 и 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ соответственно. Время дополнительного растравливания пор после момента их

открытия составляло 8 мин для обоих случаев. По данным статистической обработки изображений, доля пор в гексагональном окружении равняется $72 \pm 1\%$ для АОА, сформированного в серной кислоте, и $82 \pm 1\%$ – в щавелевой. Данные значения подтверждают целесообразность использования выбранных электролитов и условий анодирования для получения темплатов с высокоупорядоченной пористой структурой. Распределения расстояний между порами (рис. 4.5б,д и 4.6б,д) и диаметров пор (рис. 4.5в,е и 4.6в,е) по размеру являются нормальными распределениями и описываются функцией Гаусса. Представленные результаты демонстрируют узкое распределение пор по диаметру в полученных темплатах АОА. Закономерно размер пор на верхней поверхности плёнок больше, чем на нижней, поскольку верхняя сторона АОА находится в электролите с самого начала анодирования и поры подвергаются дополнительному химическому травлению.

Таким образом, получение плёнок АОА методом двухстадийного анодирования с точным контролем параметров как процесса анодирования, так и пред- и постобработки, позволяет формировать темплаты, обладающие высокоупорядоченной пористой структурой с одинаковым размером каналов и необходимыми геометрическими характеристиками. Это необходимо для обеспечения равномерного роста металла и высокой воспроизводимости результатов в ходе дальнейшего проведения темплатного электроосаждения нитевидных наноструктур.

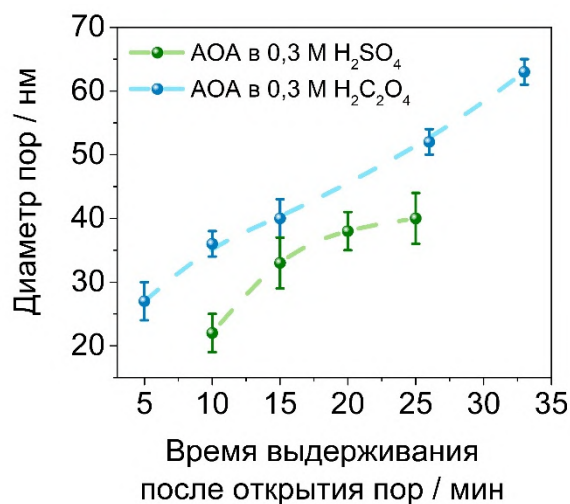


Рис. 4.4. Зависимости диаметра пор от времени дополнительного выдерживания в 3 М фосфорной кислоте после момента открытия пор для плёнок АОА, сформированных в 0,3 М H_2SO_4 при 25 В и 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В. Травление барьерного слоя проводили при комнатной температуре.

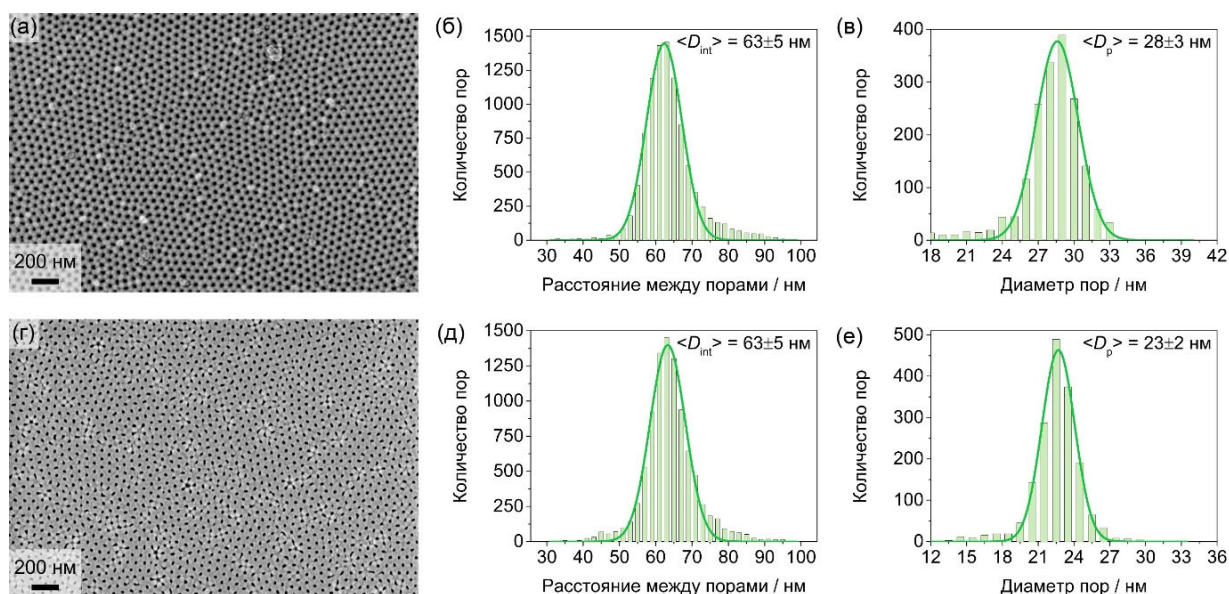


Рис. 4.5. РЭМ-изображения АОА, полученного в 0,3 М H_2SO_4 при 25 В и температуре электролита 0 °С: (а) верхняя поверхность, (г) нижняя поверхность после удаления алюминия и барьерного слоя. Распределения расстояний между порами по размеру для (б) верхней и (д) нижней поверхностей АОА. Распределения диаметров пор по размеру для (в) верхней и (е) нижней поверхностей АОА. Дополнительное время растравливания пор составляло 8 мин.

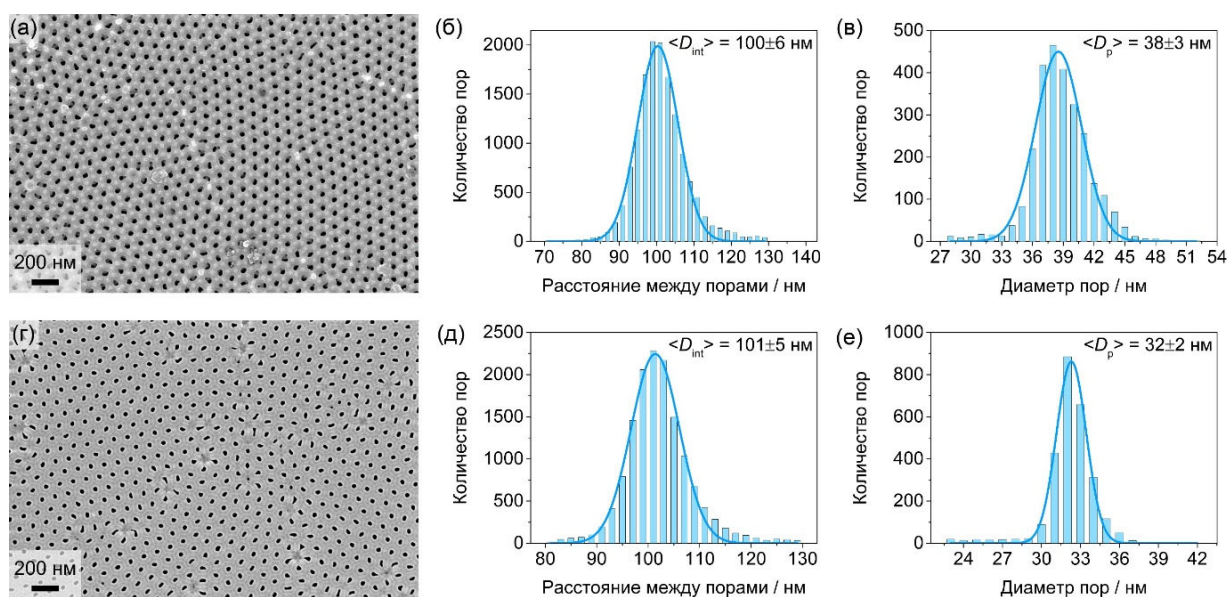


Рис. 4.6. РЭМ-изображения АОА, полученного в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В и температуре электролита 0 °С: (а) верхняя поверхность, (г) нижняя поверхность после удаления алюминия и барьерного слоя. Распределения расстояний между порами по размеру для (б) верхней и (д) нижней поверхностей АОА. Распределения диаметров пор по размеру для (в) верхней и (е) нижней поверхностей АОА. Дополнительное время растравливания пор составляло 8 мин.

4.2 Нитевидные наноструктуры золота

4.2.1 Особенности осаждения золота из электролита Экомет 04-3Г

Сотрудники нашей научной группы провели детальное исследование начальных стадий темплатного электроосаждения золота из коммерческого электролита Экомет 04-3Г и изменения кристаллической структуры нанонитей в ходе их роста (см. работу [115]). В связи с этим мы ограничились оценкой значимости iR -вклада при потенциостатическом осаждении золота на гладкие электроды и в пористые матрицы АОА. На рисунке 4.7а представлены зависимости плотности тока от времени, зарегистрированные в процессе формирования осадков на Si/Au подложках при различных приложенных потенциалах E_{appl} . Сравнивая данные, полученные для двух разных по площади областей рабочего электрода ($S = 1,13 \text{ см}^2$ при использовании уплотнительного кольца диаметром 12 мм и $S = 0,28 \text{ см}^2$ – для кольца диаметром 6 мм), можно увидеть, что хроноамперограммы начинают различаться при потенциалах E_{appl} отрицательнее $-1,0 \text{ В}$. Это объясняется тем, что протекание высоких плотностей тока на большей площади осаждения вносит более весомый вклад в величину iR_u (R_u – нескомпенсированное сопротивление раствора электролита между рабочим электродом и кончиком капилляра Луггина). Средние значения R_u , определённые после каждого осаждения методом прерывания тока, составляют $17 \pm 2 \text{ Ом}$ и $47 \pm 4 \text{ Ом}$ для площадей $1,13 \text{ см}^2$ и $0,28 \text{ см}^2$ соответственно.

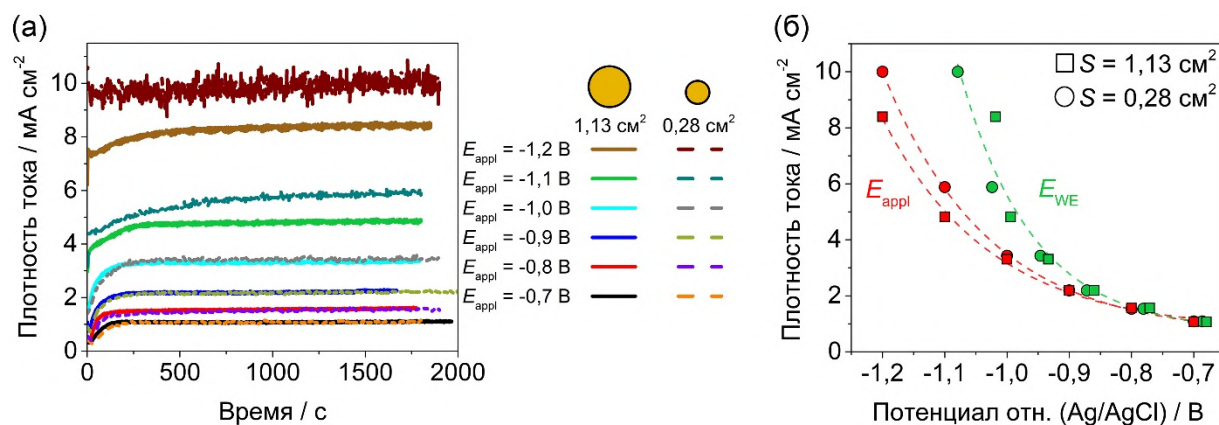


Рис. 4.7. (а) Хроноамперограммы электрокристаллизации золота из электролита Экомет 04-3Г на гладкой подложке Si/Au при различных приложенных катодных потенциалах E_{appl} без использования iR -компенсации. Сплошными линиями показаны зависимости для площади осаждения $1,13 \text{ см}^2$, пунктирными – $0,28 \text{ см}^2$. (б) Стационарные поляризационные кривые осаждения золота. Красные точки соответствуют приложенным катодным потенциалам E_{appl} , зелёные точки – реальным электродным потенциалам E_{WE} , пересчитанным по уравнению (4.1).

Для расчёта действительного потенциала рабочего электрода E_{WE} использовали следующее уравнение (в данной работе катодные токи считаются положительными):

$$E_{WE} = E_{appl} + iR_u. \quad (4.1)$$

Согласно уравнению (4.1), реальный потенциал рабочего электрода является менее отрицательным, чем приложенный. Поляризационные кривые осаждения золота для приложенных катодных потенциалов E_{appl} и пересчитанных реальных потенциалов E_{WE} построены на рисунке 4.7б. Видно, что после учёта iR -вклада экспериментальные точки для обеих площадей электрода располагаются на единой кривой, что подтверждает корректность измеренных величин и проведённых арифметических действий.

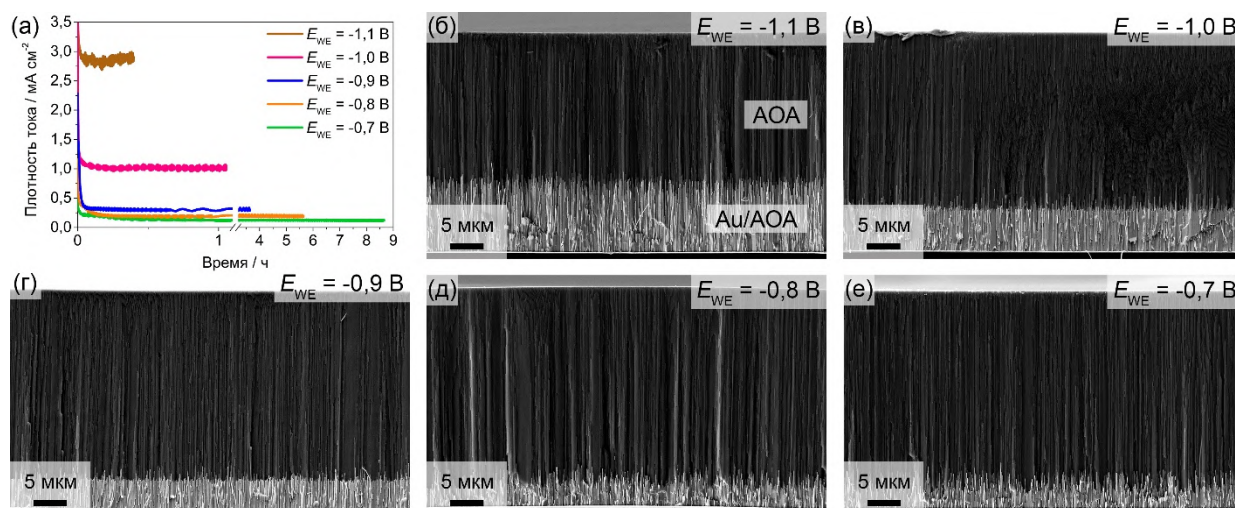


Рис. 4.8. (а) Хроноамперограммы электроосаждения нанонитей золота в темпаты АОА при различных потенциалах рабочего электрода с использованием iR -компенсации. РЭМ-изображения поперечных сколов нанокомпозитов Au_АОА, полученных при потенциале рабочего электрода (б) $-1,1$ В, (в) $-1,0$ В, (г) $-0,9$ В, (д) $-0,8$ В и (е) $-0,7$ В. Величина скомпенсированного сопротивления составляла 43 Ом. Плотность прошедшего заряда в каждом образце равнялась $4,3$ Кл/см², площадь области осаждения – $0,3$ см².

Хроноамперограммы потенциостатического осаждения нанонитей золота в темпаты АОА с использованием 90%-й компенсации сопротивления приведены на рисунке 4.8а. Для всех потенциалов рабочего электрода в диапазоне $[-1,1; -0,7]$ В плотность тока сохраняет постоянное значение на протяжении всего времени эксперимента, что свидетельствует о высоком вкладе кинетической составляющей в протекающем токе. Согласно РЭМ-изображениям поперечных сколов нанокомпозитов Au_АОА (рис. 4.8б-е), наиболее однородное заполнение темпата металлом наблюдается для потенциалов $-0,9$, $-1,0$ и $-1,1$ В. В двух других случаях из-за прогрессирующего зародышеобразования нанонити начинают расти не одновременно, что объясняет их высокую дисперсию по длине. Бóльшая длина нанонитей, сформированных при потенциале $-1,1$ В, вызвана снижением доли пор, доступных для осаждения, из-за выделения водорода, которое при этих перенапряжениях протекает более активно (судя по данным циклической вольтамперометрии в работе [115]). Характеристики нанонитей золота в зависимости от потенциала осаждения представлены в таблице 4.1. Исходя из полученных результатов,

осаждение золота при $E_{WE} = -1,0$ В является наиболее оптимальным вариантом для достижения относительно высокой скорости роста нанонитей при умеренной скорости выделения водорода. Поскольку при данном потенциале вклад iR составляет ~ 50 мВ, то в дальнейших экспериментах по формированию нанонитей золота разного диаметра (см. раздел 4.2.2) было принято решение не использовать компенсацию сопротивления. Вместо этого осаждение проводили при приложенном потенциале $E_{appl} = -1,0$ В с дополнительным импульсом зарождения $E_{imp} = -1,2$ В для увеличения скорости зародышеобразования.

Таблица 4.1. Характеристики нанонитей золота в зависимости от потенциала осаждения.

Потенциал рабочего электрода E_{WE} , В	Время осаждения, ч	Длина нанонитей золота, мкм	Средняя скорость роста нанонитей золота, нм/с
-0,7	8,7	$4,1 \pm 1,0$	0,1
-0,8	5,6	$3,9 \pm 0,8$	0,2
-0,9	3,6	$4,7 \pm 0,6$	0,4
-1,0	1,1	$6,6 \pm 0,4$	1,7
-1,1	0,4	$10,4 \pm 0,6$	7,3

4.2.2 Морфология и структура нанонитей золота различного диаметра

В данном разделе представлено сравнение нанонитей золота с двумя различными диаметрами – 30 нм и 60 нм. Наноструктуры осаждали в темплаты АОА, полученные в 0,3 М H_2SO_4 при 25 В и 0,3 М $H_2C_2O_4$ при 40 В соответственно. Эти образцы, а также джозефсоновские переходы на их основе далее обозначаются как Au30 и Au60. Согласно РЭМ-изображениям поперечных сколов наноконпозитов Au_AOA (рис. 4.9а,б), использованные условия электроосаждения приводят к равномерному росту металла в обоих случаях – для темплатов с диаметром пор 30 и 60 нм. На микрофотографии с бóльшим увеличением (рис. 4.9в) видно, что концы нанонитей золота имеют скошенную поверхность, что может свидетельствовать об их монокристаллической структуре [61].

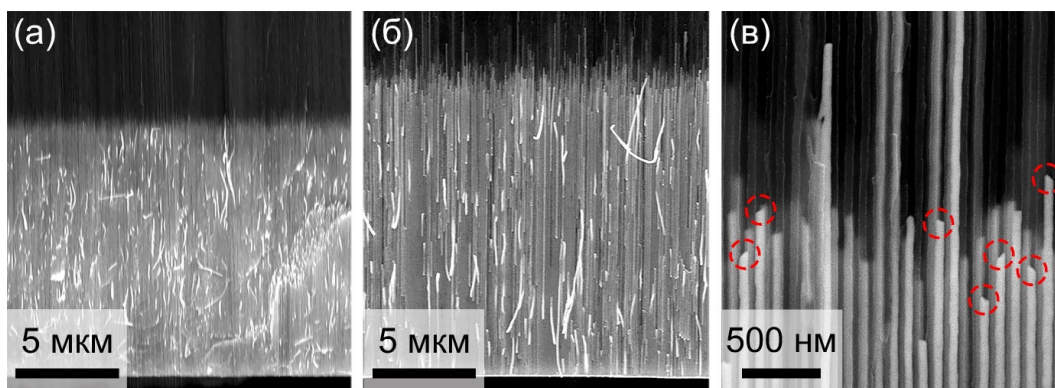


Рис. 4.9. РЭМ-изображения поперечных сколов образцов (а) Au30 и (б) Au60. (в) РЭМ-изображение нанонитей золота внутри пористого темплата АОА с диаметром пор 60 нм, снятое при большем увеличении. Скошенные концы нанонитей обозначены пунктирными окружностями.

Средняя длина нанонитей Au30 и Au60 составляет 12 ± 1 мкм и 14 ± 1 мкм соответственно. Для этих образцов плотность заряда в расчёте на геометрическую (видимую) площадь электрода равняется 7,0 и 11,4 Кл/см². С учётом пористости темплатов (0,21 для образца Au30 и 0,33 – для Au60) данные значения отвечают одинаковой плотности заряда 34 ± 1 Кл/см².

На рисунках 4.10а,б представлены рентгенограммы, снятые с нижней стороны нанокомпози́тов Au_AOA. Перед проведением измерений напылённый золотой токосъёмник удаляли при помощи ионного травления. На рентгенограммах присутствуют только рефлексы, отвечающие кубической фазе золота. Для обоих образцов характерна повышенная интенсивность пика (200), особенно ярко выраженная в случае нанонитей с диаметром 60 нм (см. рис. 4.10б). Для поликристаллического объёмного золота со случайным распределением ориентации зёрен рефлексы (200) и (400) имеют относительную интенсивность 52% и 6% (база данных ICDD PDF 2, карточка [4-784]). В связи с этим, учитывая высокую интенсивность рефлекса (200) и малую ширину линии, можно говорить о том, что нанонити золота преимущественно состоят из крупных зёрен, длинная ось которых ориентирована вдоль кристаллографического направления [100]. Нанонити меньшего диаметра в образце Au30 обладают более зернистой (поликристаллической) структурой, поскольку на рисунке 4.10а нет явно выраженного преимущественного направления роста.

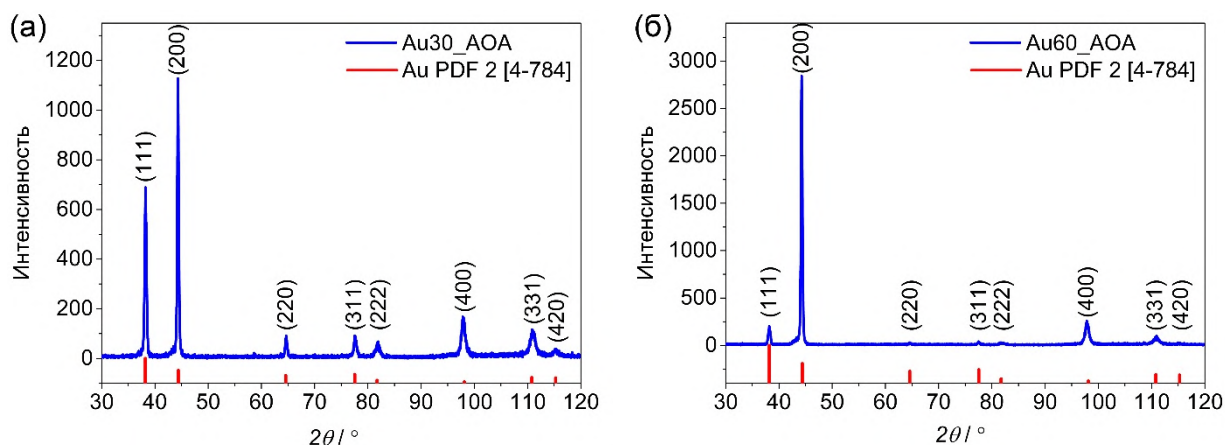


Рис. 4.10. Рентгенограммы образцов (а) Au30 и (б) Au60, снятые с нижней стороны нанокомпози́тов после удаления токосъёмника. Красные вертикальные линии внизу рисунков демонстрируют положение и интенсивность рефлексов в карточке [4-784] базы данных ICDD PDF 2 для поликристаллического золота.

Первые попытки получить единичные нанонити золота путём растворения темплата AOA в водном растворе NaOH с концентрациями в диапазоне 1–3 М не увенчались успехом. Во всех случаях наблюдалось образование сильно агрегированных пучков нанонитей или их разорванных частей (рис. 4.11а) из-за высокой пластичности и склонности к агрегации

наноструктур золота [117]. Суспензию однородных отдельных нанонитей, которые не разрывались и не агрегировали, удалось сформировать только после добавления стабилизатора поливинилпирролидона (ПВП) в раствор щёлочи (рис. 4.11б). Возможный механизм такого положительного эффекта состоит в адсорбции полимера на поверхности золота за счёт взаимодействия через атом кислорода в пирролидоновом кольце, что приводит к переносу заряда от лиганда к металлу [161,162]. Помимо этого, стерические затруднения могут препятствовать агрегации нанонитей за счёт отталкивающих сил, возникающих при взаимодействии гидрофобных алкильных фрагментов. Если во время съёмки РЭМ облучать нанонити электронным пучком в течение большого времени, то становится заметна граница между полимерной оболочкой и металлической сердцевиной (рис. 4.11в,г). Диаметр нанонитей, оценённый по серии РЭМ-изображений, составляет 32 ± 2 нм и 61 ± 4 нм для образцов Au30 и Au60 соответственно.

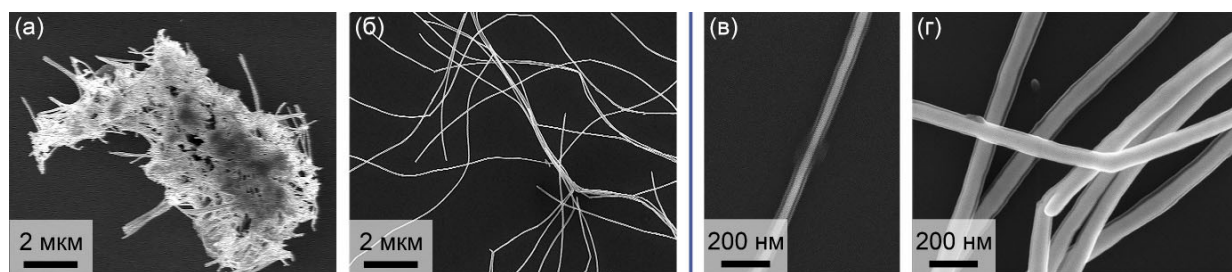


Рис. 4.11. РЭМ-изображения (а) сильно агрегированных нанонитей и (б) отдельных единичных нанонитей золота, полученных с использованием поливинилпирролидона. Суспензии нанесены на Si/SiO₂ подложку. (в) и (г): РЭМ-изображения единичных нанонитей золота Au30 и Au60, покрытых тонкой оболочкой полимера ПВП, снятые при большем увеличении.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции с выделенной области, нанонити золота имеют ровную поверхность и крупнокристаллическую структуру. Диаметр нитей, оценённый из ПЭМ-изображений, хорошо согласуется с данными РЭМ: 33 ± 3 нм и 61 ± 5 нм для образцов Au30 и Au60 соответственно. Толщина полимерной оболочки не превышает 10 нм. Дифракционная картина, снятая с участка нанонити Au60 длиной около 700 нм, представляет собой набор точечных рефлексов (рис. 4.12а). Следовательно, нити диаметром 60 нм содержат крупные монокристаллические зёрна, размер которых превышает 700 нм. Нанонити Au30 меньшего диаметра обладают поликристаллической структурой с меньшим размером кристаллитов (рис. 4.12б), поскольку демонстрируют точечную дифракцию лишь при диаметре области регистрации 100 нм. Подобные различные структурные свойства нанонитей могут быть связаны с особенностями процесса зародышеобразования в порах разного размера. В некоторых исследованиях описано влияние диаметра пор темплата на размер кристаллитов

и продемонстрирован рост менее текстурированных и кристаллических нанонитей в порах меньшего диаметра на примере кобальта [140] и серебра [163].

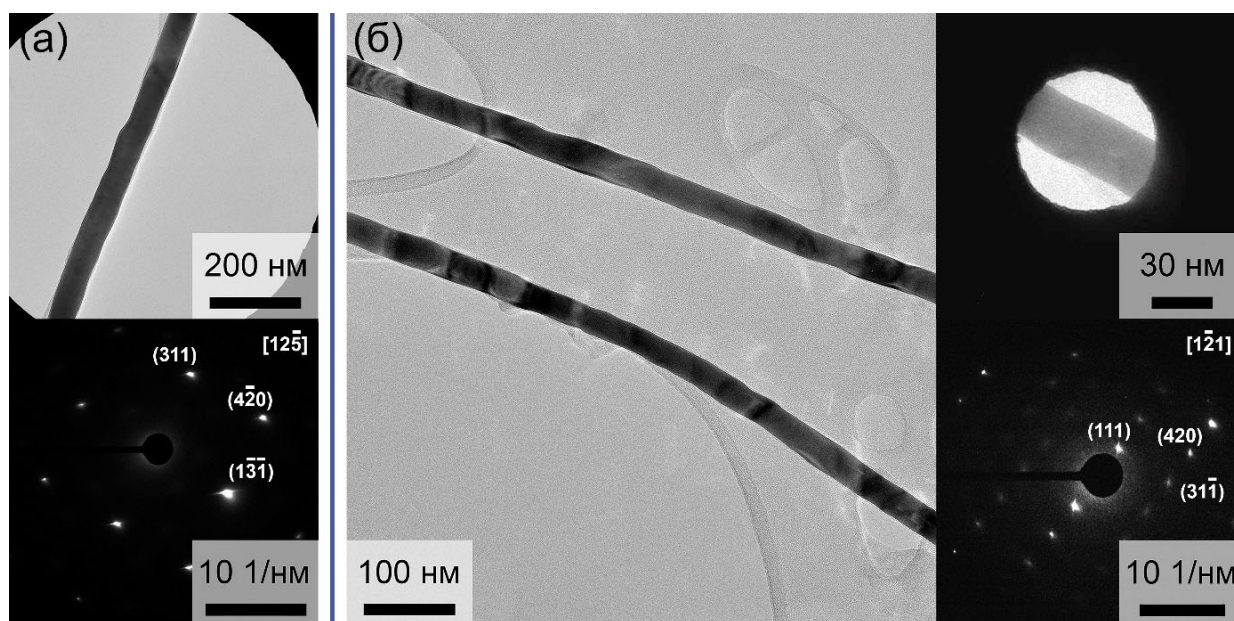


Рис. 4.12. ПЭМ-изображение и электронная дифракция с выделенной области нанонити (а) Au60, (б) Au30.

Разработанная методика получения хорошо диспергируемых нанонитей золота удобна для дальнейшего изготовления гибридных систем на их основе с использованием Nb контактных площадок. В данной работе были исследованы несколько SNS-переходов с участками нанонитей различной длины и диаметра, выступающими в качестве слабой связи. Их электронно-транспортные свойства подробно описаны в следующих разделах.

4.2.3 Джозефсоновские переходы на основе нанонитей золота: зависимость электронно-транспортных свойств от диаметра и структуры нитей

На рисунке 4.13а представлена типичная конфигурация джозефсоновского перехода Nb/Au-нанонить/Nb. При измерении вольтамперных характеристик ток подавали через внутренние Nb электроды, а напряжение регистрировали на внешних электродах, т. е. использовали инвертированную четырёхточечную схему измерения. Недавно было показано, что такая методика позволяет предотвратить возникновение неравновесных явлений в джозефсоновских переходах и способствует измерению критического тока с большей точностью [25].

Рисунок 4.13б демонстрирует температурные зависимости сопротивления SNS-контактов на основе нанонитей золота диаметром 60 нм с различной длиной слабой связи. Падение сопротивления при температуре $T_c = 8,8$ К вызвано переходом ниобиевых электродов в сверхпроводящее состояние. Дальнейшее уменьшение сопротивления до нуля свидетельствует о проникновении сверхпроводящего тока через участок золотых

нанонитей за счёт эффекта близости. Критическая температура джозефсоновского перехода, при которой слабая связь становится полностью сверхпроводящей (T_c^*), возрастает от 1,7 до 4,5 К при уменьшении длины слабой связи с 520 до 280 нм.

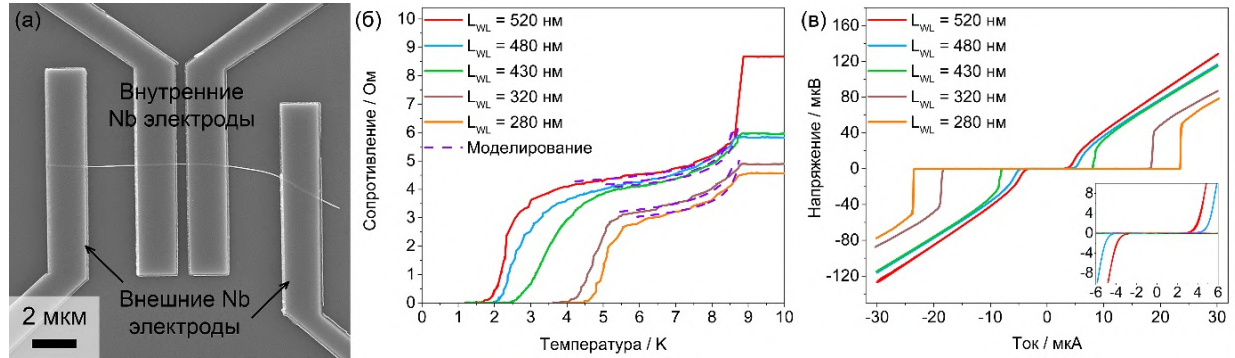


Рис. 4.13. (а) РЭМ-изображение SNS-перехода на основе нанонити золота Au60 и планарных ниобиевых электродов. (б) Температурные зависимости сопротивления и (в) вольтамперные характеристики джозефсоновских переходов с разной длиной слабой связи на основе нанонитей Au60. Пунктирные линии на панели (б) представляют собой аппроксимацию экспериментальных данных согласно выражению (4.2). Вольтамперные характеристики измерены при температуре 1,2 К.

В интервале температур после резкого падения сопротивления, когда нанонить всё ещё находится в нормальном состоянии, полное сопротивление перехода представляет собой сумму сопротивления нанонити R_{NW} и сопротивлений контактных площадок, в области которых сверхпроводящий ток преобразуется в нормальный. В этом случае зависимость $R(T)$ можно аппроксимировать следующей функцией [164]:

$$R(T) = R_{NW} + A * (1 - T/T_c)^{-1/4}, \quad (4.2)$$

где R_{NW} – сопротивление участка нанонити, расположенной между ниобиевыми электродами, T_c – критическая температура материала электродов, A – феноменологический параметр аппроксимации. Из аппроксимации экспериментальных данных можно оценить R_{NW} и пересчитать его в удельное сопротивление ρ . Наилучшее соответствие экспериментальной зависимости $R(T)$ приближению (4.2) показано на рисунке 4.13б пунктирными линиями. Как и ожидалось, сопротивление нанонити R_{NW} становится меньше при более коротких длинах слабой связи. Для разных образцов рассчитанные величины удельного сопротивления золота хорошо согласуются друг с другом (см. таблицу 4.2). Среднее значение ρ составляет $1,6 \pm 0,1$ мкОм·см при $T = 9$ К. В то же время в работах [31] и [32] авторы определили величины $\rho_{Au}(2 \text{ К}) = 14 \pm 8$ мкОм·см и $\rho_{Au}(6 \text{ К}) = 20\text{--}75$ мкОм·см соответственно для джозефсоновских переходов W/Au/W на основе нанонитей золота, имеющих поперечный размер 80–130 нм и 70 нм. Это означает, что структуры, полученные в наших экспериментах, демонстрируют удельное сопротивление при низких температурах на порядок меньшее, чем у подобных систем, представленных в литературе. Схожие

значения параметра A в каждой серии образцов свидетельствуют о том, что прозрачность границы раздела между ниобиевыми площадками и участком нормального металла (SN-интерфейс) определяется материалом и структурой интерфейса, а используемая методика получения контактов позволяет получать воспроизводимые результаты.

Результаты транспортных измерений при $T = 1,2$ К показывают, что вольтамперные характеристики полученных структур имеют типичный вид для SNS-контактов (рис. 4.13в). Если внешний ток меньше критического значения, падение напряжения на SNS-переходе равно нулю, тогда как при более высоких токах система демонстрирует резистивное поведение. В данной работе для пяти различных джозефсоновских переходов с длиной слабой связи от 520 до 280 нм критический ток I_c составлял от 3 до 23,4 мкА. При пересчёте на плотность критического тока полученные значения лежат в интервале от $1,1 \cdot 10^5$ до $8,3 \cdot 10^5$ А/см² и хорошо согласуются с результатами, опубликованными в работе [25]. Более того, максимальная величина плотности тока оказывается в 2,5 раза выше, по сравнению с данными из работы [31] для переходов Al/Au-нанонить/Al, обладающих схожими геометрическими параметрами. Высокие значения критического тока у переходов Nb/Au60-нанонить/Nb объясняются монокристаллической структурой нанонитей Au60, которая наблюдается на участках длиной до 700 нм, судя по данным ПЭМ. Величина тока, необходимого для разрушения SNS-перехода с длиной слабой связи 510 нм, составляет 13,4 мА, что соответствует плотности тока перегорания $4,7 \cdot 10^8$ А/см² (см. рис. 4.14). Это значение по порядку хорошо согласуется с результатами подобных исследований для осаждённых нанонитей золота диаметром 50 нм ($j_{\text{разрушения}} = 1,5 \cdot 10^8$ А/см²) в работе [120] и диаметром 60 нм ($j_{\text{разрушения}} = 3 \cdot 10^8$ А/см²) в работе [123].

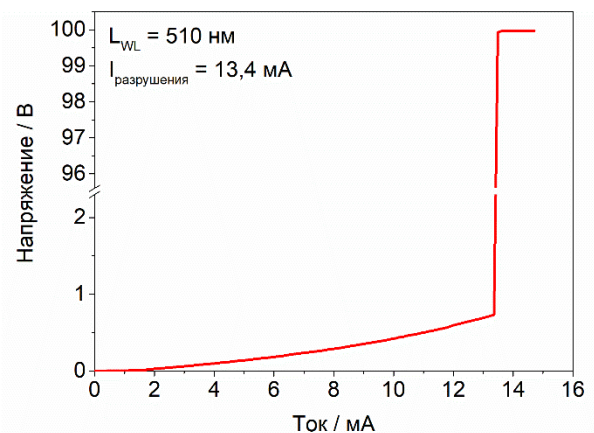


Рис. 4.14. Вольтамперная характеристика, демонстрирующая разрушение SNS-перехода на основе нанонити золота диаметром 60 нм с длиной слабой связи 510 нм.

Транспортные свойства SNS-переходов на основе нанонитей золота диаметром 30 нм (образец Au30) представлены на рисунке 4.15. По сравнению с нанонитями Au60 гибридные структуры переходят в сверхпроводящее состояние лишь при длинах слабой связи менее 300 нм (см. рис. 4.15а). Для контактов с длиной слабой связи 284 и 165 нм значения критического тока составляют 3,8 и 13,7 мкА соответственно. Вольтамперные характеристики джозефсоновских переходов с большей длиной слабой связи демонстрируют омическое поведение для всех значений приложенных токов.

Температурные зависимости сопротивления SNS-переходов на основе нанонитей золота Au30 подтверждают описанные выше наблюдения (см. рис. 4.15б). Аппроксимация экспериментальных данных в соответствии с уравнением (4.2) приводит к различным значениям удельного сопротивления золота: $\sim 3,4$ мкОм·см для длин слабой связи 400–500 нм и 1,7 мкОм·см для слабой связи длиной 165 нм. Возможным объяснением более высокого сопротивления протяжённых участков слабой связи является поликристаллическая структура нанонитей Au30. По данным ПЭМ, длина монокристаллических зёрен в таких нитях составляет около 100 нм, что меньше длины слабой связи исследуемых SNS-переходов. Таким образом, вероятность появления границ зёрен на участке нанонити, расположенной между ниобиевыми электродами, становится выше при увеличении длины слабой связи. В результате электронный транспорт в джозефсоновском переходе подавляется, а удельное сопротивление увеличивается. Сопоставимые значения ρ участка нанонити Au30 длиной 165 нм, который с большой вероятностью является монокристаллическим ($\rho = 1,7$ мкОм·см), и среднего удельного сопротивления нанонитей Au60 с более крупными монокристаллическими зёрнами ($\rho = 1,6$ мкОм·см) являются косвенным доказательством влияния границ зёрен на кажущиеся значения сопротивления. Плотность критического тока, равная $1,6 \cdot 10^6$ А/см² для перехода со слабой связью длиной 165 нм, является самой высокой среди всех измеренных в данной работе при температуре $T = 1,2$ К. Для нанонитей Au30 ток разрушения составляет 1,9 мА, что примерно в 7 раз меньше, чем для нанонитей с диаметром 60 нм.

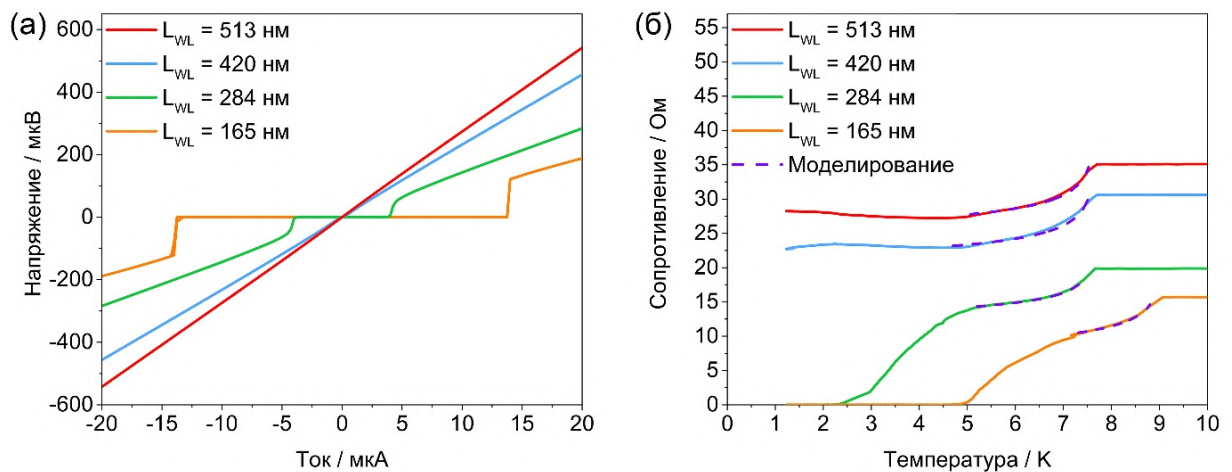


Рис. 4.15. (а) Вольтамперные характеристики и (б) температурные зависимости сопротивления джозефсоновских переходов с разной длиной слабой связи на основе нанонитей Au30. Пунктирные линии на панели (б) представляют собой аппроксимацию экспериментальных данных согласно выражению (4.2). Вольтамперные характеристики измерены при температуре 1,2 К.

SNS-переходы с длиной слабой связи L_{wl} и прозрачной SN-границей можно охарактеризовать таким параметром, как энергия Таулесса (E_{Th}). Она определяет область применимости «диффузного» описания процессов переноса электрического заряда в системе [165]. Для структур типа «сэндвич» этот параметр рассчитывается как $E_{Th} = \hbar D / L_{wl}^2$, где $D = v_F \cdot l_e / 3$ – коэффициент диффузии, v_F – скорость Ферми, l_e – длина свободного пробега электрона в нормальном металле. Длину свободного пробега l_e можно получить из соотношения $\rho_{Au} = m^* \cdot v_F / (q^2 \cdot n_{Au} \cdot l_e)$, где $m^* = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг – эффективная масса электрона, $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, n_{Au} – плотность носителей заряда для золота. Используя значения ρ_{Au} , полученные в ходе аппроксимации зависимостей $R(T)$ согласно резистивной модели, а также литературные данные для скорости Ферми $v_F = 1,4 \cdot 10^6$ м/с и плотности носителей заряда $n_{Au} = 5,9 \cdot 10^{28}$ м⁻³ [166], получаем средние значения $l_e = 54 \pm 4$ нм, $D = 250 \pm 20$ см²/с и энергии Таулесса E_{Th} в диапазоне от 60 до 545 мкэВ для различных длин слабой связи. В таблице 4.2 представлены все измеренные и оценённые параметры образцов.

Таблица 4.2. Характеристики джозефсоновских переходов на основе нанонитей золота.

Образец	d_{NW} , нм	L_{wb} , нм	I_c , мкА	T_c^* , К	A , Ом	R_{NW} , Ом ($T = 9$ К)	ρ , мкОм·см ($T = 9$ К)	l_e , нм	D , см ² /с	E_{Th} , мкэВ
Au30	33±3	513	–	–	5,4	20,7	3,5	–	–	–
		420	–	–	5,3	16,4	3,3	–	–	–
		284	3,8	2,3	4,0	9,1	2,7	31	142	116
		165	13,7	4,8	4,8	3,3	1,7	48	224	543
Au60	61±5	520	3,0	1,7	1,3	2,8	1,6	54	250	61
		480	4,1	2,0	1,2	2,6	1,6	52	243	70
		430	7,8	2,4	1,3	2,4	1,7	50	234	83
		320	17,9	4,0	1,3	1,5	1,4	60	277	178
		280	23,4	4,5	1,2	1,5	1,6	53	246	207

Используются следующие обозначения: d_{NW} – диаметр нанонити, L_{wl} – длина участка нити, расположенного между ниобиевыми электродами, I_c – критический ток при $T = 1,2$ К, T_c^* – критическая температура, при которой нанонить переходит в сверхпроводящее состояние. Сопротивление нанонити R_{NW} , удельное сопротивление золота ρ и феноменологический параметр A являются результатом аппроксимации зависимостей $R(T)$. С использованием полученных значений ρ рассчитываются длина свободного пробега электрона l_e , коэффициент диффузии D и энергия Таулесса E_{Th} . Знак “–” означает, что перехода участка нанонити в сверхпроводящее состояние при минимальной температуре измерения (1,2 К) не наблюдалось.

Диапазон энергий Таулесса находится в разумном согласии со значениями, полученными *in situ* в аналогичных структурах [167]. Это говорит о том, что прозрачность границ Nb/Au, описанных в данной работе, лежит в том же диапазоне, что и у границ Nb/Au, изготовленных без нарушения вакуума. Тем не менее представленный выше подход имеет некоторые ограничения, связанные с описанием приэлектродных областей планарных SN-N-NS-структур, поскольку свойства этих областей могут отличаться от свойств сверхпроводящих электродов. В результате для анализа экспериментальных зависимостей потребуется более сложная модель [165].

На рисунке 4.16 показаны зависимости критического тока от длины слабой связи для переходов на основе нанонитей Au30 и Au60. Экспериментальные значения хорошо описываются в рамках модели для SN-N-NS-структур с использованием подхода Узаделя [24] для диффузных металлов (см. Приложение). Для процедуры аппроксимации необходимо иметь информацию о нескольких параметрах. Геометрические характеристики и значения удельного сопротивления уже известны, исходя из данных РЭМ-изображений и зависимостей $R(T)$. Таким образом, остаются два параметра – эффективная длина когерентности ξ и параметр γ_B , характеризующий прозрачность границы раздела SN – которые были определены с помощью аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Первый параметр характеризует длину затухания куперовских пар в слабой связи, а γ_B определяет скачок сверхпроводящей волновой функции на границе SN.

Если оценить значение ξ , используя уравнение для диффузных нормальных металлов $\xi = \sqrt{\hbar D / (2\pi k_B T_c)}$ при $D = 250 \text{ см}^2/\text{с}$ и $T_c = 8,8 \text{ К}$, то получим $\xi \sim 60 \text{ нм}$, что сравнимо с диаметром нанонити Au60 и в 5–8 раз меньше длины слабой связи. Результаты аппроксимации с использованием подхода Узаделя демонстрируют, что для обоих типов джозефсоновских переходов параметр γ_B имеет схожие значения порядка 20. В то же время параметр ξ зависит от диаметра нанонитей: $\xi = 71 \text{ нм}$ для нанонитей Au60 и $\xi = 51 \text{ нм}$ для нанонитей Au30. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РФА и ПЭМ и показывают, что

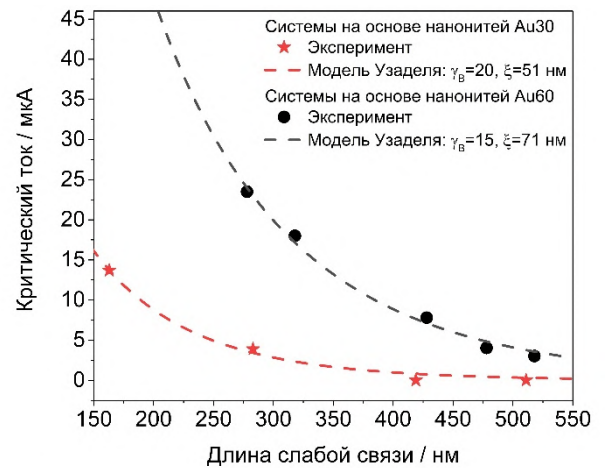


Рис. 4.16. Зависимость критического тока SNS-переходов от длины слабой связи. Чёрными точками обозначены экспериментальные значения критического тока для джозефсоновских переходов на основе нанонитей Au60, красными звёздами – на основе нанонитей Au30. Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации полученных зависимостей в рамках модели Узаделя для длинных SN-N-NS-переходов.

эффективная длина когерентности становится меньше для поликристаллических нанонитей малого диаметра из-за отражения электронов на их стенках и границах зёрен. Следует отметить, что значения ξ близки к расчётным, что позволяет описывать исследуемые системы как SNS-переходы с диффузным электронным транспортом.

4.2.4 Исследование гибридных систем Nb/Au-нанонить/Nb при различных температурах и магнитных полях

Исследование зависимостей критического тока от температуры и напряжённости внешнего магнитного поля проводили для джозефсоновского перехода на основе нанонити Au60 с длиной слабой связи $L_{wl} = 320$ нм и удельным сопротивлением $\rho = 2,9$ мкОм·см. По сравнению с величинами сопротивлений из предыдущего раздела, большее значение ρ у этого участка нанонити можно объяснить наличием межзёрненной границы в месте слабой связи. Для построения зависимости $I_c(T)$ значения критического тока определяли путём анализа прямого хода ВАХ, зарегистрированных при температурах вплоть до 13 мК с использованием двухточечной схемы измерения (см. рис. 4.17а). Как показано на рисунке 4.17б, экспериментальные точки хорошо описываются в рамках подхода Узаделя, использованного ранее при анализе зависимостей $I_c(L_{wl})$. Значения параметров $\xi = 75$ нм и $\gamma_B = 11$, определённые в ходе аппроксимации, согласуются с указанными ранее значениями $\xi = 71$ нм и $\gamma_B = 15$. При самой низкой температуре 13 мК критический ток достигает 39,4 мкА.

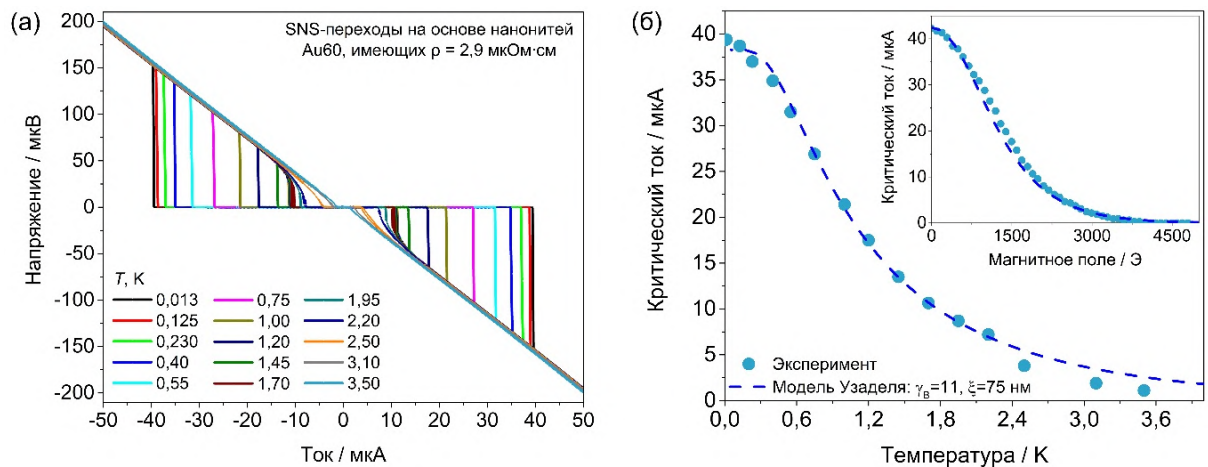


Рис. 4.17. (а) Вольтамперные характеристики джозефсоновского перехода на основе нанонити Au60 с длиной слабой связи 320 нм и удельным сопротивлением 2,9 мкОм·см, измеренные при различных температурах. (б) Температурная зависимость критического тока, зарегистрированная в нулевом магнитном поле для этого джозефсоновского перехода. На вставке представлена зависимость критического тока от напряжённости магнитного поля. Магнитное поле приложено перпендикулярно длинной оси нанонити. Экспериментальные данные (синие точки) аппроксимированы согласно модели Узаделя (синие пунктирные линии).

В большинстве случаев при приложении внешнего магнитного поля перпендикулярно току, протекающему через участок слабой связи SNS-перехода, сверхток начинает осциллировать с периодом кванта магнитного потока Φ_0 . Такое поведение соответствует периодическому вхождению сверхпроводящих джозефсоновских вихрей в область слабой связи. Однако в работах [168,169] показано, что такая зависимость характерна не для всех случаев. Если длина слабой связи в джозефсоновском переходе меньше магнитной длины $\xi_H = \sqrt{\Phi_0/H}$ (H – напряжённость внешнего магнитного поля), то вхождение джозефсоновских вихрей в переход будет невыгодно. В результате осцилляций криттока на зависимости от внешнего магнитного поля наблюдаться не будет, а будет происходить монотонное затухание криттока с ростом магнитного поля, приложенного перпендикулярно переходу.

В данной работе вплоть до магнитных полей величиной $H = 4000$ Э магнитная длина составляет более 72 нм, что превышает диаметр нанонити, равный 60 нм. По этой причине экспериментальная зависимость $I_c(H)$ соответствует ситуации, описанной выше: происходит монотонное уменьшение измеряемого критического тока с ростом магнитного поля (см. вставку на рис. 4.17б). Полное подавление криттока наблюдается примерно при 4000 Э. Для аппроксимации экспериментальной зависимости $I_c(H)$ также использовался подход Узаделя. Как показано на вставке к рисунку 4.17б, экспериментальные данные количественно согласуются с результатами моделирования.

В конце этого раздела следует отметить, что несмотря на присутствие слоя непроводящего полимера ПВП на поверхности нанонитей после их извлечения из темплата, все SNS-переходы проводят электрических ток. По всей видимости, тонкая оболочка полимера, имеющая толщину не более 10 нм, удаляется в ходе травления образцов в аргоновой плазме перед напылением контактов в процессе электронной литографии.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность изготовления джозефсоновских переходов на основе нанонитей золота, электронно-транспортные свойства которых не уступают аналогам, представленным в литературе. Высокие плотности критического тока и тока разрушения в сочетании со стабильностью наноструктур в течение длительного времени являются следствием однородной морфологии и крупнокристаллической структуры нитей, формируемых в ходе потенциостатического электроосаждения золота в темплатах АОА. Рассеяние электронов на границах зёрен в поликристаллических образцах препятствует проявлению эффекта близости в широком диапазоне длин слабой связи, поэтому для нанонитей диаметром 30 нм в дальнейшем можно использовать меньшие значения перенапряжения, чтобы обеспечить кинетический контроль процесса осаждения и рост кристаллитов большего размера.

4.2.5 Перспективы использования гибридных систем Nb/Au-нанонить/Nb

Суспензии неагрегированных длинных нанонитей золота являются удобными объектами для исследования более сложных устройств. Например, предложенная в данной работе методика позволяет использовать единичные нанонити для изготовления компактных сверхпроводящих квантовых интерферометров различных типов, в т. ч. двух- и трёхпереходных СКВИДов, состоящих из близко расположенных нанонитей, помещённых между сверхпроводящими электродами (рис. 4.18). Нашими коллегами из МФТИ и МГУ им. М.В.Ломоносова была разработана схема сверхпроводящего искусственного нейрона, способного моделировать поведение биологической системы в случае заболеваний или под действием медикаментов [170]. Эксперименты совместно с моделированием показали, что сверхпроводящий контур с тремя SNS-контактами на основе нанонитей золота может имитировать активность специфических биологических нейронов за счёт генерации квантованного всплеска напряжения, форма которого близка к таковой в нейрофизиологических процессах. Помимо этого, участки нанонитей золота могут выступать в качестве сегментов нормального металла в сегментированных наноструктурах, содержащих ферромагнитный материал (см. раздел 4.4). Благодаря уникальным свойствам джозефсоновских контактов с магнитным барьером, становятся возможными реализации эффективных устройств криогенной памяти и инверторов фазы.

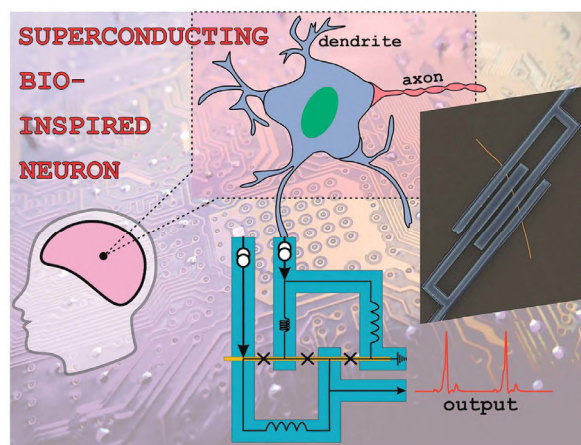


Рис. 4.18. Схематическое изображение биологического нейрона и его искусственного аналога из сверхпроводящего материала. В правой части рисунка приведено РЭМ-изображение трёхпереходного СКВИДа на основе нанонити золота, размещённой между ниобиевыми электродами.

4.3 Нитевидные наноструктуры кобальта

4.3.1 Особенности электроосаждения кобальта на гладких электродах

После демонстрации успешного изготовления джозефсоновских переходов на основе нанонитей из нормального металла перейдём к изучению свойств гибридных систем, содержащих слабую связь из ферромагнитного материала. Поскольку в работе [34] авторам удалось наблюдать проявление эффекта близости для нанонитей кобальта, полученных при помощи электроосаждения из электролита, содержащего 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 , мы решили взять этот состав за основу для исследования процессов роста осадков кобальта при различных условиях электроосаждения. Концентрация кобальта в выбранном электролите является высокой, поэтому ожидается высокая плотность тока и возможен существенный вклад омического падения потенциала в растворе в измеряемую величину электродного потенциала.

Перед проведением экспериментов по формированию нанонитей кобальта в пористых темплатах АОА были изучены особенности электрокристаллизации кобальта на гладких Si/Au электродах. Для определения диапазона рабочих потенциалов были сняты циклические вольтамперограммы осаждения кобальта со скоростью развёртки 20 мВ/с (рис. 4.19). В одном случае регистрировали данные без iR -коррекции, в другом величина скомпенсированного сопротивления составляла 60 Ом ($\sim 90\%$ от величины

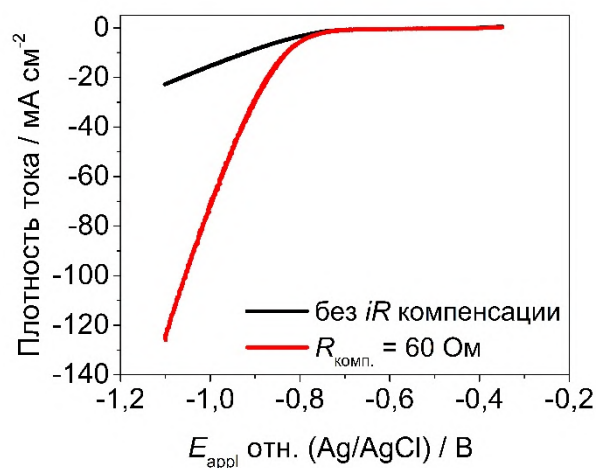


Рис. 4.19. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на гладком электроде Si/Au с предварительно осаждённым слоем Co в растворе, содержащем 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 . Чёрная кривая соответствует случаю без iR компенсации, а красная — эксперименту, в котором величина скомпенсированного сопротивления равнялась 60 Ом. Скорость развёртки потенциала составляла 20 мВ/с.

сопротивления между рабочим электродом и кончиком капилляра Луггина, как будет показано далее). Полученные данные указывают на то, что осаждение кобальта с приемлемой скоростью ($\sim 1\text{--}2$ мА/см²) начинается при приложенном потенциале $-0,75$ В. Этот потенциал был выбран в качестве отправного в серии дальнейших последовательных экспериментов. Стоит отметить, что уже на данном этапе видна необходимость использования iR -компенсации в случае больших омических вкладов, поскольку при одинаковых плотностях тока наблюдаются существенные сдвиги потенциала.

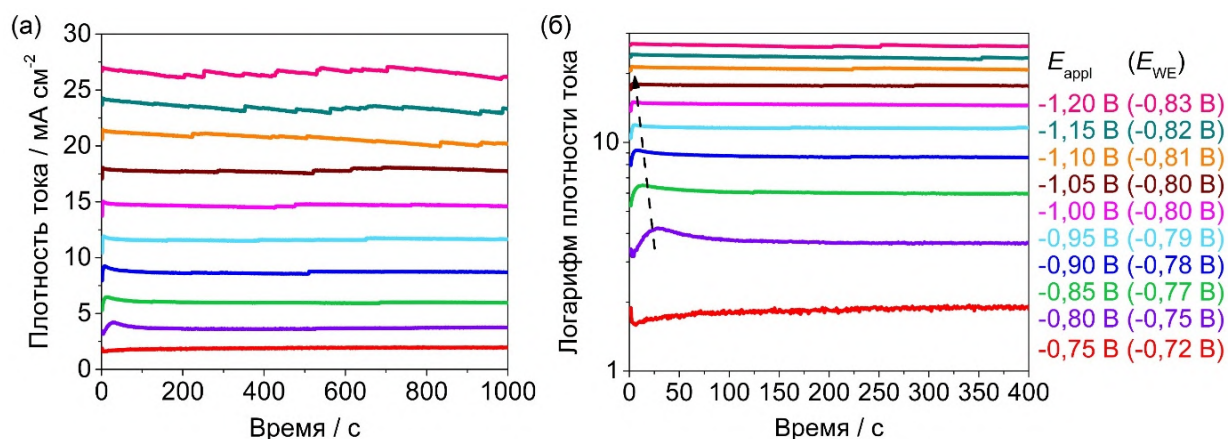


Рис. 4.20. (а) Хроноамперограммы электрокристаллизации кобальта на гладкой подложке Si/Au при различных приложенных катодных потенциалах E_{appl} без использования iR -компенсации. (б) Начальные участки транзиев осаждения кобальта, построенные в полулогарифмических координатах. В скобках указаны значения действительных потенциалов рабочего электрода E_{WE} , пересчитанные с учётом iR -вклада.

На рисунке 4.20а представлены хроноамперограммы процессов электроосаждения кобальта при различных приложенных потенциалах E_{appl} . Стационарные значения плотности тока закономерно увеличиваются при приложении более отрицательных потенциалов, т. е. с увеличением перенапряжения. При потенциалах отрицательнее $-1,0$ В становится существенным вклад выделения водорода: на зависимостях появляются скачки тока, связанные с отрывом пузырьков газа от поверхности электрода. Начальные участки транзиев осаждения отдельно построены в полулогарифмических координатах на рисунке 4.20б. На графиках виден характерный максимум тока, который смещается в сторону более коротких времён для более отрицательных потенциалов осаждения (сдвиг отмечен чёрной пунктирной стрелкой). До него процесс роста протекает в нестационарном режиме: происходит зарождение, изменяется градиент концентрации электроактивных частиц вблизи поверхности растущего осадка, а также возможна эволюция морфологии и микроструктуры осадка [115]. С ростом перенапряжения и плотности тока продолжительность данного участка сокращается. Нескомпенсированные сопротивления раствора электролита между рабочим электродом и кончиком капилляра Лугина, определённые после каждого осаждения методом прерывания тока,

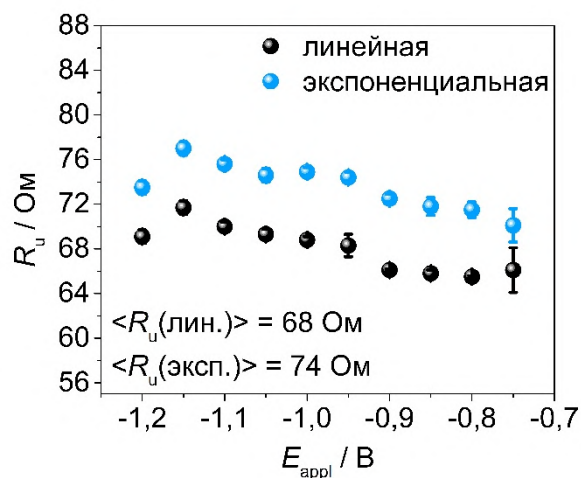


Рис. 4.21. Значения нескомпенсированного сопротивления раствора R_u в зависимости от приложенного катодного потенциала E_{appl} .

приведены на рисунке 4.21. Значения, полученные в результате линейной и экспоненциальной аппроксимации начального участка релаксации потенциала, составляют 68 ± 2 Ом и 74 ± 2 Ом соответственно. Наблюдаемое увеличение сопротивления с ростом перенапряжения может быть вызвано большей газонаполняемостью раствора за счёт интенсивного выделения водорода при более отрицательных потенциалах осаждения.

Как было отмечено в обзоре литературы (раздел 2.3.2), высокие значения некомпенсированного сопротивления в сочетании с высокими токами при больших перенапряжениях обуславливают необходимость учёта iR -вклада. Поляризационные кривые осаждения кобальта для приложенных катодных потенциалов E_{appl} и реальных потенциалов E_{WE} , рассчитанных по уравнению (4.1), построены на рисунке 4.22. Можно отметить, что действительные потенциалы осаждения лежат в более узком диапазоне, нежели чем задаваемые: разница между минимальным и максимальным значениями E_{WE} не превышает ~ 100 мВ (см. зелёную кривую), в то время как окно приложенных потенциалов составляет интервал в 450 мВ (см. красную кривую).

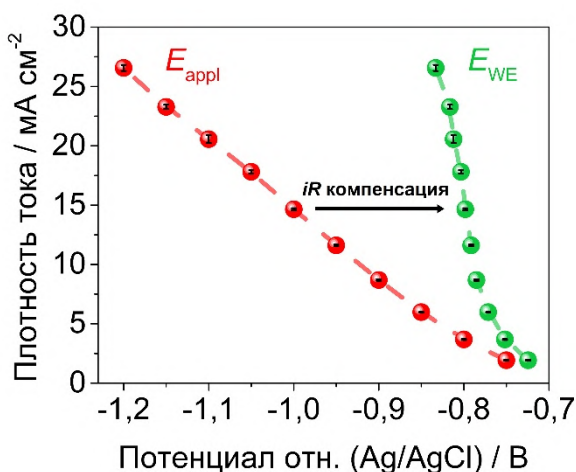


Рис. 4.22. Стационарные поляризационные кривые осаждения кобальта из электролита, содержащего 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 . Красные точки соответствуют приложенным катодным потенциалам E_{appl} , а зелёные точки — реальным электродным потенциалам E_{WE} , пересчитанным по уравнению (4.1).

Корректность полученных значений можно оценить другим способом, учитывая, что $j = \kappa \Delta E / z$, где j — плотность катодного тока, κ — электропроводность электролита, $\Delta E = iR_u$ — омическое падение потенциала, z — расстояние между электродами [55]. Подставляя значения j и ΔE для различных электродных потенциалов из экспериментальных данных, а также принимая $\kappa = 0,05$ См/см для концентрированного раствора CoSO_4 при 298 К [171], получаем значения межэлектродного расстояния 0,65–0,70 см, которые согласуются с расстоянием, использованным в электрохимической ячейке в настоящей работе ($z = 0,7$ см).

Таким образом, без применения iR -коррекции значения потенциалов осаждения оказываются существенно завышены. Это препятствует установлению корректной корреляции между перенапряжением и структурой формируемых осадков. По этой причине во всех экспериментах по осаждению кобальта в пористые темплаты АОА проводили компенсацию 90% сопротивления.

4.3.2 Электрохимическое формирование нанонитей кобальта в темплатах АОА с использованием iR -компенсации

Зависимости плотности тока от времени при потенциостатическом осаждении нанонитей кобальта в темплаты АОА (рис. 4.23а) свидетельствуют о том, что при $E_{WE} = -0,8$ В процесс протекает в кинетическом режиме, поскольку ток не зависит от времени. При потенциале рабочего электрода $-1,0$ В кобальт осаждается в диффузионном режиме, так как плотность тока постепенно увеличивается по мере заполнения каналов пористой плёнки металлом. При промежуточных потенциалах реализуется область смешанной кинетики. Увеличенные участки кривых (рис. 4.23б) коррелируют с представленными данными: с ростом перенапряжения максимум зародышеобразования смещается в сторону меньших времён и при потенциалах от $-0,85$ до $-1,0$ В становится неразличимым.

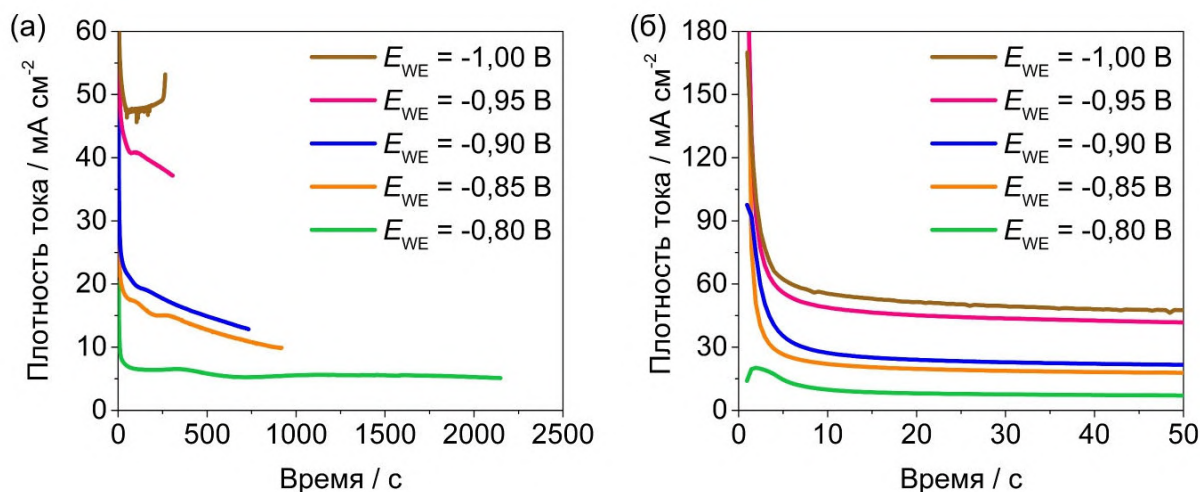


Рис. 4.23. (а) Хроноамперограммы электроосаждения нанонитей кобальта в темплаты АОА при различных потенциалах рабочего электрода с использованием iR -компенсации. Величина скомпенсированного сопротивления составляла 60 Ом. Плотность прошедшего заряда в каждом образце равнялась 12,5 Кл/см². (б) Начальные участки транзиентов тока при осаждении кобальта в темплаты АОА.

На рисунке 4.24 показаны РЭМ-изображения поперечных сколов нанокомпозитов Co_АОА, полученных при различных потенциалах рабочего электрода E_{WE} . Для всех образцов наблюдается однородный фронт роста металла, обусловленный высокоупорядоченной структурой АОА в сочетании с подобранными условиями

электроосаждения. Как и в случае нанонитей золота, различия в равномерности заполнения темплатов для низких и высоких перенапряжений могут быть вызваны процессами зародышеобразования. Исходя из данных хроноамперометрии, для осаждения при потенциалах положительнее $-0,85$ В характерна прогрессирующая нуклеация, когда плотность зародышей постепенно увеличивается со временем. Это объясняет менее однородный фронт роста нанонитей при низких перенапряжениях. С ростом абсолютного значения потенциала осаждения реализуется мгновенная нуклеация, которая приводит к меньшему разбросу нанонитей по длине. Несмотря на то что плотность заряда ($12,5$ Кл/см²) и величина скомпенсированного сопротивления (60 Ом) были одинаковыми для всех образцов, нанонити, полученные при более отрицательных электродных потенциалах, имеют бóльшую длину. Это указывает на уменьшение доли заполненных пор, связанное с увеличением скорости выделения водорода при высоких перенапряжениях [172]. Значения скорости роста нанонитей при различных E_{WE} приведены в таблице 4.3.

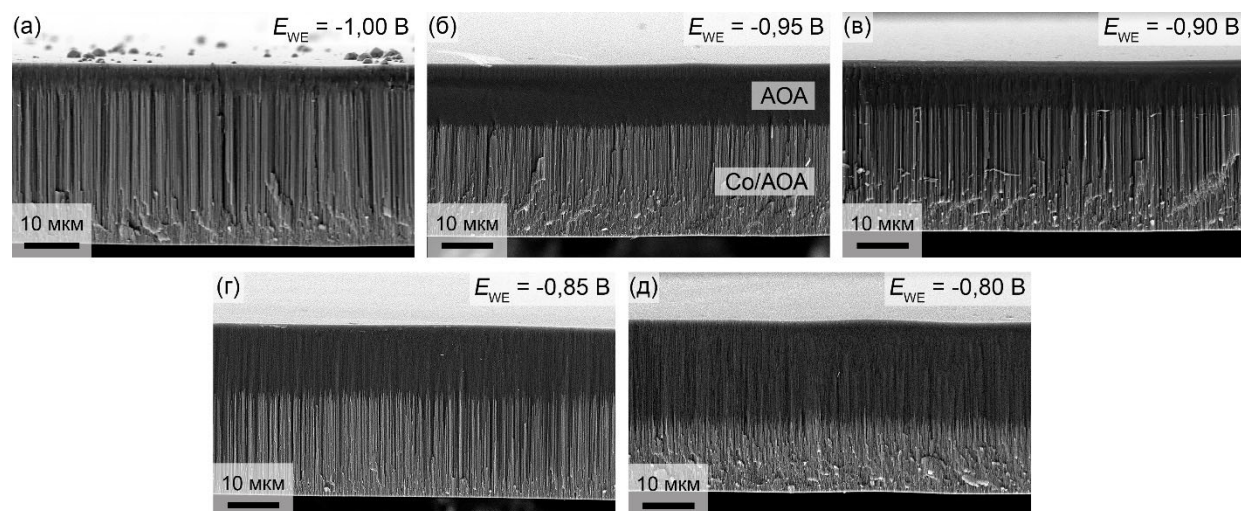


Рис. 4.24. РЭМ-изображения поперечных сколов нанокмпозитов Co_AOA, полученных при потенциале рабочего электрода (а) $-1,00$ В, (б) $-0,95$ В, (в) $-0,90$ В, (г) $-0,85$ В и (д) $-0,80$ В. Величина скомпенсированного сопротивления составляла 60 Ом. Плотность прошедшего заряда в каждом образце равнялась $12,5$ Кл/см².

Таблица 4.3. Характеристики нанонитей кобальта в зависимости от потенциала осаждения.

Потенциал рабочего электрода E_{WE} , В	Время осаждения, с	Длина нанонитей кобальта, мкм	Скорость роста нанонитей кобальта, нм/с
$-0,80$	2148	$13,5 \pm 0,5$	6 ± 1
$-0,85$	918	$19,3 \pm 0,6$	21 ± 1
$-0,90$	733	$24,0 \pm 0,2$	33 ± 1
$-0,95$	307	$21,2 \pm 0,2$	69 ± 1
$-1,00$	264	$28,0 \pm 0,2$	106 ± 2

Пример РЭМ-изображения единичных кобальтовых нанонитей, полученных после растворения темплата АОА в NaOH с добавлением поливинилпирролидона (ПВП), представлен на рисунке 4.25. Как и в случае одномерных наноструктур золота, при извлечении кобальта стабилизатор ПВП также помогает избежать агрегации единичных нитей и получить хорошо диспергируемую суспензию для дальнейшего исследования.

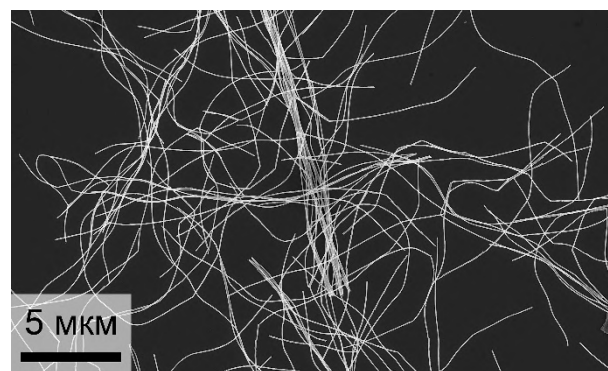


Рис. 4.25. РЭМ-изображение нанонитей кобальта, полученных после селективного растворения темплата АОА в водном растворе NaOH с добавлением поливинилпирролидона.

4.3.3 Связь преимущественного направления роста нанонитей кобальта и реального потенциала рабочего электрода

Рентгенограммы нанокompозитов Co_AOA, снятые с нижней стороны оксидной плёнки после удаления золотого токосъёмника с помощью ионного травления, показаны на рисунке 4.26а. Для всех использованных потенциалов осаждения наблюдается кристаллизация гексагональной фазы кобальта (база данных ICDD PDF 2, карточка [5-727]). Рефлексы, соответствующие оксидным фазам, не обнаружены, что свидетельствует о корректно подобранных условиях электроосаждения. Для образца, полученного при $E_{WE} = -0,85$ В, появление рефлекса (*) вызвано частицами золота, оставшимися после травливания токосъёмника. Все остальные пики на рентгенограммах относятся к фазе кобальта. Высокая интенсивность рефлекса при $2\theta = 41,6^\circ$ (Co $(10\bar{1}0)_{hcp}$) или $2\theta = 75,9^\circ$ (Co $(11\bar{2}0)_{hcp}$) и малая ширина линий указывают на то, что нанонити имеют преимущественное направление роста. Об этом же свидетельствует слабая интенсивность пика $(10\bar{1}1)$ по сравнению с поликристаллической объёмной ГПУ фазой Co, где его интенсивность максимальна. На рисунке 4.26а приведены соотношения интегральных интенсивностей двух наиболее ярко выраженных рефлексов $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$. Видно, что при смещении потенциала осаждения в область более отрицательных значений происходит постепенное изменение преимущественного направления роста нанонитей с $[10\bar{1}0]$ на $[11\bar{2}0]$. Для количественного анализа предпочтительного направления роста металла в порах темплата были рассчитаны коэффициенты текстуры по формуле Харриса [113,140,173]:

$$F_{hkl} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{1/N \times \sum_{hkl} (I(hkl)/I_0(hkl))}, \quad (4.3)$$

где $I(hkl)$ и $I_0(hkl)$ – относительные интенсивности рефлексов (hkl) в исследуемом образце и в нетекстурированном порошке ГПУ фазы Co (ICDD PDF 2, [5-727]) соответственно. N – количество рассматриваемых рефлексов; в данной работе $N = 7$. Если коэффициент текстуры > 1 , это означает, что длинная ось нанонити ориентирована вдоль кристаллографического направления $[hkl]$. Согласно рисунку 4.26б, для всех рефлексов, кроме $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$, коэффициенты текстуры меньше единицы. При потенциалах рабочего электрода $E_{WE} = -0,8, -0,85$ и $-0,9$ В нанонити кобальта имеют только одну предпочтительную ориентацию вдоль направления $[10\bar{1}0]$, причём значение коэффициента текстуры постепенно уменьшается с увеличением перенапряжения. Начиная с $E_{WE} = -0,95$ В, коэффициент $F_{11\bar{2}0}$ резко увеличивается до $\sim 3,5$, поэтому нанонити обладают более сложной двухкомпонентной текстурой с преимущественными направлениями роста $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$. При наиболее отрицательном потенциале осаждения $-1,0$ В коэффициент $F_{11\bar{2}0}$ примерно в два раза превышает $F_{10\bar{1}0}$, что свидетельствует об изменении преимущественного направления роста нанонитей на $[11\bar{2}0]$.

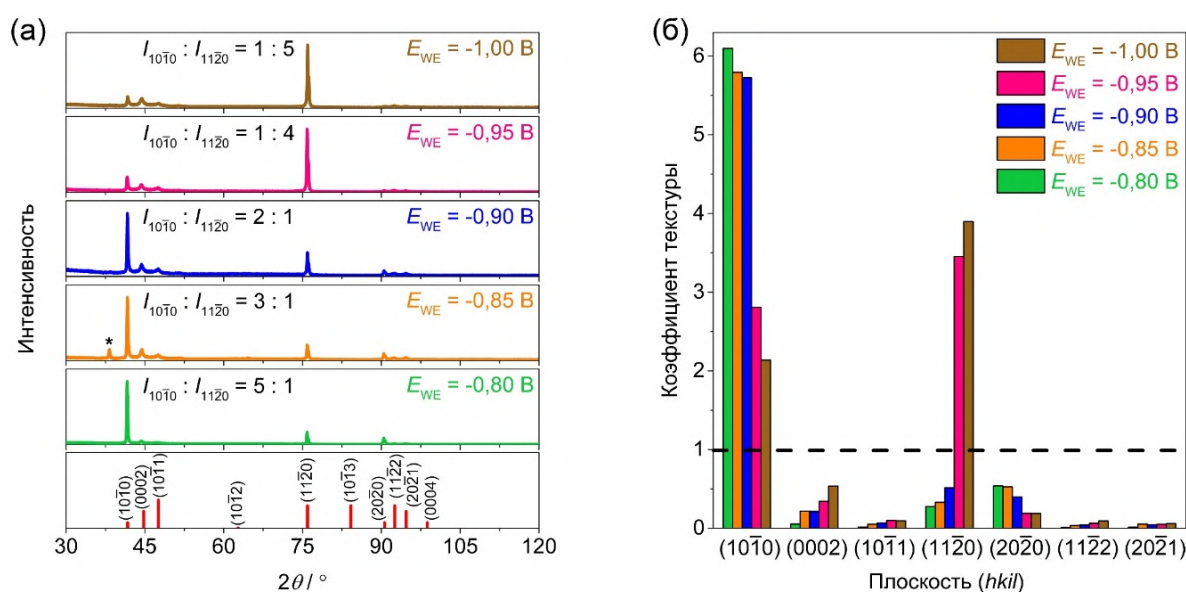


Рис. 4.26. (а) Рентгенограммы нанокомпозитов Co_AOA, в которых нанонити кобальта осаждали при различных потенциалах рабочего электрода с использованием iR -компенсации. Величина скомпенсированного сопротивления составляла 60 Ом, плотность заряда осаждения – $12,5$ Кл/см². Положения дифракционных пиков на рентгенограмме для объёмной ГПУ фазы кобальта (база данных ICDD PDF 2, карточка [5-727]) обозначены красными линиями на нижней вставке. (б) Рассчитанные коэффициенты текстуры F_{hkl} для массивов нанонитей Co в зависимости от потенциала рабочего электрода.

Оценка размера кристаллитов с использованием формулы Шеррера даёт значения более 100 нм, что превышает предел применимости данного подхода. Дополнительное

осложнение возникает из-за того, что уширение пиков может быть вызвано не только конечным размером областей когерентного рассеяния, но и инструментальным уширением, микронапряжениями в нанонитях, а также дефектами упаковки, свойственными металлическому кобальту. Следовательно, данное значение размера кристаллитов нужно рассматривать только как нижнюю оценку.

Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [74], где авторы исследовали, как направление роста кобальтовых нанонитей зависит от плотности тока. Было показано, что при низкой плотности тока $2,6 \text{ мА/см}^2$ нанонити обладают текстурой вдоль направления $[10\bar{1}0]$, обусловленной ростом граней кристалла по принципу наименьшей энергии. При переходе к более высокой плотности тока $7,8 \text{ мА/см}^2$ становится существенным процесс выделения водорода. Из-за адсорбции водорода на поверхности электрода стабилизируется грань $(11\bar{2}0)$, что приводит к изменению преимущественной ориентации нанонитей на $[11\bar{2}0]$. Подобный механизм был предложен ранее для металлов, кристаллизующихся как в кубической, так и в гексагональной сингонии [62,174]. В нашем случае наблюдаемые структурные особенности также могут быть объяснены аналогичными причинами, только варьируемым параметром является не плотность тока, а потенциал рабочего электрода.

4.3.4 Морфология и структура нанонитей кобальта

Особенности морфологии и структуры единичных нанонитей кобальта после извлечения из темплата АОА показаны на рисунке 4.27. Данные представлены для двух крайних значений потенциала рабочего электрода $E_{\text{WE}} = -0,8$ и $-1,0 \text{ В}$, при которых формируются нанонити с характерными преимущественными направлениями роста. Согласно ПЭМ-изображениям, нанонити имеют ровную поверхность и средний диаметр $67 \pm 3 \text{ нм}$. Дифракционные картины, снятые с области около 300 нм , свидетельствуют о монокристаллической структуре кобальта с предпочтительной ориентацией вдоль направления $[10\bar{1}0]$ для $E_{\text{WE}} = -0,8 \text{ В}$ (рис. 4.27а) и $[11\bar{2}0]$ для $E_{\text{WE}} = -1,0 \text{ В}$ (рис. 4.27б). Данные ПЭМ высокого разрешения и диаграммы быстрого преобразования Фурье подтверждают эти результаты: на изображениях можно увидеть ряды колонок атомов в гексагональной упаковке. Расстояние между рядами составляет около $0,21$ и $0,12 \text{ нм}$ для нанонитей, осаждённых при потенциалах $E_{\text{WE}} = -0,8$ и $-1,0 \text{ В}$ соответственно. Эти значения близки к межплоскостным расстояниям $d(10\bar{1}0)_{\text{hcp}} = 0,2165 \text{ нм}$ и $d(11\bar{2}0)_{\text{hcp}} = 0,1252 \text{ нм}$ в структуре Co.

В обоих случаях вокруг поверхности нанонитей присутствует слой оксида кобальта толщиной 3 нм . Его ГЦК структура подтверждается диаграммой быстрого преобразования

Фурье на ПЭМ-изображении высокого разрешения для нанонити кобальта, полученной при высоком перенапряжении (см. правое изображение на рис. 4.27б). Тонкая оксидная оболочка, по-видимому, возникает после растворения темплата в щелочной среде, однако она не должна существенно влиять на свойства гибридных структур на основе нанонитей в дальнейших экспериментах, так как перед напылением контактов образцы подвергаются процедуре ионного травления. Все приведённые выше соображения о структуре нанонитей согласуются с результатами РФА. Совокупность данных микроскопии и рентгенофазового анализа подтверждает, что методика *iR*-компенсации позволяет установить более корректную зависимость между преимущественным направлением роста нанонитей кобальта и реальным перенапряжением в условиях темплатного электроосаждения.

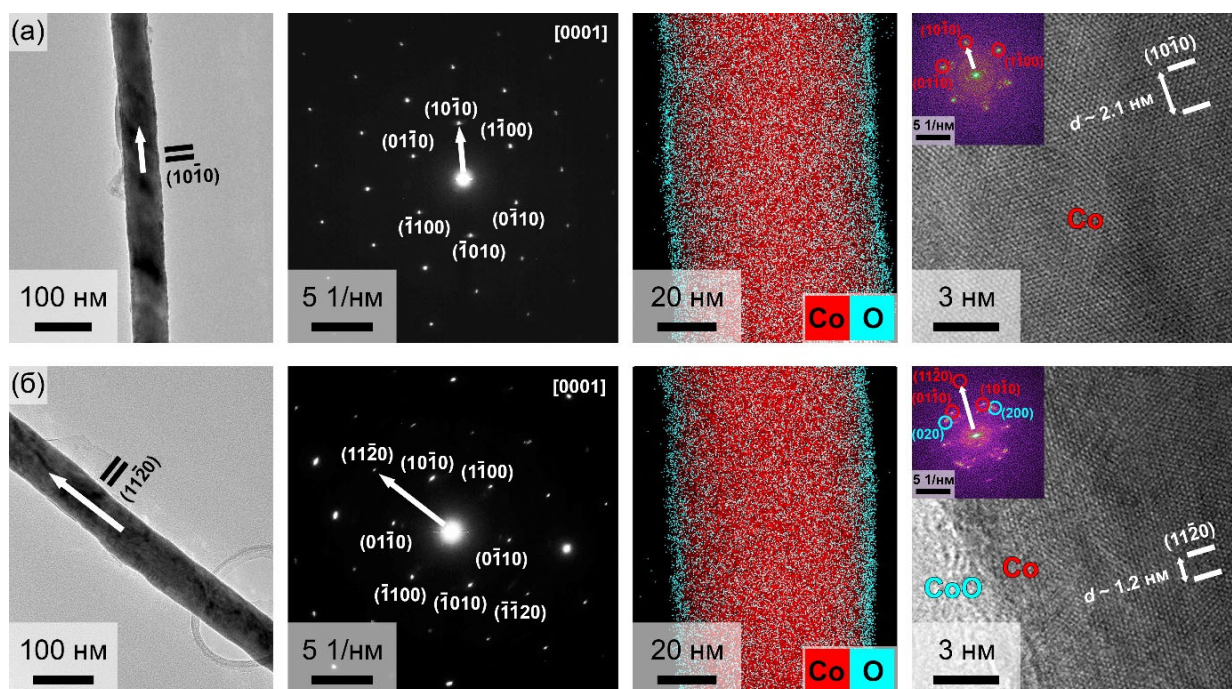


Рис. 4.27. ПЭМ-изображения, картины электронной дифракции с выделенной области, карты элементного состава и ПЭМ-изображения высокого разрешения с соответствующими диаграммами быстрого преобразования Фурье для (а) нанонитей кобальта, осаждённых при $E_{WE} = -0,8$ В, которые имеют кристаллическую ГПУ структуру с преимущественным направлением роста $[10\bar{1}0]$, (б) нанонитей кобальта, осаждённых при $E_{WE} = -1,0$ В с преимущественной ориентацией вдоль направления $[11\bar{2}0]$. На правых панелях ПЭМ-изображений высокого разрешения указано расстояние d между 10 атомными слоями.

Важность анализа *iR*-вклада можно подтвердить, сравнив результаты данной работы с ранее опубликованным исследованием [132], где авторы использовали похожие условия электроосаждения кобальта в поликарбонатные трековые мембраны: электролит с $\text{pH} = 3,8$, содержащий 0,63 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 , трёхэлектродную ячейку с Pt вспомогательным электродом и Ag/AgCl электродом сравнения, комнатную температуру. Эксперименты проводили в потенциостатическом режиме при катодных потенциалах $[-0,9 \div -1,2]$ В,

однако существенного влияния перенапряжения на направление роста нанонитей обнаружено не было. Поскольку кобальт осаждали без iR -компенсации, реальные электродные потенциалы лежали в более узком диапазоне значений, не достаточном для существенного влияния на структуру нанонитей.

4.3.5 Температурные измерения сопротивления гибридных систем Nb/Co-нанонить/Nb

В данной работе во избежание загрязнения поверхности нанонитей кобальта сверхпроводящим материалом, как это происходит в случае ФИП [35,175], ниобиевые контактные площадки толщиной 200 нм изготавливали с использованием методов электронно-лучевой литографии и магнетронного напыления. На единичные нанонити напыляли несколько Nb электродов для проведения измерений четырёхточечным методом.

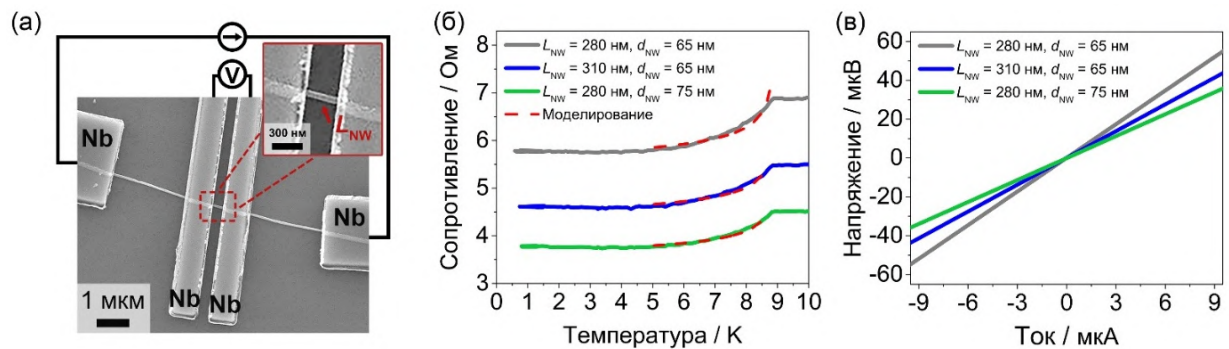


Рис. 4.28. (а) РЭМ-изображение структуры Nb/Co-нанонить/Nb со схематическим представлением стандартной четырёхточечной методики измерения удельного сопротивления. На вставке L_{NW} определяется как расстояние между внутренними краями потенциальных электродов. (б) Температурные зависимости сопротивления изготовленных гибридных систем Nb/Co-нанонить/Nb с разной длиной L_{NW} и диаметром d_{NW} нанонитей кобальта. Красные пунктирные линии описывают наилучшее соответствие экспериментальных данных резистивной модели (см. уравнение (4.2)). (в) Вольтамперные характеристики гибридных систем Nb/Co-нанонить/Nb, измеренные при температуре 1,2 К. В данной серии экспериментов нанонити Co обладали преимущественным направлением роста $[11\bar{2}0]$.

Типичное РЭМ-изображение гибридной структуры Nb/Co-нанонить/Nb представлено на рисунке 4.28а. Были получены системы на основе нанонитей Co, обладающих преимущественным направлением роста $[11\bar{2}0]$, с различными расстояниями между внутренними электродами L_{NW} и диаметрами нанонитей d_{NW} . Все они показали качественно схожее поведение. Для исследованных образцов не выявлено дальнего действующего джозефсоновского эффекта, что характерно для сильных ферромагнетиков. Сопротивление систем не падает до нуля (рис. 4.28б), а вольтамперные характеристики, измеренные при $T = 1,2$ К, демонстрируют омическое поведение (рис. 4.28в). Согласно кривым $R(T)$, температура сверхпроводящего перехода ниобиевых

электродов T_c составляет около 8,9 К. При температурах ниже T_c сопротивление структур Nb/Co-нанонить/Nb снижается. Это изменение, связанное с перераспределением сверхтока между ниобиевыми электродами и участками нанонити кобальта под шунтирующими их площадками, было описано ранее в работе [164] для гибридной системы Nb/Ni-нанонить/Nb.

Полное сопротивление образца R состоит из двух частей: $R = R_{NW} + 2R_{EL}$, где R_{NW} – сопротивление нанонити кобальта, расположенной между ниобиевыми электродами, R_{EL} – сопротивление интерфейса Nb/Co (также называемое контактным сопротивлением). В интервале температур уменьшения общего сопротивления, т. е. между 5,0 и 8,9 К, значение для R_{EL} можно записать с помощью феноменологического параметра A следующим образом: $R_{EL} = 0,5A(1-T/T_c)^{-1/4}$ [164]. Следовательно, зависимость $R(T)$ принимает вид, уже встречавшийся в разделе 4.2.3 о транспортных свойствах SNS-переходов на основе нанонитей золота:

$$R(T) = R_{NW} + A * (1 - T/T_c)^{-1/4}, \quad (4.2)$$

Красные пунктирные линии на рисунке 4.28б показывают наилучшее согласие экспериментальных точек с эффективной резистивной моделью. Для структур Nb/Co-нанонить/Nb сопротивление участка нанонити между контактами R_{NW} составляет 3–5 Ом, что соответствует среднему удельному сопротивлению $\rho_{Co} = 4,9 \pm 0,8$ мкОм·см. Полученное значение в несколько раз меньше данных, представленных в литературе для подобных электроосаждённых нанонитей кобальта (например, $\rho_{Co} = 32$ мкОм·см для монокристаллической нанонити Co с диаметром 40 нм и $L_{NW} = 600$ нм при 6 К [34]). Это свидетельствует о высоком качестве систем, изготовленных в текущей работе. Параметр A , усреднённый по трём образцам, равен $0,7 \pm 0,1$ Ом. Малое отклонение значений указывает на то, что прозрачность границы раздела Nb/Co слабо меняется для разных структур Nb/Co-нанонить/Nb. При 5 К контактное сопротивление R_{EL} составляет $0,4 \pm 0,1$ Ом, что хорошо согласуется с результатами предыдущих экспериментов по гибридным структурам на основе ферромагнитных нанонитей [34,164]. Кроме того, длину области Nb/Co, где происходит перераспределение тока, можно оценить как $l_{leak} \sim R_{EL} \pi d_{NW}^2 / \rho_{Co}$ [164]. При 5 К $l_{leak} \sim 300 \pm 25$ нм, что близко к соответствующему значению, наблюдаемому для структур Nb/Ni-нанонить/Nb.

По аналогии с нанонитями золота, используя экспериментально найденные величины удельного сопротивления ρ_{Co} , можно узнать более подробную информацию о транспортных свойствах гибридных систем и оценить длину свободного пробега электронов l_e и длину когерентности ξ_F . Если предположить, что транспорт описывается поведением свободных электронов, то l_e определяется как $l_e = m^* v_F / (q^2 n_{Co} \rho_{Co})$, где

$n_{\text{Co}} = 8\pi/3(m^*v_F/h)^3$ – плотность носителей заряда для кобальта [176]. В формулах выше $m^* = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг – эффективная масса электрона, $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона, $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $v_F = 1,5 \cdot 10^6$ м/с (значение взято из [41]) – скорость Ферми для кобальта. При низких температурах $l_e \sim 15$ нм, что сопоставимо со средней длиной свободного пробега для тонких поликристаллических плёнок кобальта [177] и в 2–3 раза превышает значения, полученные для кобальтовых нанонитей, изготовленных методом электронно-лучевой литографии [41] и осаждением с помощью сфокусированного электронного пучка (FEVID) [178]. Данное сравнение показывает, что темплатное электроосаждение позволяет формировать нанонити, обладающие более крупнокристаллической структурой, однако рассеяние, происходящее на поверхности наноструктур и межзёренных границах, всё равно оказывает влияние на транспортные свойства. Величина длины когерентности $\xi_F = \sqrt{\hbar D/E_{\text{ex}}}$ (в этой формуле $D = v_F l_e/3$ – коэффициент диффузии, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $E_{\text{ex}} = 309$ мэВ – обменная энергия для кобальта [14]) оценивается примерно в 4 нм. Полученное значение является разумным для ферромагнетика с сильными обменными взаимодействиями, подавляющими сверхпроводимость, что и наблюдалось в наших экспериментах.

Удельное сопротивление системы Nb/Co-нанонить/Nb при комнатной температуре $\rho_{\text{Co}}(300 \text{ K}) = 26$ мОм·см имеет тот же порядок, что и удельное сопротивление кобальтовых нанонитей, полученных при помощи осаждения в пористые трековые поликарбонатные мембраны из электролита схожего состава в работе [179]. Коэффициент остаточного сопротивления $\text{RRR} = \rho_{\text{Co}}(300 \text{ K})/\rho_{\text{Co}}(5 \text{ K}) = 5,3$. Это значение намного меньше, чем RRR для массивного кобальта высокой чистоты, где RRR может достигать 60–300 [180]. Тем не менее оно превышает $\text{RRR} \sim 1\text{--}2$, характерный для наноструктурированных Co [42,178] и Pt [40] нанонитей, полученных при помощи электронно-лучевой литографии и FEVID. Таким образом, темплатное электроосаждение позволяет изготавливать кобальтовые нанонити с лучшими транспортными характеристиками благодаря большему размеру кристаллитов, чем в случае технологий синтеза наноматериалов методами напыления и последующего структурирования.

Гибридные системы на основе нанонитей кобальта диаметром 50 ± 5 нм, ориентированных вдоль направления $[10\bar{1}0]$, также не демонстрируют наведённой сверхпроводимости от Nb электродов. Данный результат был получен для образца, осаждённого при потенциале $E_{\text{appl}} = -0,8$ В без применения iR -компенсации. Следовательно, реальный потенциал рабочего электрода имел более положительное значение. Согласно описанным выше закономерностям, осаждение при таких перенапряжениях приводит к росту нанонитей преимущественно вдоль кристаллографического направления $[10\bar{1}0]$, что

подтверждается дифракционными методами как для нанокompозита Co_AOA (рис. 4.29а), так и для единичных нанонитей после извлечения из темплата (рис. 4.29б). Сопротивление структур Nb/Co-нанонить/Nb измеряли двухточечным методом при более низких температурах (нежели в экспериментах на рис. 4.28) с использованием криостата растворения Bluefors. Все исследованные участки нанонитей, в том числе и самый короткий с длиной $L_{NW} = 155$ нм, демонстрируют резистивное поведение вплоть до температуры 13 мК (рис. 4.29в).

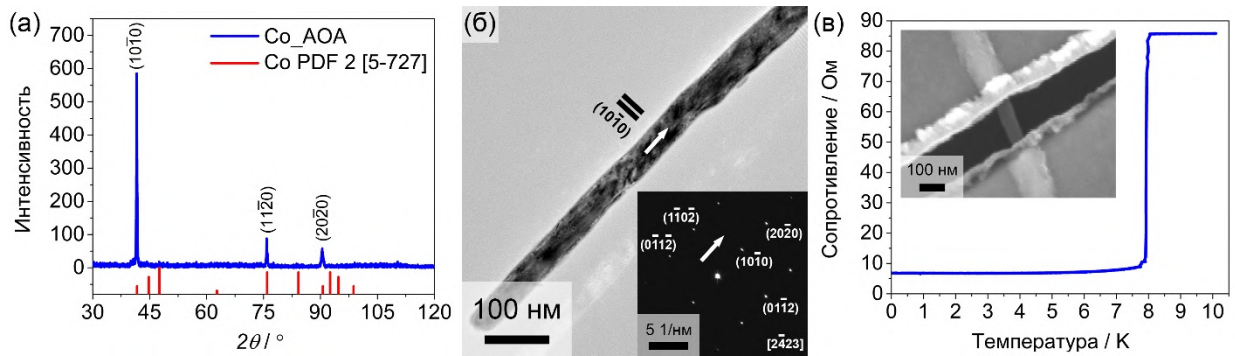


Рис. 4.29. (а) Рентгенограмма нанокompозита Co_AOA, в котором нанонити кобальта осаждали при потенциале $E_{appl} = -0,8$ В без применения iR -компенсации. Красные вертикальные линии внизу рисунка демонстрируют положение и интенсивность рефлексов в карточке [5-725] базы данных ICDD PDF 2 для поликристаллического кобальта. (б) ПЭМ-изображение и картина электронной дифракции с выделенной области для нанонитей кобальта, которые имеют кристаллическую ГПУ структуру с преимущественным направлением роста $[10\bar{1}0]$. (в) Температурная зависимость сопротивления гибридной системы Nb/Co-нанонить/Nb с длиной участка нанонити $L_{NW} = 155$ нм.

В заключение раздела следует отметить, что несмотря на отсутствие эффекта близости для гибридных структур с участками нанонитей кобальта длиной около сотен нанометров, этот результат нельзя считать малозначимым. Напротив, поскольку в данной работе использовали технологию изготовления электродов, которая не загрязняет поверхность слабой связи сверхпроводящим материалом, мы подтвердили, что на больших расстояниях сверхпроводимость подавляется обменными взаимодействиями в сильном ферромагнетике. По-видимому, наведение сверхпроводимости через участок Co нанонити длиной более 500 нм, описанное в работе [34], является артефактом методики изготовления контактов с помощью ФИП. Исходя из полученных результатов, в следующем разделе, посвящённом исследованию сегментированных нанонитей, в качестве ферромагнитной прослойки выбран никель, а не кобальт. Он обладает меньшей намагниченностью и, в отличие от кобальта, кристаллизуется в кубической сингонии, что должно способствовать образованию ровной поверхности раздела при последовательном электроосаждении ГЦК фазы золота и ферромагнитного сегмента.

4.4 Сегментированные нанонити золото-никель-золото

4.4.1 Дизайн нанонитей золото-никель-золото

В сегментированных наноструктурах Au/Ni/Au имеются широкие возможности варьирования их состава вдоль длинной оси нанонитей. В настоящей работе нами было предложено изготавливать ферромагнитные слои трёх различных толщин (10, 25 и 50 нм), чередующиеся в пределах одной нанонити, чтобы можно было проводить изучение эффекта близости на разных участках одной нанонити. Сегменты никеля располагаются между более длинными сегментами золота в 500 нм. Самый нижний сегмент Ni имеет длину 1000 нм: он сделан значительно длиннее остальных для возможности идентификации концов нанонитей при их дальнейшем исследовании с помощью электронной микроскопии и использовании в физических экспериментах. Наличие такой «стартовой точки» в сочетании с расположением других сегментов Ni на одинаковом расстоянии друг от друга позволяет выбрать определённый участок, необходимый для измерения транспортных свойств. В целом расположение сегментов в нанонитях можно описать как $Ni_{1000} - [Au_{500} - Ni_{10} - Au_{500} - Ni_{25} - Au_{500} - Ni_{50} - Au_{500} - Ni_{25}]_n$, где индексы рядом с элементами обозначают длину сегментов в нанометрах. Схематическое изображение полученных сегментированных нанонитей показано на рисунке 4.30а.

РЭМ-изображения поперечного скола нанокompозита Au/Ni/Au_AOA свидетельствуют о том, что технология осаждения с автоматической сменой растворов электролитов позволяет получить массив нанонитей с узким распределением сегментов по длине (рис. 4.30б,в). Самая длинная «стартовая точка» никеля в 1000 нм отчётливо видна на РЭМ-изображении из-за Z-контраста при проведении съёмки с использованием детектора Эверхарта-Торнли. Ферромагнитные слои толщиной 25 и 50 нм также можно различить, особенно на изображении с большим увеличением (рис. 4.30в). Учитывая, что длины всех сегментов золота одинаковы (500 нм), слои Ni толщиной 10 нм должны располагаться точно посередине между слоями Ni толщиной 25 нм. Действительно, в этих местах наблюдается еле заметное изменение контраста, указывающее на наличие тонкого слоя никеля. В нижней части массива сегменты Ni располагаются на одинаковом расстоянии от поверхности пористой плёнки. По мере увеличения количества сформированных сегментов фронт роста металла становится всё менее однородным: обратите внимание на рисунке 4.30б, что сначала самые «толстые» 50-нм слои Ni находятся на одном уровне, в то время как в верхней части массива они имеют некоторую дисперсию по расположению. Как отмечено в обзоре литературы, эта особенность может быть связана

с неодновременным образованием зародышей металла и последующим ростом осадка в условиях диффузионных ограничений.

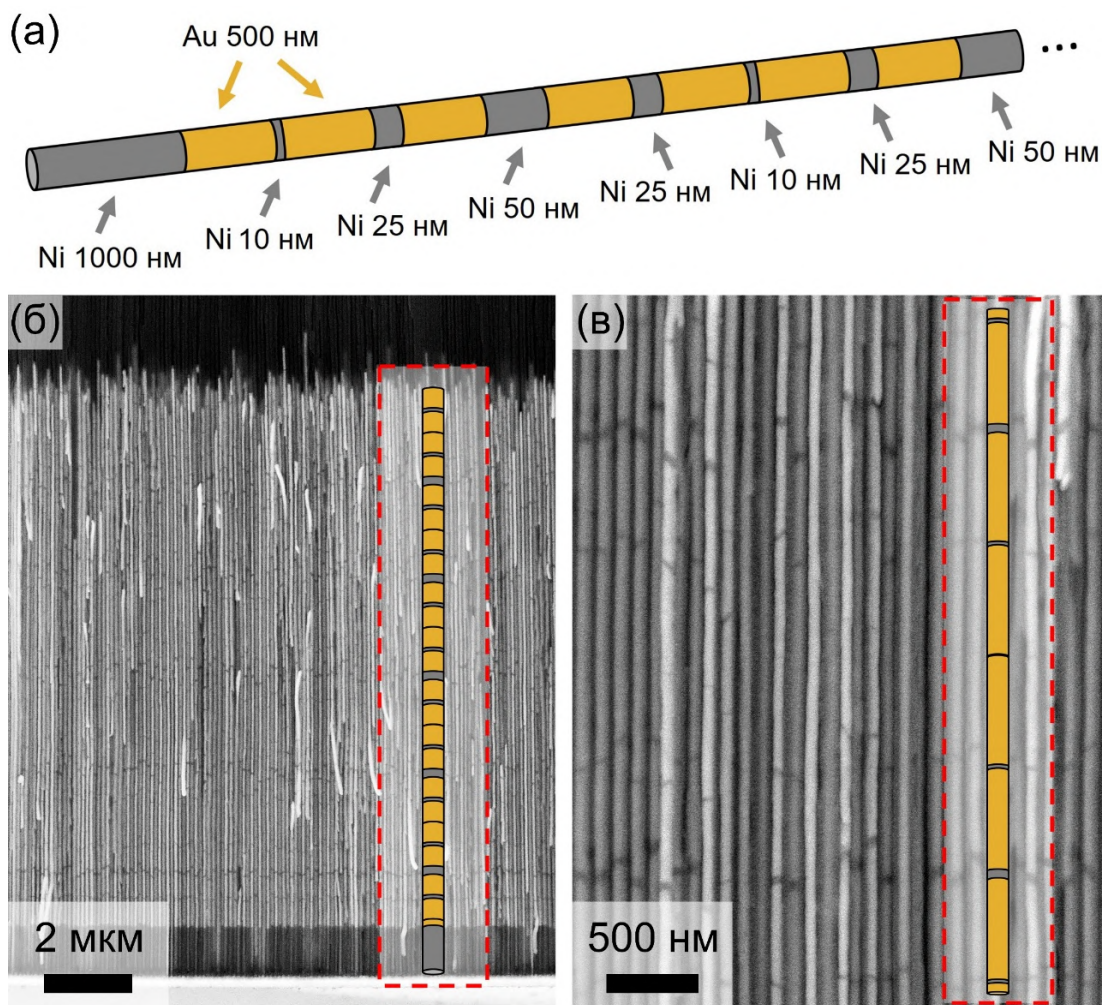


Рис. 4.30. (а) Схематическое изображение сегментированной нанонити Au/Ni/Au. (б) РЭМ-изображение поперечного скола нанокompозита Au/Ni/Au_AOA, на котором чётко различимы ряды сегментов из разных металлов. (в) РЭМ-изображение соответствующего поперечного скола, снятое при большем увеличении. Более светлые области на изображениях соответствуют сегментам Au, а более тёмные – слоям Ni.

4.4.2 Особенности роста сегментированных нанонитей в темплатах АОА

Зависимость тока от времени, зарегистрированная при осаждении сегментированных нанонитей Au/Ni/Au, представлена на рисунке 4.31а. Катодные токи, соответствующие росту никеля (серые линии) и золота (жёлтые линии) в каналах темплата, не сильно меняются на протяжении всего эксперимента, что свидетельствует о схожих условиях формирования металлических сегментов одного состава. Интервалы, где ток отсутствует, относятся к стадиям промывки сборки электродов деионизированной водой между сменами электролита. Увеличенные участки графика, построенные на рисунке 4.31б, помогают проследить, какие процессы зародышеобразования и роста происходят в случае каждого металла. Для сегментов никеля максимума зародышеобразования не наблюдается

из-за короткого времени осаждения (менее 20 с) и высоких абсолютных значений потенциалов, соответствующих импульсу зарождения и последующего роста, поэтому вероятность мгновенного зародышеобразования металлических наночастиц выше. В случае золота ток немного увеличивается при осаждении первых нескольких сегментов. Примерно в середине эксперимента начинает проявляться локальный максимум (см. пример для последних трёх сегментов Au на рис. 4.31б), после чего ток выходит на постоянное значение. Такая особенность может быть связана с изменением микроструктуры растущих слоёв, характерным для используемых условий электроосаждения золота [115]. Следует отметить, что по сравнению с однованновым методом электроосаждения анодные токи, вызванные возможным растворением или окислением [145] ферромагнитных сегментов, не наблюдаются. Это означает, что поочерёдная смена электролитов при помощи роботизированного устройства обладает преимуществом в формировании многослойных наноструктур с требуемым составом сегментов.

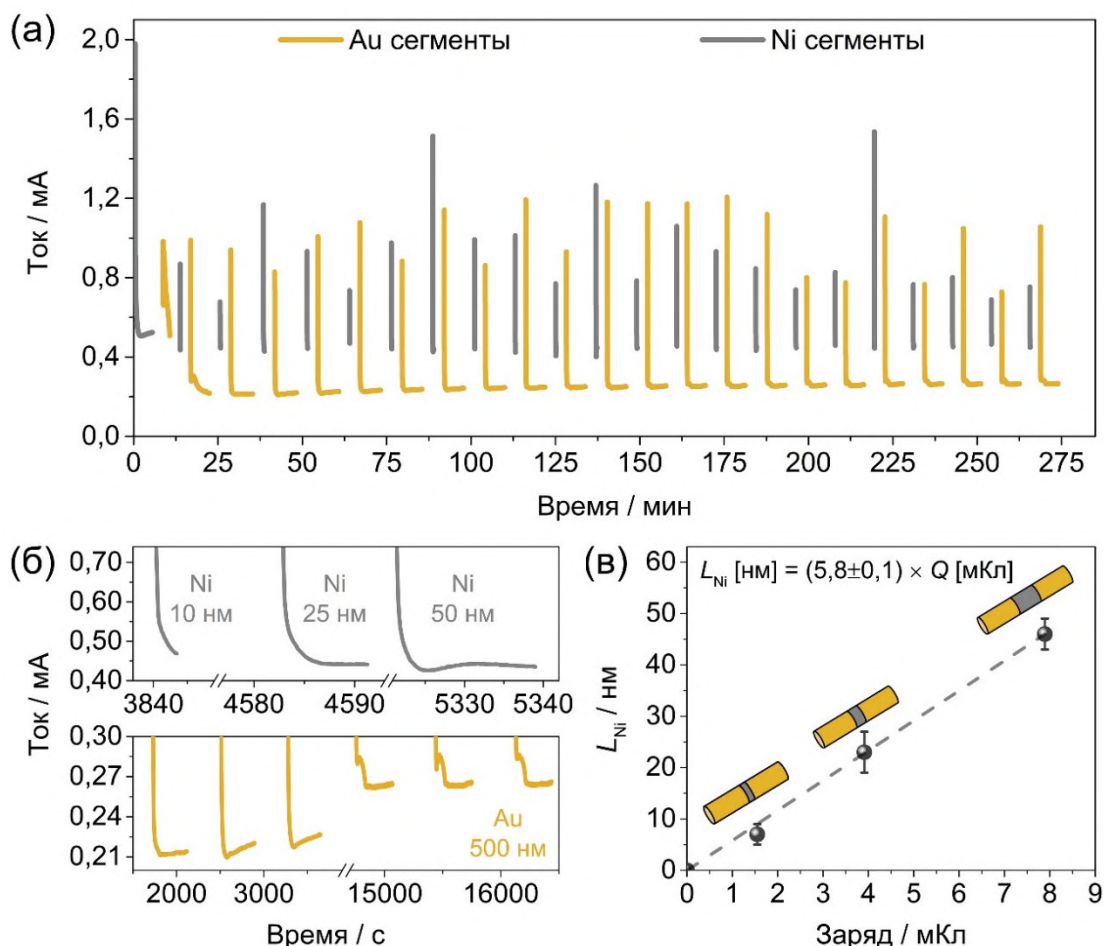


Рис. 4.31. (а) Зависимость тока от времени, зарегистрированная в ходе последовательного осаждения никеля и золота в темплат АОА с использованием роботизированной электрохимической установки. (б) Избранные участки транзиев осаждения Ni и Au. (в) Зависимость длины никелевого сегмента от заряда, потраченного на осаждение. Серая пунктирная линия представляет собой линейную аппроксимацию экспериментальных точек.

Статистический анализ микрофотографий поперечных сколов нанокompозитов и ПЭМ-изображений единичных наноструктур после извлечения из темплата показал, что средняя длина сегментов золота равняется 530 ± 50 нм, а различных слоёв никеля – 46 ± 3 нм, 23 ± 4 нм и 7 ± 1 нм. Средний диаметр нанонитей составляет 62 ± 5 нм. Малый разброс сегментов Au и Ni по длине обеспечивается путём контроля заряда, потраченного на осаждение, поскольку даже при постоянном потенциале осаждения ток может меняться от цикла к циклу из-за диффузионных ограничений. Тем самым, используя экспериментальную калибровочную зависимость длины сегмента от пропущенного заряда (рис. 4.31в), становится возможным целенаправленно синтезировать наноструктуры с требуемой толщиной ферромагнитных слоёв.

4.4.3 Морфология и состав единичных нанонитей золото-никель-золото

На рисунке 4.32а показано РЭМ-изображение единичной нанонити Au/Ni/Au, полученной после растворения темплата АОА в смеси NaOH с ПВП (по аналогии с методикой извлечения нанонитей золота и кобальта, описанной в предыдущих разделах). Поскольку большая часть исследуемого материала состоит из золота, полимерный стабилизатор и в этом случае снижает эффект агрегации нанонитей, позволяя сформировать хорошо диспергируемую суспензию с отдельными наноструктурами. Толщина полимерной оболочки, определённая в ходе длительного облучения образца электронным пучком во время РЭМ-анализа, не превышает 10 нм. Как уже было показано на примере нанонитей золота, это не повлияет на транспортные свойства гибридных структур, поскольку полимерный слой постепенно растворяется в изопропанолe и/или может быть удалён при помощи ионного травления в процессе подготовки образцов перед низкотемпературными измерениями.

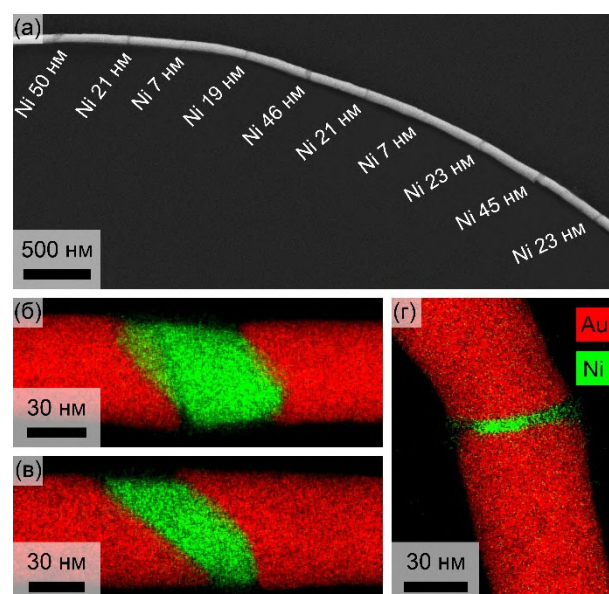


Рис. 4.32. (а) РЭМ-изображение единичной сегментированной нанонити Au/Ni/Au после растворения темплата АОА. Данные сканирующей ПЭМ и элементного картирования, демонстрирующие локальное распределение золота (красный цвет) и никеля (зелёный цвет) в участках Au/Ni/Au нанонитей с длиной ферромагнитного слоя (б) 46 нм, (в) 23 нм и (г) 7 нм.

Чтобы лучше понять состав сегментов, а также оценить качество границы раздела между ними, единичные нанонити исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. На рисунках 4.32б-г показаны изображения элементного картирования трёх областей,

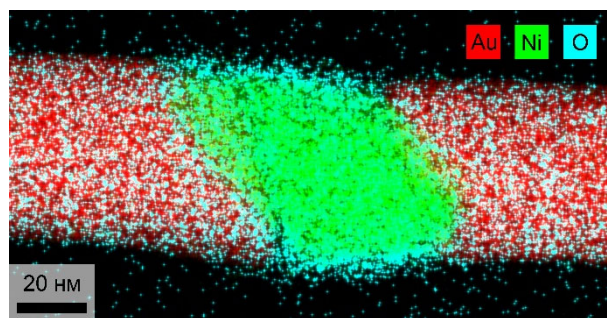


Рис. 4.33. Данные сканирующей ПЭМ и элементного картирования, демонстрирующие локальное распределение золота (красный цвет), никеля (зелёный цвет) и кислорода (голубой цвет) в участках Au/Ni/Au нанонитей с длиной ферромагнитного слоя 46 нм.

соответствующих участкам нанонитей Au/Ni/Au с разной средней толщиной ферромагнитного слоя: 46, 23 и 7 нм соответственно. Они указывают на резкий переход между сегментами золота и никеля даже в случае самого тонкого слоя ферромагнетика. Нанонити обладают ровной поверхностью, контакт между соседними сегментами прочный, расслоения между ними не наблюдается. Заметно, что сегменты никеля повторяют форму сегментов золота, расположенных под наклоном (аналогично случаю для монометаллических Au нанонитей). Эти особенности могут быть свидетельством роста монокристаллических или крупнокристаллических зёрен с хорошим кристаллографическим соответствием. Следует отметить, что после хранения суспензии нанонитей в изопропанолe в течение года наиболее «толстый» сегмент никеля имеет тенденцию к окислению с образованием слоя оксида толщиной 5 ± 1 нм (см. данные элементного картирования, включающие кислород, на рис. 4.33). При этом основная часть ферромагнитного слоя остаётся металлической, что позволяет использовать сегментированные нанонити для дальнейших исследований в течение длительного времени после их изготовления.

На рисунке 4.34а показано ПЭМ-изображение прослойки никеля толщиной 40 нм, расположенной между двумя сегментами золота. Картины электронной дифракции с выделенной области были проанализированы для участка, содержащего только золото (обозначен красным цветом на рис. 4.34а), а также для области, содержащей границы раздела Au/Ni (соответствующая область отмечена красно-зелёным градиентом на рис. 4.34а). Согласно точечной картине дифракции, характерной для монокристалла (рис. 4.34б), сегменты золота имеют ГЦК структуру (ICDD PDF 2, карточка [4-784]) и состоят из крупнокристаллических зёрен длиной не менее 250 нм. Картина, полученная с области, включающей интерфейсы Au/Ni (рис. 4.34в), демонстрирует два набора рефлексов,

идущих друг за другом (например, на рисунке обозначено семейство (220)). Эти рефлексы соответствуют кристаллическим ГЦК фазам Au и Ni (карточки [4-784] и [4-850] соответственно), которые растут последовательно друг за другом в одном направлении. Совпадающая ориентация соседних слоёв золота и никеля в сочетании с высоким качеством интерфейса между ними свидетельствуют об эпитаксиальном росте сегментов с согласованием их кристаллических решёток.

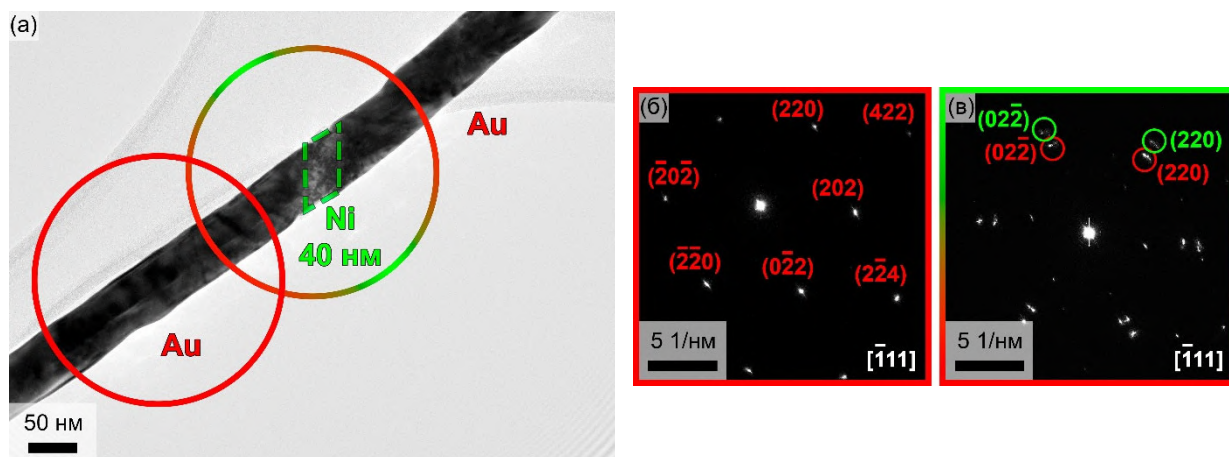


Рис. 4.34. (а) ПЭМ-изображение участка нанонити Au/Ni/Au, включающего слой никеля толщиной 40 нм между двумя сегментами золота. Красная и градиентная красно-зелёная окружности показывают области, с которых были получены дифракционные картины для сегмента Au (б) и области с интерфейсами Au/Ni (в).

4.4.4 Демонстрация эффекта наведённой сверхпроводимости для гибридных систем Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb

На рисунке 4.35а показан пример гибридных SNFNS-структур с электродами из ниобия, нанесённых на несколько участков сегментированной нанонити Au/Ni/Au. Такая конфигурация образца позволяет измерять транспортные свойства различных слабых связей, содержащих тонкие ферромагнитные слои, в пределах одной нанонити. В этой работе проведено сравнение зависимостей $R(T)$ (рис. 4.35б) и вольтамперных характеристик (рис. 4.35в) для трёх областей. Участок А включает в себя сегмент чистого золота длиной 335 нм без ферромагнитных слоёв (рис. 4.35г). Участок В представляет собой фрагмент той же индивидуальной нанонити Au/Ni/Au ($L_{wl} = 520$ нм) с толщиной никелевой прослойки 20 нм (рис. 4.35д). Участок С общей длиной 335 нм был изготовлен на другой нанонити и состоит из самого «тонкого» 7-нм слоя Ni, расположенного между сегментами Au (рис. 4.35е).

Температурные зависимости сопротивления (рис. 4.35б) свидетельствуют о том, что переход ниобиевых контактов в сверхпроводящее состояние происходит при 8,8 К. При температуре 3,3 К сверхпроводящий ток проникает через участок золота сегментированной

нанонити (см. зелёную кривую для образца А, которая демонстрирует падение сопротивления всей системы до нуля). В случае участка В, содержащего ферромагнитный слой никеля толщиной 20 нм, сопротивление остаётся постоянным до $T = 2,2$ К, а затем немного уменьшается при более низких температурах (красная кривая). Можно предположить, что наблюдается только начало проявления эффекта близости. Сопротивление гибридной структуры с тонким 7-нм ферромагнитным слоем (участок С) падает практически до нуля при понижении температуры до 1,2 К (см. синюю кривую на рис. 4.35б). Поскольку измерения проводили с использованием заливного He^4 криостата, то изучить транспортные свойства в области температур ниже 1,2 К и зафиксировать переход структуры в сверхпроводящее состояние не удалось.

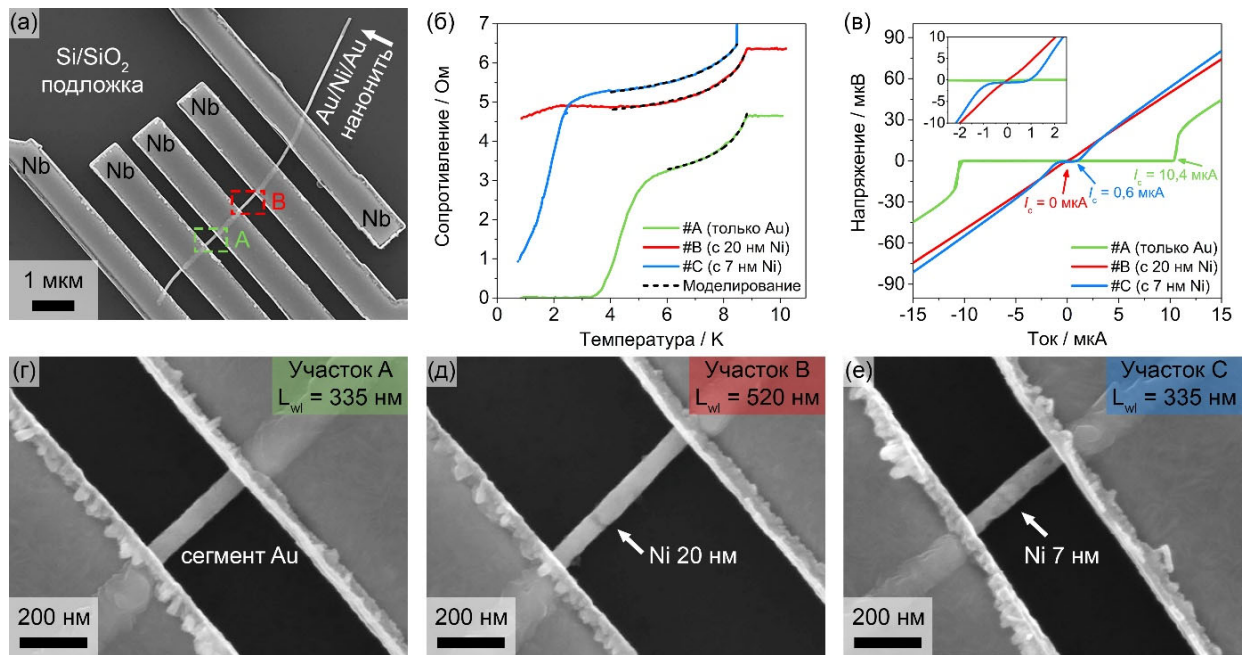


Рис. 4.35. Транспортные свойства гибридных систем Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb с различной толщиной сегмента Ni. (а) РЭМ-изображение нескольких сверхпроводящих электродов Nb, прикреплённых к единичной нанонити Au/Ni/Au. (б) Температурные зависимости сопротивления для участков А, В и С. (в) Вольтамперные характеристики, измеренные для участков А, В и С при температуре 1,2 К. РЭМ-изображения слабых связей для участков А, В и С, представляющих собой (г) сегмент золота длиной 335 нм, (д) область Au/Ni/Au длиной 520 нм с ферромагнитным 20-нм слоем никеля и (е) область Au/Ni/Au длиной 335 нм с ферромагнитным 7-нм слоем никеля.

Вольтамперные характеристики, измеренные при 1,2 К для всех трёх участков, представлены на рисунке 4.35в. Участок А имеет типичный вид кривой для SNS-контакта с критическим током 10,4 мкА. Напротив, участок В демонстрирует лишь линейный рост напряжения при прохождении тока и отсутствие эффекта близости (омическое поведение). Тем не менее в данной работе удалось обнаружить эффект Джозефсона на образце С с длиной сегмента никеля 7 нм. Критический ток, зарегистрированный в ходе измерения ВАХ, составляет 0,6 мкА (рис. 4.35в). Это значение ниже, чем для участка А, содержащего

сегмент чистого золота той же длины (335 нм) и диаметра (65 нм). Следовательно, оно подтверждает наличие тонкого ферромагнитного слоя в образце С, который частично подавляет сверхпроводящие корреляции в нормальном металле, возникающие из-за эффекта близости от Nb электродов.

По аналогии с гибридными структурами на основе нанонитей золота и кобальта, участок кривой $R(T)$ в интервале температур выше начала перехода всей системы в сверхпроводящее состояние, но ниже T_c ниобиевых электродов можно описать зависимостью (4.2). В пределах этого температурного диапазона процессы преобразования на границе раздела SN вносят значительный вклад в общее сопротивление. Для всех трёх участков А, В и С параметр A имеет схожие значения и в среднем равняется $1,5 \pm 0,2$ Ом, что свидетельствует об одинаковых свойствах границы Nb/Au для изготовленных образцов. Тем не менее сопротивления участков индивидуальных нанонитей R_{nw} отличаются в зависимости от состава входящих в них сегментов. Сопротивление области А с сегментом чистого золота составляет 1,3 Ом. Пересчитанное значение удельного сопротивления $\rho = 1,2 \pm 0,1$ мкОм·см согласуется с результатами, полученными для гибридных систем на основе нанонитей золота в разделе 4.2.3. Это подтверждает тот факт, что структурные и функциональные свойства осаждённого Au сохраняются при переходе к сегментированным объектам, несмотря на присутствие дополнительных прослоек Ni.

Образцы, содержащие в составе сегменты ферромагнитного металла, обладают более высоким сопротивлением. Участок В с толщиной Ni 20 нм имеет $R_{nw} = 3,2$ Ом. Если предположить, что сегмент Au имеет такие же свойства, как в участке А, то «дополнительное» сопротивление ферромагнитной прослойки составляет 1,3 Ом. В случае образца С, в котором толщина Ni равняется 7 нм, «дополнительное» сопротивление ферромагнетика ещё больше: 2,1 Ом. Значения сопротивления участков В и С нельзя объяснить исключительно более высоким удельным сопротивлением Ni прослоек, отличным от золота. Вполне вероятно, что наличие границ зёрен в материале Au может способствовать повышению сопротивления сегментов нанонитей, создавая дополнительный барьер для переноса электронов. Как показано в обзоре литературы, микроструктура золота, осаждённого в темплату АОА, меняется по мере увеличения длины нанонитей [115]. В частности, в верхней части массива наблюдались более крупные кристаллы с выраженной преимущественной ориентацией, в то время как ближе к низу пористого темплата располагались мелкие, поликристаллические частицы. На рисунке 4.35а видно, что участок В расположен ближе к длинному «стартовому» сегменту никеля (отмечен белой стрелкой), поэтому вероятность обнаружения границ зёрен в сегменте золота образца В выше, чем в образце А. Кроме того, нельзя исключать наличие барьера на

границе раздела Au/Ni, имеющего сопротивление $\sim 0,6\text{--}1$ Ом, которое согласуется с оценками сопротивления на интерфейсе Au/Nb.

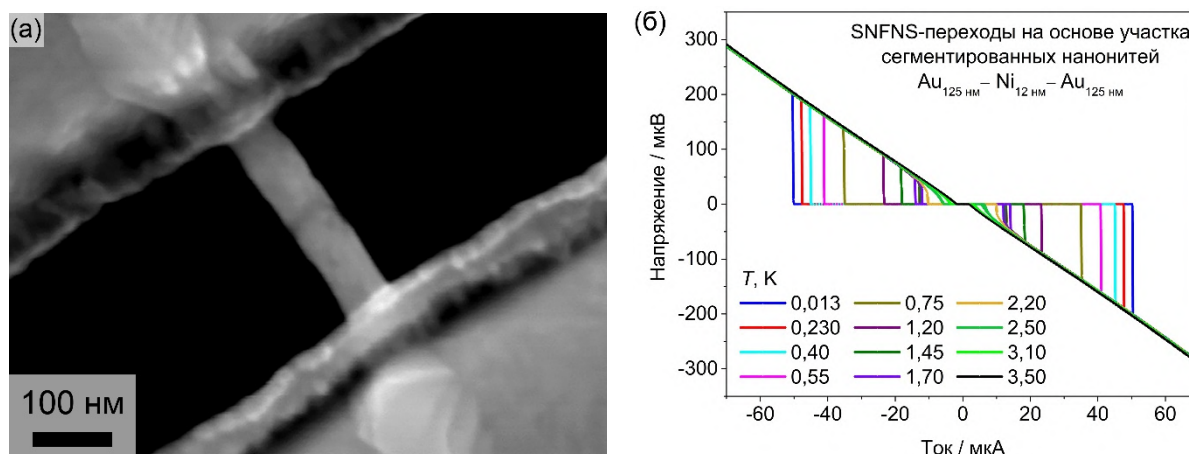


Рис. 4.36. (а) РЭМ-изображение гибридной системы Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb, содержащей участок сегментированной нанонити Au(125 нм)–Ni(12 нм)–Au(125 нм). (б) Вольтамперные характеристики соответствующего SNFNS-перехода, измеренные при различных температурах.

Более высоких значений критического тока можно добиться, проводя измерения с использованием криостата растворения Bluefors, который позволяет регистрировать температуры вплоть до 13 мК. На рисунке 4.36 представлены данные для участка сегментированной нанонити, содержащего 12-нм прослойку никеля, расположенную между двумя сегментами золота длиной 125 нм (рис. 4.36а). Исходя из вольтамперных характеристик (рис. 4.36б), значение критического тока системы закономерно увеличивается от 1,5 до 50 мкА при понижении температуры измерения от 3,5 до 0,013 К. Изготовленные гибридные структуры Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb являются первым примером миниатюрных SNFNS-контактов на основе единичных сегментированных нанонитей. Полученные результаты, в сочетании с дальнейшими исследованиями во внешнем магнитном поле, открывают новые возможности в создании миниатюрных цифровых элементов и сверхпроводящих устройств для квантовых и спинтронных технологий.

5 Заключение

Джозефсоновские переходы на основе металлических нанонитей представляют собой перспективный класс сверхпроводящих гибридных структур, привлекающих значительный научный интерес благодаря их малым латеральным размерам по сравнению с традиционной планарной конфигурацией. В рамках настоящего исследования показано, что размещение индивидуальных нитевидных наноструктур между планарными ниобиевыми электродами с использованием методов литографии и вакуумного напыления, которые не загрязняют поверхность нанонитей, позволяет создать джозефсоновские переходы и количественно исследовать их характеристики в широком диапазоне температур и внешних магнитных полей. Созданные SNS-переходы на основе нанонитей золота демонстрируют физические характеристики на уровне лучших литературных данных для аналогичных структур. Сочетание высокой плотности критического тока с возможностью формирования сразу нескольких контактов на рядом лежащих нанонитях обуславливает перспективы их применения в сверхпроводящих джозефсоновских интерферометрах и способствует развитию энергоэффективных нейроморфных вычислительных систем. В работе впервые представлена методика изготовления SNFNS-структур на базе сегментированных нанонитей Au/Ni/Au с варьируемой толщиной ферромагнитного слоя. Демонстрация эффекта близости в таких системах при криогенных температурах является важным достижением, которое открывает новые пути для изучения ток-фазовых соотношений и явлений на интерфейсах сверхпроводник/ферромагнетик, а также для реализации субмикронных планарных джозефсоновских π -контактов. Найденные характеристики систем на основе нитевидных наноструктур могут использоваться для теоретического описания мезоскопических явлений в металлических нанонитях и более сложных гибридных структурах.

Данное исследование раскрывает достоинства современного электрохимического материаловедения в области синтеза анизотропных металлических наноструктур. В работе показано, как условия электроосаждения и параметры пористых темплатов влияют на морфологию и кристаллическую структуру получаемых нанонитей, а состав нанонитей и размер кристаллитов – на транспортные свойства гибридных систем на их основе. Описанная методика изготовления суспензии нанонитей с использованием полимерного стабилизатора может применяться для широкого спектра металлических наноструктур с варьируемым фактором геометрической анизотропии. Предложенная автоматизированная технология осаждения сегментированных нанонитей эффективно решает проблемы загрязнения сегментов примесными атомами и высокой трудоёмкости получения структур

с большим количеством сегментов. Высокое качество границ раздела между слоями металлов, низкая дисперсия длины сегментов и возможность формирования прослоек нанометровой толщины делают разработанную методику перспективной для создания сегментированных нанонитей различной морфологии и состава. Это открывает широкие возможности не только для применения в гибридных системах, но и для исследования процессов перемангничивания в магнитных и спинтронных устройствах.

Основные результаты и выводы:

1. Продemonстрировано, что метод темплатного электроосаждения с использованием анодного оксида алюминия в качестве пористой матрицы позволяет изготавливать массивы однородных по размеру нанонитей Au, Co и сегментированных наноструктур Au/Ni/Au. Подобраны условия электроосаждения, способствующие формированию нанонитей, состоящих из крупных монокристаллических зёрен и обладающих ярко выраженной текстурой.
2. Показано, что добавление стабилизатора поливинилпирролидона в раствор щёлочи в процессе селективного растворения темплата позволяет избежать агрегации нанонитей и получить длинные единичные наноструктуры, пригодные для транспортных измерений.
3. Установлена взаимосвязь между условиями синтеза, морфологией, микроструктурой нанонитей золота и характеристиками джозефсоновских переходов на их основе. В частности, показано, что нанонити диаметром 60 нм имеют крупнокристаллическую структуру, в то время как для нитей диаметром 30 нм характерна поликристаллическая структура с малым размером зёрен. Отсутствие проявления эффекта близости в случае нанонитей малого диаметра для длин слабой связи более 300 нм свидетельствует о негативной роли межзёрненных границ в электронном транспорте.
4. Определено, что для джозефсоновских контактов Nb/Au-нанонить/Nb, содержащих нанонити золота диаметром 60 нм, уменьшение длины слабой связи от 520 до 280 нм приводит к увеличению плотности критического тока в 7,5 раз: с $1,1 \cdot 10^5$ до $8,3 \cdot 10^5$ А/см² при температуре 1,2 К. Система на основе нанонитей золота диаметром 30 нм с длиной слабой связи 165 нм демонстрирует самое высокое значение криттока, равное $1,6 \cdot 10^6$ А/см². Рассмотрены зависимости критического тока от длины слабой связи, температуры и напряжённости внешнего магнитного поля и продемонстрирована возможность их описания в рамках подхода Узалея для длинных SN-N-NS-переходов с диффузным нормальным металлом.

5. С применением методики iR -компенсации установлена зависимость между перенапряжением в условиях темплатного электроосаждения и преимущественным направлением роста нанонитей кобальта. Определено, что при проведении экспериментов в электролите, содержащем 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 , в диапазоне потенциалов рабочего электрода $[-1,0; -0,8]$ В нанонити кобальта кристаллизуются в гексагональной сингонии. С увеличением перенапряжения в указанном диапазоне потенциалов осаждения происходит постепенное изменение преимущественного направления роста нанонитей с $[10\bar{1}0]$ на $[11\bar{2}0]$.
6. Для гибридных структур Nb/Co-нанонить/Nb с длиной участков нанонитей кобальта между Nb сверхпроводящими электродами в диапазоне от 155 до 310 нм перехода в сверхпроводящее состояние не обнаружено во всём исследованном диапазоне низких температур (0,013–10 К). Подобное резистивное поведение согласуется с расчётами длины когерентности, равной 4 нм и характерной для ферромагнетика с сильными обменными взаимодействиями, подавляющими сверхпроводимость. Изготовленные структуры демонстрируют низкие значения удельного сопротивления ($4,9 \pm 0,8$ мкОм·см) и контактного сопротивления ($0,4 \pm 0,1$ Ом) при температуре 5 К.
7. Предложена методика темплатного электроосаждения с использованием роботизированной электрохимической установки, позволяющая формировать сегментированные нанонити Au/Ni/Au с ровной границей между соседними сегментами из различных металлов. Для гибридных структур Nb/Au/Ni/Au/Nb с толщиной Ni прослойки менее 12 нм при температурах ниже 3,5 К экспериментально подтверждено наличие критического тока слабой связи, закономерно увеличивающегося с понижением температуры вплоть до 50 мкА при 13 мК. Полученные структуры Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb являются первым примером SFS-контактов на основе единичных сегментированных нанонитей.

6 Список сокращений и условных обозначений

н.к.э.	насыщенный каломельный электрод
АОА	анодный оксид алюминия
ВАХ	вольтамперная характеристика
ГПУ	гексагональная плотноупакованная решётка
ГЦК	гранецентрированная кубическая решётка
ОЦК	объёмноцентрированная кубическая решётка
ПВП	поливинилпирролидон
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
РЭМ	растровая электронная микроскопия
СЗМ	сканирующая зондовая микроскопия
СКВИД	сверхпроводящий квантовый интерферометр (от англ. SQUID)
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
ФИП	фокусированный ионный пучок
СЕ	вспомогательный электрод (counter electrode)
F	ферромагнетик
FEBID	осаждение с помощью сфокусированного электронного пучка (focused-electron-beam-induced deposition)
I	изолятор
N	нормальный металл
RE	электрод сравнения (reference electrode)
RRR	относительное остаточное сопротивление (residual resistivity ratio)
S	сверхпроводник
WE	рабочий электрод (working electrode)
D	коэффициент диффузии
D_{int}	расстояние между центрами пор
D_p	диаметр пор
d	межплоскостное расстояние
d_{NW}	диаметр нанонити
E^0	стандартный потенциал
E_{appl}	приложенный катодный потенциал
E_d	потенциал осаждения
E_{eq}	равновесный потенциал

E_{ex}	обменная энергия в ферромагнетике
E_{imp}	потенциал импульса зарождения
E_{Th}	энергия Таулесса
E_{WE}	потенциал рабочего электрода
F_{hkl}	коэффициент текстуры
H	напряжённость внешнего магнитного поля
h	толщина темплата
I	ток
I_{c}	критический ток
I_{d}	предельный диффузионный ток
j	плотность тока
$j_{\text{разрушения}}$	плотность тока перегорания нанонити
$K_{\text{уст}}$	константа устойчивости
L_{NW}	длина нанонити
L_{wl}	длина участка слабой связи
l_{e}	длина свободного пробега электрона
l_{leak}	длина области, в которой происходит перераспределение тока
m^*	эффективная масса электрона
N	количество рассматриваемых рефлексов в формуле Харриса
n	плотность носителей заряда
P	пористость
Q	заряд
q	заряд электрона
R	сопротивление
R_{EL}	сопротивление интерфейса (контактное сопротивление)
R_{NW}	сопротивление нанонити
R_{u}	нескомпенсированное сопротивление раствора электролита
S	геометрическая (видимая) площадь электрода
T	температура
T_{c}	критическая температура сверхпроводника
T_{c}^*	критическая температура, при которой нанонить переходит в сверхпроводящее состояние
U	напряжение
v_{F}	скорость Ферми
z	расстояние между рабочим электродом и кончиком капилляра Луггина

γ_B	параметр прозрачности границы
δ	эффективная толщина диффузионного слоя
η	перенапряжение
θ	дифракционный угол
λ	длина волны электромагнитного излучения
ξ	длина когерентности
ξ_F	длина когерентности в ферромагнетике
ξ_N	длина когерентности в нормальном металле
ρ	удельное сопротивление

7 Список литературы

1. Linder J., Robinson J.W.A. Superconducting spintronics // Nat. Phys. 2015. Vol. 11, № 4. P. 307–315. DOI: 10.1038/nphys3242.
2. Anders S. et al. European roadmap on superconductive electronics – status and perspectives // Phys. C Supercond. 2010. Vol. 470, № 23. P. 2079–2126. DOI: 10.1016/j.physc.2010.07.005.
3. Tolpygo S.K. Superconductor digital electronics: Scalability and energy efficiency issues (Review Article) // Low Temp. Phys. 2016. Vol. 42, № 5. P. 361–379. DOI: 10.1063/1.4948618.
4. Shcherbakova A.V. et al. Fabrication and measurements of hybrid Nb/Al Josephson junctions and flux qubits with π -shifters // Supercond. Sci. Technol. 2015. Vol. 28, № 2. P. 025009. DOI: 10.1088/0953-2048/28/2/025009.
5. Lai M., Riley D.J. Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures // J. Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 323, № 2. P. 203–212. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.04.054.
6. Massarotti D. et al. Macroscopic quantum tunnelling in spin filter ferromagnetic Josephson junctions // Nat. Commun. 2015. Vol. 6, № 1. P. 7376. DOI: 10.1038/ncomms8376.
7. Feofanov A.K. et al. Implementation of superconductor/ferromagnet/superconductor π -shifters in superconducting digital and quantum circuits // Nat. Phys. 2010. Vol. 6, № 8. P. 593–597. DOI: 10.1038/nphys1700.
8. Ryazanov V.V. et al. Magnetic Josephson junction technology for digital and memory applications // Phys. Procedia. 2012. Vol. 36. P. 35–41. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.06.126.
9. Bakurskiy S.V. et al. Current-phase relation in Josephson junctions with complex ferromagnetic/normal metal interlayers // Solid State Phenom. 2012. Vol. 190. P. 401–404. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.190.401.
10. Mel'nikov A.S. et al. Interference phenomena and long-range proximity effect in clean superconductor-ferromagnet systems // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 109, № 23. P. 237006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.237006.
11. Heim D.M. et al. The effect of normal and insulating layers on $0-\pi$ transitions in Josephson junctions with a ferromagnetic barrier // New J. Phys. 2015. Vol. 17, № 11. P. 113022. DOI: 10.1088/1367-2630/17/11/113022.
12. Ness H. et al. Supercurrent decay in ballistic magnetic Josephson junctions // npj Comput. Mater. 2022. Vol. 8, № 1. P. 23. DOI: 10.1038/s41524-021-00694-3.
13. Корнев В.К. Эффект Джозефсона и его применение в сверхпроводниковой электронике // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 8. С. 83–90.

14. Robinson J.W.A. et al. Critical current oscillations in strong ferromagnetic π junctions // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97, № 17. P. 177003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.177003.
15. Ryazanov V.V. et al. Coupling of two superconductors through a ferromagnet: Evidence for a π junction // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86, № 11. P. 2427–2430. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.2427.
16. Oboznov V.A. et al. Thickness dependence of the Josephson ground states of superconductor-ferromagnet-superconductor junctions // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96, № 19. P. 197003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.197003.
17. Khabipov M.I. et al. A single flux quantum circuit with a ferromagnet-based Josephson π -junction // Supercond. Sci. Technol. 2010. Vol. 23, № 4. P. 045032. DOI: 10.1088/0953-2048/23/4/045032.
18. Stolyarov V. et al. Effective exchange energy in a thin, spatially inhomogeneous CuNi layer proximized by Nb // J. Phys. Chem. Lett. 2022. Vol. 13, № 28. P. 6400–6406. DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c00978.
19. Buzdin A.I. Proximity effects in superconductor-ferromagnet heterostructures // Rev. Mod. Phys. 2005. Vol. 77, № 3. P. 935–976. DOI: 10.1103/RevModPhys.77.935.
20. Proshin Y.N., Avdeev M.V. The theory of long-range Josephson current through a single-crystal ferromagnet nanowire // J. Magn. Magn. Mater. 2018. Vol. 459. P. 359–362. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.08.021.
21. Kontos T. et al. Inhomogeneous superconductivity induced in a ferromagnet by proximity effect // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86, № 2. P. 304–307. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.304.
22. Uspenskaya L.S. et al. Magnetic patterns and flux pinning in Pd_{0.99}Fe_{0.01}-Nb hybrid structures // JETP Lett. 2013. Vol. 97, № 3. P. 155–158. DOI: 10.1134/S0021364013030107.
23. Strambini E. et al. A Josephson phase battery // Nat. Nanotechnol. 2020. Vol. 15, № 8. P. 656–660. DOI: 10.1038/s41565-020-0712-7.
24. Soloviev I.I. et al. Miniaturization of Josephson junctions for digital superconducting circuits // Phys. Rev. Appl. 2021. Vol. 16, № 4. P. 044060. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.16.044060.
25. Skryabina O.V. et al. Environment-induced overheating phenomena in Au-nanowire based Josephson junctions // Sci. Rep. 2021. Vol. 11, № 1. P. 15274. DOI: 10.1038/s41598-021-94720-5.
26. Govenius J. et al. Detection of zeptojoule microwave pulses using electrothermal feedback in proximity-induced Josephson junctions // Phys. Rev. Lett. 2016. Vol. 117, № 3. P. 030802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.030802.

27. Murani A. et al. Microwave signature of topological Andreev level crossings in a bismuth-based Josephson junction // *Phys. Rev. Lett.* 2019. Vol. 122, № 7. P. 76802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.076802.
28. Xu W.-H. et al. Copper nanowires as nanoscale interconnects: Their stability, electrical transport, and mechanical properties // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, № 1. P. 241–250. DOI: 10.1021/nm506583e.
29. Skryabina O.V. et al. Josephson coupling across a long single-crystalline Cu nanowire // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110, № 22. P. 222605. DOI: 10.1063/1.4984605.
30. Kompaniets M. et al. Proximity-induced superconductivity in crystalline Cu and Co nanowires and nanogranular Co structures // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 116, № 7. P. 073906. DOI: 10.1063/1.4893549.
31. Jung M. et al. Superconducting junction of a single-crystalline Au nanowire for an ideal Josephson device // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 3. P. 2271–2276. DOI: 10.1021/nm1035679.
32. Wang J. et al. Proximity-induced superconductivity in nanowires: Minigap state and differential magnetoresistance oscillations // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, № 24. P. 247003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.247003.
33. Xu C. et al. Well-dispersed gold nanowire suspension for assembly application // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 252, № 4. P. 1182–1186. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.03.173.
34. Wang J. et al. Interplay between superconductivity and ferromagnetism in crystalline nanowires // *Nat. Phys.* 2010. Vol. 6, № 5. P. 389–394. DOI: 10.1038/nphys1621.
35. Brunel D. et al. Characterization of ion/electron beam induced deposition of electrical contacts at the sub- μm scale // *Microelectron. Eng.* 2011. Vol. 88, № 7. P. 1569–1572. DOI: 10.1016/j.mee.2011.03.011.
36. Sergelius P. et al. Intra-wire coupling in segmented Ni/Cu nanowires deposited by electrodeposition // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28, № 6. P. 065709. DOI: 10.1088/1361-6528/aa5118.
37. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 790 С.
38. Gil W. et al. Magnetoresistance anisotropy of polycrystalline cobalt films: Geometrical-size and domain effects // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, № 13. P. 134401. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.134401.
39. Kamalakar M.V. et al. Temperature dependent electrical resistivity of a single strand of ferromagnetic single crystalline nanowire // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 1. P. 013112. DOI: 10.1063/1.3174918.

40. Sachser R. et al. Catalytic purification of directly written nanostructured Pt microelectrodes // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6, № 18. P. 15868–15874. DOI: 10.1021/am503407y
41. Brands M. et al. Electron-electron interaction in carbon-coated ferromagnetic nanowires // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72, № 8. P. 085457. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.085457.
42. Brands M., Posth O., Dumpich G. Magnetoresistance of carbon-covered Co nanowires // Superlattices Microstruct. 2005. Vol. 37, № 6. P. 380–387. DOI: 10.1016/j.spmi.2005.01.005.
43. Peng Y. et al. Electrical properties of individual CoPt/Pt multilayer nanowires characterized by in situ SEM nanomanipulators // Nanotechnology. 2011. Vol. 22, № 24. P. 245709. DOI: 10.1088/0957-4484/22/24/245709.
44. Ma H. et al. Effects of interfacial transition layers on the electrical properties of individual Fe₃₀Co₆₁Cu₉/Cu multilayer nanowires // J. Mater. Chem. C. 2016. Vol. 4, № 2. P. 259–265. DOI: 10.1039/C5TC02877A.
45. Critchley K. et al. Near-bulk conductivity of gold nanowires as nanoscale interconnects and the role of atomically smooth interface // Adv. Mater. 2010. Vol. 22, № 21. P. 2338–2342. DOI: 10.1002/adma.201000236.
46. He Z. et al. Nanowire genome: A magic toolbox for 1D nanostructures // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 51. P. 1902807. DOI: 10.1002/adma.201902807.
47. Xia Y. et al. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications // Adv. Mater. 2003. Vol. 15, № 5. P. 353–389. DOI: 10.1002/adma.200390087.
48. Huo D. et al. One-dimensional metal nanostructures: From colloidal syntheses to applications // Chem. Rev. 2019. Vol. 119, № 15. P. 8972–9073. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00745.
49. Walter E.C. et al. Noble and coinage metal nanowires by electrochemical step edge decoration // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106, № 44. P. 11407–11411. DOI: 10.1021/jp026389p.
50. Tian M. et al. Electrochemical growth of single-crystal metal nanowires via a two-dimensional nucleation and growth mechanism // Nano Lett. 2003. Vol. 3, № 7. P. 919–923. DOI: 10.1021/nl034217d.
51. Song Y. et al. Synthesis of platinum nanowire networks using a soft template // Nano Lett. 2007. Vol. 7, № 12. P. 3650–3655. DOI: 10.1021/nl0719123.
52. Monson C.F., Woolley A.T. DNA-templated construction of copper nanowires // Nano Lett. 2003. Vol. 3, № 3. P. 359–363. DOI: 10.1021/nl034016+.
53. Sun L. et al. Tuning the properties of magnetic nanowires // IBM J. Res. Dev. 2005. Vol. 49, № 1. P. 79–102. DOI: 10.1147/rd.491.0079.

54. Гамбург Ю.Д., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. 438 С.
55. Bard A.J., Faulkner L.R., White H.S. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 3rd edition. Wiley, 2022. 1104 P.
56. Switzer J.A. Atomic layer electrodeposition // *Science*. 2012. Vol. 338, № 6112. P. 1300–1301. DOI: 10.1126/science.1231853.
57. Oelßner W., Berthold F., Guth U. The iR drop – well-known but often underestimated in electrochemical polarization measurements and corrosion testing // *Mater. Corros.* 2006. Vol. 57, № 6. P. 455–466. DOI: 10.1002/maco.200603982.
58. Zheng W. iR compensation for electrocatalysis studies: Considerations and recommendations // *ACS Energy Lett.* 2023. Vol. 8, № 4. P. 1952–1958. DOI: 10.1021/acsenergylett.3c00366.
59. Plankensteiner N. et al. Freestanding μm -thin nanomesh electrodes exceeding 100x current density enhancement for high-throughput electrochemical applications // *Mater. Today Energy*. 2022. Vol. 30. P. 101172. DOI: 10.1016/j.mtener.2022.101172.
60. Fuller R. et al. A comparison of square-wave voltammetry models to determine the number of electrons exchanged in metal deposition // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 414. P. 140220. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140220.
61. Goncharova A.S. et al. Bismuth nanowires: Electrochemical fabrication, structural features, and transport properties // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22, № 26. P. 14953–14964. DOI: 10.1039/d0cp01111h.
62. Budevski E.B., Staikov G.T., Lorenz W.J. *Electrochemical phase formation and growth: An introduction to the initial stages of metal deposition*. Weinheim: VCH, 1996. 421 P.
63. Lai S.C.S. et al. Nucleation, aggregative growth and detachment of metal nanoparticles during electrodeposition at electrode surfaces // *Chem. Sci.* 2015. Vol. 6, № 2. P. 1126–1138. DOI: 10.1039/C4SC02792B.
64. Staikov G. et al. Metal deposition in the nanometer range // *Electrochim. Acta*. 1994. Vol. 39, № 8. P. 1019–1029. DOI: 10.1016/0013-4686(94)E0016-S.
65. Obretenov W. et al. Underpotential deposition and electrocrystallization of metals: an in situ scanning tunnelling microscopy study with lateral atomic resolution // *Faraday Discuss.* 1992. Vol. 94. P. 107–116. DOI: 10.1039/FD9929400107.
66. Guo L. et al. Island growth in electrodeposition // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. Vol. 44, № 44. P. 443001. DOI: 10.1088/0022-3727/44/44/443001.
67. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // *J. Electroanal.*

- Chem. Interfacial Electrochem. 1984. Vol. 177, № 1. P. 13–23. DOI: 10.1016/0022-0728(84)80207-7.
68. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Y.P. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth // J. Electroanal. Chem. 2018. Vol. 818. P. 265–269. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.04.051.
 69. Prida V.M. et al. 1 – Electrochemical methods for template-assisted synthesis of nanostructured materials // In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Magnetic Nano- and Microwires. Woodhead Publishing, 2015. P. 3–39. DOI: 10.1016/B978-0-08-100164-6.00001-1.
 70. Pangarov N.A. Preferred orientations in electro-deposited metals // J. Electroanal. Chem. 1965. Vol. 9, № 1. P. 70–85. DOI: 10.1016/0022-0728(65)80066-3.
 71. Ballantyne A.D. et al. Electrochemical deposition of silver and copper from a deep eutectic solvent studied using time-resolved neutron reflectivity // J. Electroanal. Chem. 2018. Vol. 819. P. 511–523. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.01.032.
 72. Ignatova K., Popov I. Structure and electrocatalytic ability of Sn–Ni alloy powders prepared by direct and pulse electrodeposition // Mater. Chem. Phys. 2021. Vol. 263. P. 124410. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124410.
 73. Finch G.I., Wilman H., Yang L. Crystal growth at the cathode // Discuss. Faraday Soc. 1947. Vol. 1. P. 144–158. DOI: 10.1039/DF9470100144.
 74. Huang G. et al. Orientation-controlled synthesis and magnetism of single crystalline Co nanowires // J. Magn. Magn. Mater. 2012. Vol. 324, № 23. P. 4043–4047. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.07.012.
 75. Fischer H., Heiling H.F. Morphology of the growth of isolated crystals in cathodic metal deposits // Trans. IMF. 1954. Vol. 31, № 1. P. 90–105. DOI: 10.1080/00202967.1954.11869631.
 76. Fischer H. Electrocrystallization of metals under ideal and real conditions // Angew. Chemie Int. Ed. English. 1969. Vol. 8, № 2. P. 108–119. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.196901081>.
 77. Zhang Q. et al. Effect of nicotinamide on electrodeposition of Al from aluminium chloride (AlCl₃)-1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) ionic liquids // J. Solid State Electrochem. 2014. Vol. 18, № 1. P. 257–267. DOI: 10.1007/s10008-013-2269-y.
 78. Liu S.S.Y., Ludwigs S. Electrochemical manipulation of aligned block copolymer templates // Macromol. Rapid Commun. 2020. Vol. 41, № 1. P. 1900485. DOI: 10.1002/marc.201900485.

79. Frolov K.V. et al. Structural and magnetic properties of Ni-Fe nanowires in the pores of polymer track membranes // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 489. P. 165415. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165415.
80. Shingubara S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates // *J. Nanoparticle Res.* 2003. Vol. 5, № 1. P. 17–30. DOI: 10.1023/A:1024479827507.
81. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13, № 4. P. 2227–2265. DOI: 10.1039/d0nr07582e.
82. Lee W., Park S.-J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 15. P. 7487–7556. DOI: 10.1021/cr500002z.
83. Liu S., Tian J., Zhang W. Fabrication and application of nanoporous anodic aluminum oxide: A review // *Nanotechnology*. 2021. Vol. 32, № 22. DOI: 10.1088/1361-6528/abe25f.
84. Giles G. Electrolytic condenser or electrolytic valve. 1916. US Patent 1190886.
85. Bengough G.D., Stuart J.M. Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys. 1923. GB Patent 223994.
86. Bengough G.D., Stuart J.M. A process of producing a coloured surface on aluminium or aluminium alloys. 1923. GB Patent 223995.
87. Resende P.M., Martín-González M. Sub-10 nm porous alumina templates to produce sub-10 nm nanowires // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. Vol. 284. P. 198–204. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.04.020.
88. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. Role of electrode reaction kinetics in self-ordering of porous anodic alumina // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 241. P. 362–369. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.140.
89. Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 319. P. 88–94. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.111.
90. O’Sullivan J.P., Wood G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // *Proc. Roy. Soc. Lond. A*. 1970. Vol. 317. P. 511–543. DOI: 10.1098/rspa.1970.0129.
91. Gordeeva E.O. et al. Formation efficiency of porous oxide films in aluminum anodizing // *Russ. J. Electrochem.* 2018. Vol. 54, № 11. P. 990–998. DOI: 10.1134/S1023193518130165.
92. Davies J.A. et al. The migration of metal and oxygen during anodic film formation // *J. Electrochem. Soc.* 1965. Vol. 112, № 7. P. 675. DOI: 10.1149/1.2423662.

93. Shimizu K. et al. Direct observations of ion-implanted xenon marker layers in anodic barrier films on aluminium // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 88, № 3. P. 255–262. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90054-2.
94. Le Coz F., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Mater. Charact.* 2010. Vol. 61, № 3. P. 283–288. DOI: 10.1016/j.matchar.2009.12.008.
95. Masuda H., Tanaka H., Baba N. Preparation of porous material by replacing microstructure of anodic alumina film with metal // *Chem. Lett.* 1990. Vol. 19, № 4. P. 621–622. DOI: 10.1246/cl.1990.621.
96. Masuda H., Hasegawa F., Ono S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, № 5. P. L127. DOI: 10.1149/1.1837634.
97. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. 1995. Vol. 268, № 5216. P. 1466–1468. DOI: 10.1126/science.268.5216.1466.
98. Masuda H., Yada K., Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 37, № 11A. P. L1340. DOI: 10.1143/JJAP.37.L1340.
99. Nielsch K. et al. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 porosity rule // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, № 7. P. 677–680. DOI: 10.1021/nl025537k.
100. Beck G., Petrikowski K. Influence of the microstructure of the aluminum substrate on the regularity of the nanopore arrangement in an alumina layer formed by anodic oxidation // *Surf. Coatings Technol.* 2008. Vol. 202, № 21. P. 5084–5091. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.089.
101. Roslyakov I.V. et al. Growth of porous anodic alumina on low-index surfaces of Al single crystals // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 49. P. 27511–27520. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09998.
102. Давыдов А.Д., Волгин В.М. Темплатное электроосаждение металлов (Обзор) // *Электрохимия*. 2016. Т. 52, № 9. С. 905–933. DOI: 10.7868/s0424857016090024.
103. Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Simple model of mass transfer in template synthesis of metal ordered nanowire arrays // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 96. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.079.
104. Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 112. P. 279–286. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.171.

105. Huang X.H. et al. Initial growth of single-crystalline nanowires: From 3D nucleation to 2D growth // *Nanoscale Res. Lett.* 2010. Vol. 5, № 6. P. 1057. DOI: 10.1007/s11671-010-9602-5.
106. Arefpour M. et al. Electrochemical pore filling strategy for controlled growth of magnetic and metallic nanowire arrays with large area uniformity // *Nanotechnology*. 2016. Vol. 27, № 27. P. 275605. DOI: 10.1088/0957-4484/27/27/275605.
107. Sauer G. et al. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91, № 5. P. 3243–3247. DOI: 10.1063/1.1435830.
108. Schwanbeck H., Schmidt U. Preparation and characterisation of magnetic nanostructures using filtration membranes // *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 45, № 27. P. 4389–4398. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00502-8.
109. Schönenberger C. et al. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101, № 28. P. 5497–5505. DOI: 10.1021/jp963938g.
110. Noyan A.A. et al. Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 226. P. 60–68. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.142.
111. Napolskii K.S. et al. The kinetics and mechanism of long-range pore ordering in anodic films on aluminum // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 48. P. 23726–23731. DOI: 10.1021/jp207753v.
112. Kohl P.A. Electrodeposition of gold // *In Modern Electroplating*. Wiley, 2010. P. 115–130. DOI: 10.1002/9780470602638.ch4.
113. Liu J. et al. Electrochemical fabrication of single-crystalline and polycrystalline Au nanowires: The influence of deposition parameters // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17, № 8. P. 1922–1926. DOI: 10.1088/0957-4484/17/8/020.
114. Soleimany L., Dolati A., Ghorbani M. A study on the kinetics of gold nanowire electrodeposition in polycarbonate templates // *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 645, № 1. P. 28–34. DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.04.007.
115. Leontiev A.P. et al. Evolution of morphology and grain structure of metal nanowires in initial period of templated electrodeposition // *J. Solid State Electrochem.* 2024. Vol. 28, № 5. P. 1619–1629. DOI: 10.1007/s10008-023-05734-0.
116. van der Zande B.M.I. et al. Colloidal dispersions of gold rods: Synthesis and optical properties // *Langmuir*. 2000. Vol. 16, № 2. P. 451–458. DOI: 10.1021/la9900425.
117. Wu B., Boland J.J. Synthesis and dispersion of isolated high aspect ratio gold nanowires // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 303, № 2. P. 611–616. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.08.008.

118. Koczur K.M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis // *Dalt. Trans.* 2015. Vol. 44, № 41. P. 17883–17905. DOI: 10.1039/C5DT02964C.
119. Peng Y. et al. Nanomanipulation and electrical behaviour of a single gold nanowire using in-situ SEM-FIB-nanomanipulators // *J. Phys. Conf. Ser.* 2008. Vol. 126, № 1. P. 12031. DOI: 10.1088/1742-6596/126/1/012031.
120. Biswas K. et al. Electrical properties of individual gold nanowires arrayed in a porous anodic alumina template // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2007. Vol. 204, № 9. P. 3152–3158. DOI: 10.1002/pssa.200723211.
121. Karim S. et al. Investigation of size effects in the electrical resistivity of single electrochemically fabricated gold nanowires // *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. 2008. Vol. 40, № 10. P. 3173–3178. DOI: 10.1016/j.physe.2008.05.011.
122. Wu B., Heidelberg A., Boland J.J. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires // *Nat. Mater.* 2005. Vol. 4, № 7. P. 525–529. DOI: 10.1038/nmat1403.
123. Yao H. et al. Optical and electrical properties of gold nanowires synthesized by electrochemical deposition // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, № 9. P. 094301. DOI: 10.1063/1.3656733.
124. Menke E.J. et al. Lithographically patterned nanowire electrodeposition // *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5, № 11. P. 914–919. DOI: 10.1038/nmat1759.
125. Бельский М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1985. 288 С.
126. Садаков Г.А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. 288 С.
127. Paulus P.M. et al. Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. Vol. 224, № 2. P. 180–196. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00711-3.
128. Ye Z. et al. Changes in the crystalline structure of electroplated Co nanowires induced by small template pore size // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 7. P. 07E126. DOI: 10.1063/1.3075980.
129. Cantu-Valle J. et al. Mapping the magnetic and crystal structure in cobalt nanowires // *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 118, № 2. P. 024302. DOI: 10.1063/1.4923745.
130. Huang X. et al. Orientation-controlled synthesis and ferromagnetism of single crystalline Co nanowire arrays // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, № 5. P. 1468–1472. DOI: 10.1021/jp710106y.
131. Huang X.H. et al. Magnetic properties of single crystalline Co nanowire arrays with different diameters and orientations // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 8. P. 084306. DOI: 10.1063/1.3108529.

132. Kac M. et al. Effect of the template-assisted electrodeposition parameters on the structure and magnetic properties of Co nanowire arrays // Mater. Sci. Eng. B. 2016. Vol. 211. P. 75–84. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.06.004.
133. Irshad M.I. et al. Influence of the electrodeposition potential on the crystallographic structure and effective magnetic easy axis of cobalt nanowires // RSC Adv. 2016. Vol. 6, № 17. P. 14266–14272. DOI: 10.1039/C6RA01311B.
134. Cortés A. et al. Template assisted electrochemical growth of cobalt nanowires: Influence of deposition conditions on structural, optical and magnetic properties // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 11, № 5. P. 3899–3910. DOI: 10.1166/jnn.2011.3826.
135. Croll I. Effect of pH on crystallographic orientation of plated cobalt films // IEEE Trans. Magn. 1987. Vol. 23, № 1. P. 59–61. DOI: 10.1109/TMAG.1987.1064755.
136. Ivanov Y.P. et al. Crystallographically driven magnetic behaviour of arrays of monocrystalline Co nanowires // Nanotechnology. 2014. Vol. 25, № 47. P. 475702. DOI: 10.1088/0957-4484/25/47/475702.
137. Darques M. et al. Tailoring of the c-axis orientation and magnetic anisotropy in electrodeposited Co nanowires // J. Phys. Condens. Matter. 2004. Vol. 16, № 22. P. S2279. DOI: 10.1088/0953-8984/16/22/030.
138. Han X. et al. Influence of crystal orientation on magnetic properties of hcp Co nanowire arrays // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. Vol. 42, № 9. P. 095005. DOI: 10.1088/0022-3727/42/9/095005.
139. Kaur D., Pandya D.K., Chaudhary S. Texture changes in electrodeposited cobalt nanowires with bath temperature // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159, № 12. P. D713–D716. DOI: 10.1149/2.039212jes.
140. Cattaneo L. et al. Electrodeposition of hexagonal Co nanowires with large magnetocrystalline anisotropy // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 85. P. 57–65. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.065.
141. Xu J. et al. Fabrication and magnetic property of monocrystalline cobalt nanowire array by direct current electrodeposition // Mater. Lett. 2005. Vol. 59, № 8. P. 981–984. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.11.042.
142. Garcia J. et al. 2D and 3D ordered arrays of Co magnetic nanowires // J. Magn. Magn. Mater. 2015. Vol. 383. P. 88–93. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.165.
143. Grutter A.J. et al. Complex three-dimensional magnetic ordering in segmented nanowire arrays // ACS Nano. 2017. Vol. 11, № 8. P. 8311–8319. DOI: 10.1021/acsnano.7b03488.
144. Reyes D. et al. Magnetic configurations in Co/Cu multilayered nanowires: Evidence of structural and magnetic interplay // Nano Lett. 2016. Vol. 16, № 2. P. 1230–1236. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04553.

145. Caspani S. et al. The magnetic properties of Fe/Cu multilayered nanowires: The role of the number of Fe layers and their thickness // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 10. P. 2729. DOI: 10.3390/nano11102729.
146. Zsurzsa S. et al. Electron microscopy characterization of electrodeposited homogeneous and multilayered nanowires in the Ni-Co-Cu system // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, № 11. P. D536. DOI: 10.1149/2.0571811jes.
147. Напольский К.С. и др. Формирование слоистых Ni/Cu нанонитей на основе пористых пленок анодного оксида алюминия // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2010. № 8(88). С. 79–83.
148. Bochmann S. et al. Systematic tuning of segmented magnetic nanowires into three-dimensional arrays of ‘bits’ // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 60. P. 37627–37635. DOI: 10.1039/C7RA06734H.
149. Andrade V.M. et al. Bilayered soft/hard magnetic nanowires as in-line writing heads // *Mater. Des.* 2022. Vol. 222. P. 111024. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111024.
150. Ishrat S. et al. Fabrication and temperature-dependent magnetic properties of one-dimensional multilayer Au–Ni–Au–Ni–Au nanowires // *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 210, № 1. P. 116–120. DOI: 10.1016/j.jssc.2013.11.005.
151. Zhang J. et al. Toward robust segmented nanowires: Understanding the impact of crystallographic texture on the quality of segment interfaces in magnetic metallic nanowires // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 3, № 18. P. 1600336. DOI: 10.1002/admi.201600336.
152. Moreno J.A., Kosel J. Current-induced zero-field domain wall depinning in cylindrical nanowires // *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12, № 1. P. 19510. DOI: 10.1038/s41598-022-22623-0.
153. Mieszawska A.J. et al. The synthesis and fabrication of one-dimensional nanoscale heterojunctions // *Small*. 2007. Vol. 3, № 5. P. 722–756. DOI: 10.1002/smll.200600727.
154. Jang B. et al. Fabrication of segmented Au/Co/Au nanowires: Insights in the quality of Co/Au junctions // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6, № 16. P. 14583–14589. DOI: 10.1021/am5038998.
155. Xu S.H. et al. A facile and universal way to fabricate superlattice nanowire arrays // *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22, № 26. P. 265602. DOI: 10.1088/0957-4484/22/26/265602.
156. Lillo M., Losic D. Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology // *J. Memb. Sci.* 2009. Vol. 327, № 1. P. 11–17. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.11.033.
157. Haynes W.M. *CRC handbook of chemistry and physics* (97th ed.). CRC Press, 2016. DOI: 10.1201/9781315380476.

158. Leontiev A.P., Napolskii K.S. Probing barrier oxide layer of porous anodic alumina by in situ electrochemical impedance spectroscopy // *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168, № 7. P. 071511. DOI: 10.1149/1945-7111/ac131e.
159. Leontiev A.P. et al. Ion beam etching of anodic aluminium oxide barrier layer for Au nanorod-based hyperbolic metamaterials // *J. Mater. Chem. C.* 2024. Vol. 12, № 25. P. 9274–9283. DOI: 10.1039/D4TC01292E.
160. <https://eng.fnm.msu.ru/software/> [Электронный ресурс].
161. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M. N,N-Dimethylformamide as a reaction medium for metal nanoparticle synthesis // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19, № 5. P. 679–688. DOI: 10.1002/adfm.200801566.
162. Kedia A., Kumar P.S. Solvent-adaptable poly(vinylpyrrolidone) binding induced anisotropic shape control of gold nanostructures // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 44. P. 23721–23728. DOI: 10.1021/jp306952d.
163. Dalchiele E.A. et al. Silver nanowires electrodeposited into nanoporous templates: Study of the influence of sizes on crystallinity and structural properties // *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 2007. Vol. 37, № 1–2. P. 184–188. DOI: 10.1016/j.physe.2006.07.003.
164. Skryabina O.V. et al. Anomalous magneto-resistance of Ni-nanowire/Nb hybrid system // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 14470. DOI: 10.1038/s41598-019-50966-8.
165. Bakurskiy S.V. et al. Thouless energy in Josephson SN-N-NS bridges // *JMSN.* 2024. Vol. 1, № 1. P. 01-01003.
166. Coleman R.V. Solid state physics. Methods of experimental physics. V. 11. New York: Academic Press, 1974. 782 P.
167. Angers L. et al. Proximity dc squids in the long-junction limit // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 16. P. 165408. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.165408.
168. Cuevas J.C., Bergeret F.S. Magnetic interference patterns and vortices in diffusive SNS junctions // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99, № 21. P. 217002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.217002.
169. Bergeret F.S., Cuevas J.C. The vortex state and Josephson critical current of a diffusive SNS junction // *J. Low Temp. Phys.* 2008. Vol. 153, № 5. P. 304–324. DOI: 10.1007/s10909-008-9826-2.
170. Skryabina O.V. et al. Superconducting bio-inspired Au-nanowire-based neurons // *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12, № 10. P. 1671. DOI: 10.3390/nano12101671.
171. Bešter-Rogač M. Electrical conductivity of concentrated aqueous solutions of divalent metal sulfates // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53, № 6. P. 1355–1359. DOI: 10.1021/je8001255.

172. Kalinin I.A. et al. Template-assisted electrodeposition of metals: A method for determining the fraction of active nanopores // *Electrochem. Commun.* 2023. Vol. 149. P. 107469. DOI: 10.1016/j.elecom.2023.107469.
173. Cornelius T.W. et al. Controlled fabrication of poly- and single-crystalline bismuth nanowires // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, № 5. P. S246. DOI: 10.1088/0957-4484/16/5/020.
174. Pan H. et al. Single-crystal growth of metallic nanowires with preferred orientation // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, № 9. P. 1559. DOI: 10.1088/0957-4484/16/9/025.
175. Gopal V. et al. Metal delocalization and surface decoration in direct-write nanolithography by electron beam induced deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85, № 1. P. 49–51. DOI: 10.1063/1.1765736.
176. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // *Adv. Phys.* 2001. Vol. 50, № 6. P. 499–537. DOI: 10.1080/00018730110102187.
177. Kötzler J., Gil W. Anomalous Hall resistivity of cobalt films: Evidence for the intrinsic spin-orbit effect // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72, № 6. P. 060412. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.060412.
178. Fernández-Pacheco A. et al. Magnetotransport properties of high-quality cobalt nanowires grown by focused-electron-beam-induced deposition // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42, № 5. P. 055005. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/055005.
179. Yoo E. et al. Electrical resistivity and microstructural evolution of electrodeposited Co and Co-W nanowires // *Mater. Charact.* 2020. Vol. 166. P. 110451. DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110451.
180. Isshiki M., Fukuda Y., Igaki K. Preparation of high purity cobalt // *J. Less Common Met.* 1985. Vol. 105, № 2. P. 211–220. DOI: 10.1016/0022-5088(85)90408-4.
181. Usadel K.D. Generalized diffusion equation for superconducting alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1970. Vol. 25, № 8. P. 507–509. DOI: 10.1103/PhysRevLett.25.507.

8 Приложение

Моделирование электронно-транспортных свойств джозефсоновских переходов на основе нанонитей из нормального металла

В данной работе свойства джозефсоновских переходов рассматриваются в рамках уравнений Узаделя для диффузного («грязного») предела [181], т. е. когда длина свободного пробега электрона l_e меньше длины слабой связи L_{wl} . Используется подход, предложенный в работе [24] для тонкого слоя металла, сверху которого располагается пара объёмных электродов. Это позволяет рассчитать параметры электронного транспорта путём решения уравнения Узаделя для сегмента металлической нанонити:

$$\xi_N^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(G_N^2 \frac{\partial \Phi_N}{\partial x} \right) = \omega G_N \Phi_N$$

$$G_N = \omega / \sqrt{\omega^2 + \Phi_N \Phi_N^*}$$

Те участки нанонити, сверху которых располагаются сверхпроводящие электроды, описываются модифицированным уравнением Узаделя, учитывающим наведённую сверхпроводимость от сверхпроводящих электродов:

$$\frac{\gamma_{BM} \xi_N^2}{G_N} \frac{\partial}{\partial x} \left(G_N^2 \frac{\partial \Phi_N}{\partial x} \right) - (G_S + \gamma_{BM} \omega) \Phi_N = -G_S \Phi_S$$

$$G_S = \omega / \sqrt{\omega^2 + \Phi_S \Phi_S^*}$$

В представленном выше уравнении ξ_N – длина когерентности в нормальном металле, $\omega = (2n + 1) T / T_c$ – частоты Мацубары (где n – целое число), T и T_c – истинная и критическая температуры, Φ_N и G_N – аномальная и нормальная функции Грина соответственно. $\gamma_{BM} = \gamma_{vDN} / \xi_N$, где $\gamma_v = R_v / \rho_N \xi_N$ – параметр прозрачности границы, R_v – специфическое сопротивление границы. $\Phi_S = \Delta_S e^{\pm i\varphi/2}$ – аномальная функция Грина в сверхпроводящих электродах, где Δ_S – потенциал парного взаимодействия, а φ – разность фаз между электродами.

Плотность критического тока системы рассчитывается согласно уравнению:

$$j = \frac{i\pi T}{e \xi_N \rho} \sum_{\omega=-\infty}^{\infty} \frac{G_N^2}{\omega^2} \left(\Phi_N \frac{\partial \Phi_N^*}{\partial x} - \Phi_N^* \frac{\partial \Phi_N}{\partial x} \right)$$

где ρ – удельное сопротивление материала нанонити.

Зависимости в магнитном поле рассчитывали в приближении Cuevas-Bergeret, которое справедливо в том случае, когда длина слабой связи в джозефсоновском переходе меньше магнитной длины $\xi_H = \sqrt{\Phi_0 / H}$, где Φ_0 – квант магнитного потока, H –

напряжённость магнитного поля [169]. В этом случае выражения для частот Мацубары записываются следующим образом:

$$\omega_n = \frac{T}{T_c} (2n + 1) + \frac{1}{3} \left(\frac{e \xi a H}{\hbar} \right)^2$$

где a – ширина нанонити. Для упрощения расчётов мы полагаем, что нанонить из нормального металла имеет прямоугольное сечение высотой $h = d$ и шириной $a = \pi d/4$, что обеспечивает ту же площадь поперечного сечения, что и у цилиндрической нанонити. Мы также предполагаем, что перекрытые участки нанонити экранированы сверхпроводящими электродами, поэтому внешнее поле воздействует только на центральную часть нити.

9 Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю Кириллу Сергеевичу Напольскому за возможность работать в группе электрохимического наноструктурирования, обучение полезным навыкам, помощь и всестороннюю поддержку. Автор благодарен всему коллективу группы и сотрудникам кафедры электрохимии, особенно Галине Александровне Цирлиной, за ценные советы и комментарии, доброжелательное отношение и отзывчивость в любой момент и в любой ситуации.

Автор выражает благодарность Василию Сергеевичу Столярову, Ольге Викторовне Скрыбиной, Андрею Геннадьевичу Шишкину и Сергею Викторовичу Бакурскому за многолетнее научное сотрудничество и помощь в изготовлении гибридных систем на основе нитевидных наноструктур, измерении их транспортных свойств и трактовке полученных результатов.

Автор благодарен всем, кто содействовал при проведении экспериментов и исследовании образцов: Даниилу Андреевичу Козлову и Алексею Викторовичу Гаршеву за обучение навыкам работы на просвечивающем электронном микроскопе; Дмитрию Николаевичу Хмеленину за изучение образцов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа; Татьяне Викторовне Филипповой за проведение рентгенофазового анализа; Сергеем Евгеньевичу Кушнису за помощь в работе с роботизированной электрохимической установкой; Илье Владимировичу Рослякову за исследование образцов методом растровой электронной микроскопии; Ивану Вячеславовичу Божьеву и Илье Ивановичу Циняйкину за напыление проводящих слоёв на поверхность пористых плёнок АОА.

Автор очень признателен своим студентам Ивану Воронину и Николаю Давиденко за интерес к научной работе, аккуратность и каверзные вопросы, благодаря которым появляется возможность узнавать для себя что-то новое.

Самую искреннюю благодарность автор выражает своей жене Лене, наставнику Лёше Леонтьеву, друзьям и родителям за любовь и моральную поддержку.