

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Сотничук Степан Владимирович

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

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.6 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре электрохимии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель	—	Напольский Кирилл Сергеевич <i>кандидат химических наук</i>
Официальные оппоненты	—	Волгин Владимир Мирович <i>доктор технических наук, профессор</i> <i>Кафедра электро- и нанотехнологий</i> <i>Политехнического института Тульского</i> <i>государственного университета, профессор</i> Кецко Валерий Александрович <i>доктор химических наук</i> <i>Центр твердофазных магнитных материалов</i> <i>института общей и неорганической химии</i> <i>им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,</i> <i>главный научный сотрудник</i> Колотинский Николай Васильевич <i>кандидат физико-математических наук</i> <i>Кафедра атомной физики, физики плазмы и</i> <i>микроэлектроники физического факультета</i> <i>Московского государственного университета</i> <i>им. М.В.Ломоносова, доцент</i>

Защита диссертации состоится «06» июня 2025 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: sotnichuksv@my.msu.ru (Сотничук С.В., соискатель), ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3421>

Автореферат разослан «05» мая 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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]. 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 [2]. 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 [3]. 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). 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 K) 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 межзёренных 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе «**Введение**» обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи, отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, перечислены ключевые положения, описана апробация полученных результатов и личный вклад автора.

Глава «Обзор литературы» содержит пять разделов. **Раздел 2.1** посвящён сверхпроводящим гибридным системам со слабой связью из нормального и ферромагнитного металлов. Отмечены сложности, возникающие при изготовлении джозефсоновских переходов, и рассмотрен альтернативный способ создания гибридных систем с использованием нитевидных наноструктур. В **разделе 2.2** описаны основные методы получения металлических нанонитей и показаны преимущества электрохимического формирования наноструктур в пористых темплатах. В **разделе 2.3** представлены особенности роста металлов на гладких электродах с теоретической и практической точек зрения. Отдельное внимание уделено зависимости морфологии и структуры осадков от параметров и условий электроосаждения. **Раздел 2.4** посвящён закономерностям формирования металлических наноструктур в пористых темплатах. Приведены факторы, влияющие на микроструктуру нанонитей и равномерность заполнения каналов матрицы металлом. Описаны методы изготовления плёнок анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой. Рассмотрены опубликованные в литературе данные о темплатном электроосаждении монометаллических нанонитей золота, кобальта и сегментированных нанонитей. В **разделе 2.5** сформулированы выводы из представленного обзора литературы и поставлены задачи исследования.

В главе «Экспериментальная часть» перечислены используемые в работе реактивы и материалы, а также описаны методики изготовления металлических нанонитей Au, Co, Au/Ni/Au и гибридных систем Nb/нанонить/Nb на их основе. В качестве темплатов использовали пористые плёнки АОА с диаметром пор 30–70 нм, полученные при помощи двухстадийного анодирования в 0,3 М растворах серной и щавелевой кислот. Условия потенциостатического электроосаждения нанонитей различного состава с использованием трёхэлектродной ячейки представлены в таблице 1. Все значения потенциалов приведены относительно насыщенного (KCl) Ag/AgCl электрода сравнения. Для создания гибридных структур, содержащих единичные нанонити в качестве слабой связи между планарными Nb электродами, применяли методы электронной литографии и магнетронного напыления.

Изучение кинетики анодного окисления алюминия и особенностей электроосаждения металлов на гладких электродах и в пористых матрицах проводили методами вольтамперо-, хроноамперо- и кулонометрии с использованием источника тока 2280S-60-3 (Keithley), мультиметра 34461A (Agilent), потенциостатов PGSTAT100 (Metrohm-Autolab) и P-45X (Elins). Фазовый состав нанокompозитов нанонити_АОА определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500. Морфологию пористых плёнок АОА, нанокompозитов на их основе и единичных металлических наноструктур изучали с использованием растровых электронных микроскопов Supra 50VP (LEO) и NVision 40 (Carl Zeiss). Для определения микроструктуры образцов и исследования границы раздела между сегментами в многослойных

нанонитях применяли методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, электронной дифракции с выделенной области и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (приборы Libra 200MC (Carl Zeiss) и Tecnaï Osiris (FEI)). Электронно-транспортные свойства гибридных систем при различных температурах и магнитных полях изучали с использованием заливного криостата He⁴ и криостата растворения Bluefors при помощи двухточечной или четырёхточечной (стандартной и инвертированной) схем измерения.

Таблица 1. Условия получения металлических нитевидных наноструктур.

Металл		Состав электролита	Импульс осаждения, В	Потенциал осаждения, В	Особенности осаждения
Au		Экомет 04-3Г: 0,05 М [Au(CN) ₂] [−] в цитратном буфере (pH = 5,3)	−1,2	−1,0	перемешивание электролита со скоростью 400 об/мин при помощи магнитной мешалки
Co		1,3 М CoSO ₄ , 0,65 М Н ₃ ВО ₃ (pH = 3,1)	–	−1,0; −0,95; −0,9; −0,85; −0,8	компенсация сопротивления (60 Ом), перемешивание электролита при помощи перистальтического насоса
Au/Ni/Au	Ni	0,6 М NiSO ₄ , 0,1 М NiCl ₂ , 0,3 М Н ₃ ВО ₃ (pH = 3,8)	−1,1	−0,9	использование роботизированной электрохимической установки для смены растворов электролитов
	Au	Экомет 04-3Г	−1,2	−1,0	

Глава «**Результаты и обсуждение**» состоит из четырёх основных разделов.

Раздел 4.1 посвящён темплатам на основе анодного оксида алюминия и включает в себя описание кинетики анодного окисления и аттестацию пористой структуры полученных плёнок. В данной работе использовали двухстадийную методику анодирования в 0,3 М Н₂SO₄ при 25 В и в 0,3 М Н₂C₂O₄ при 40 В. Температура электролита составляла 0 °С. В этих условиях формируются плёнки с расстоянием между порами 63±5 и 100±5 нм для серной и щавелевой кислот соответственно. Исходя из статистической обработки РЭМ-изображений поверхности плёнок, доля пор в гексагональном окружении превышает 70%. На этапе травления барьерного слоя в фосфорной кислоте можно контролировать диаметр пор темплатов АОА. Эксперименты показали, что при варьировании времени дополнительного растравливания оксида после открытия пор от 11 до 33 минут диаметр пор может контролируемо изменяться от 35 до 65 нм (см. рис. 1а и 1б). Используя эмпирическую зависимость, представленную на рисунке 1в, были получены темплаты АОА с различными геометрическими характеристиками для создания нитевидных наноструктур необходимого диаметра. Приведённые результаты демонстрируют, что контроль параметров анодирования и постобработки позволяет формировать плёнки АОА с высокоупорядоченной пористой структурой и одинаковым размером каналов. Это способствует равномерному росту металла в процессе последующего темплатного электроосаждения.

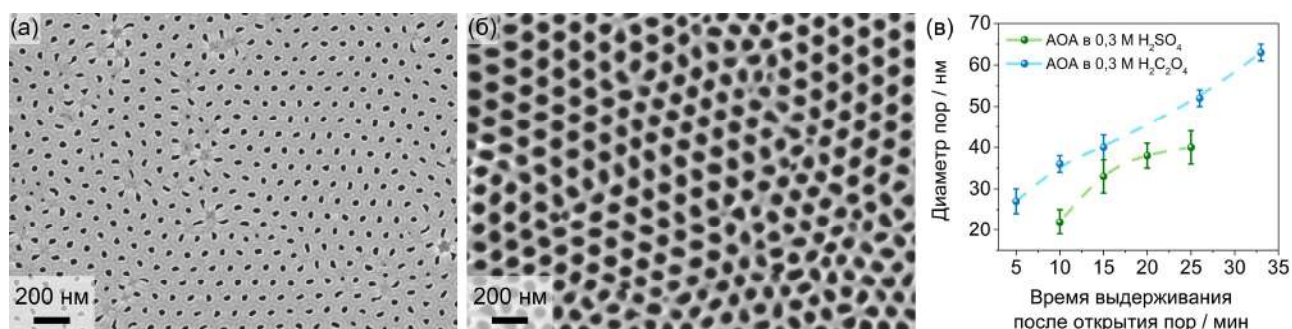


Рисунок 1. РЭМ-изображение нижней поверхности плёнок АОА, полученных анодированием в 0,3 М H₂C₂O₄ при 40 В и 0 °С, после дополнительного растравливания пор в течение (а) 11 и (б) 33 минут. (в) Зависимости диаметра пор от времени дополнительного выдерживания в 3 М фосфорной кислоте после момента открытия пор для плёнок АОА, сформированных в 0,3 М серной кислоте при 25 В и в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В. Травление барьерного слоя проводили при комнатной температуре.

Раздел 4.2 включает в себя обсуждение особенностей осаждения золота на гладких электродах и в пористых темплатах АОА, а также исследование электронно-транспортных свойств джозефсоновских переходов на основе нанонитей золота в зависимости от их морфологии и микроструктуры. Наиболее подходящим потенциалом осаждения для достижения относительно высокой скорости роста нанонитей при умеренной скорости выделения водорода был выбран $E_d = -1,0$ В. При использовании таких условий достигается однородное заполнение темплата металлом (рис. 2а), а вклад омического падения потенциала в растворе составляет около 50 мВ, поэтому его можно не учитывать. Для изготовления гибридных систем в ходе выполнения работы были получены нанонити золота двух диаметров: 33 ± 3 нм (образец Au30) и 61 ± 5 нм (образец Au60). Рентгенограммы, снятые с нижней стороны нанокомпозитов Au_АОА после удаления токосъёмника, приведены на рисунках 2б и 2в. Учитывая высокую интенсивность рефлекса (200) и малую ширину линии, можно говорить о том, что нанонити Au60 преимущественно состоят из крупных зёрен, длинная ось которых ориентирована вдоль кристаллографического направления [100]. Для Au30 с нанонитями меньшего диаметра выраженное направление роста не наблюдается.

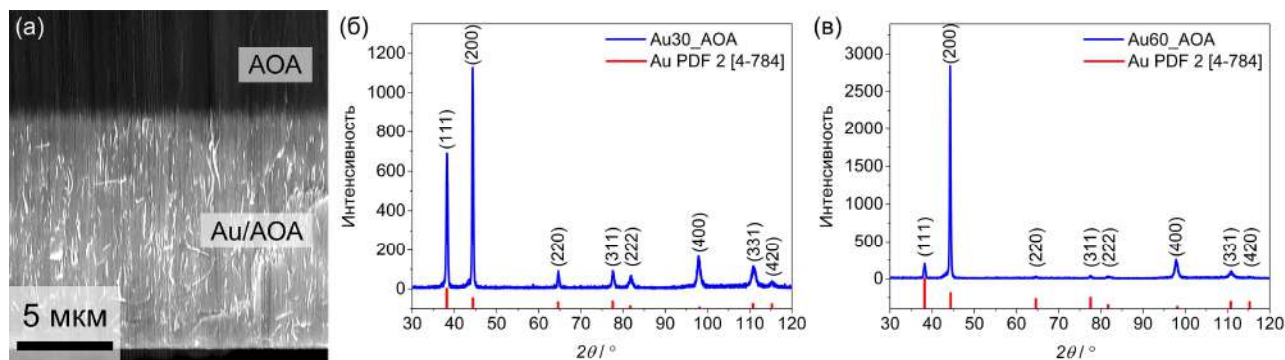


Рисунок 2. (а) РЭМ-изображение поперечного скола нанокомпозита Au_АОА. Рентгенограммы образцов (б) Au30 и (в) Au60, снятые с нижней стороны нанокомпозитов после удаления токосъёмника. Красные вертикальные линии внизу рисунков соответствуют положению и интенсивности рефлексов в карточке [4-784] базы данных ICDD PDF 2 для поликристаллического золота.

Для формирования единичных нанонитей золота в ходе растворения темплат в щелочной раствор добавляли стабилизатор поливинилпирролидон (ПВП). Положительный эффект такой методики представлен на рисунке 3. Было обнаружено, что полимерный стабилизатор предотвращает агрегацию нанонитей и позволяет сформировать суспензию длинных единичных наноструктур, пригодных для дальнейших транспортных измерений.

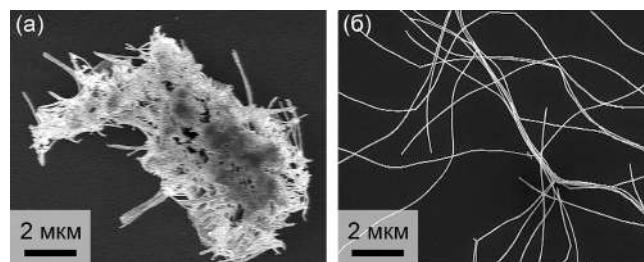


Рисунок 3. РЭМ-изображения (а) сильно агрегированных нанонитей и (б) отдельных единичных нанонитей золота, полученных с использованием ПВП. Суспензии нанесены на Si/SiO₂ подложку.

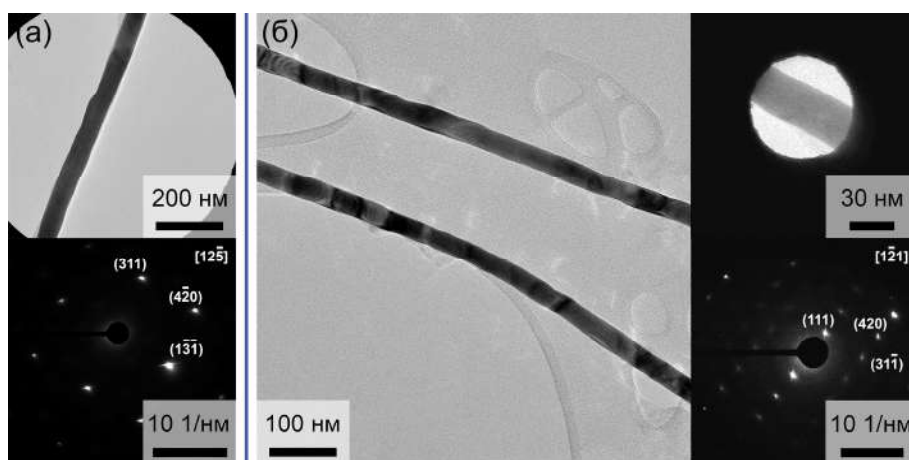


Рисунок 4. ПЭМ-изображение и электронная дифракция с выделенной области нанонити (а) Au60, (б) Au30.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции с выделенной области подтверждают данные рентгенофазового анализа. Дифракционная картина, снятая с участка нанонити Au60 длиной около 700 нм, представляет собой набор точечных рефлексов (рис. 4а).

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, поскольку демонстрируют точечную дифракцию лишь при диаметре области регистрации 100 нм (рис. 4б).

Одним из важных этапов работы являлась демонстрация возможности использования нанонитей золота в качестве участков слабой связи в сверхпроводящих джозефсоновских переходах Nb/Au-нанонить/Nb (рис. 5а). Результаты экспериментальной зависимости сопротивления от температуры для SNS-контактов на основе нанонитей золота диаметром 60 нм представлены на рисунке 5б. Падение сопротивления при температуре 8,8 К вызвано переходом Nb электродов в сверхпроводящее состояние. Дальнейшее уменьшение сопротивления до нуля свидетельствует о проникновении сверхпроводящего тока через участок нанонитей за счёт эффекта близости. Критическая температура джозефсоновского перехода возрастает от 1,7 до 4,5 К при уменьшении длины слабой связи с 520 до 280 нм. Гибридные системы на основе нанонитей Au30 переходят в сверхпроводящее состояние лишь при длинах слабой связи менее 300 нм (рис. 5в).

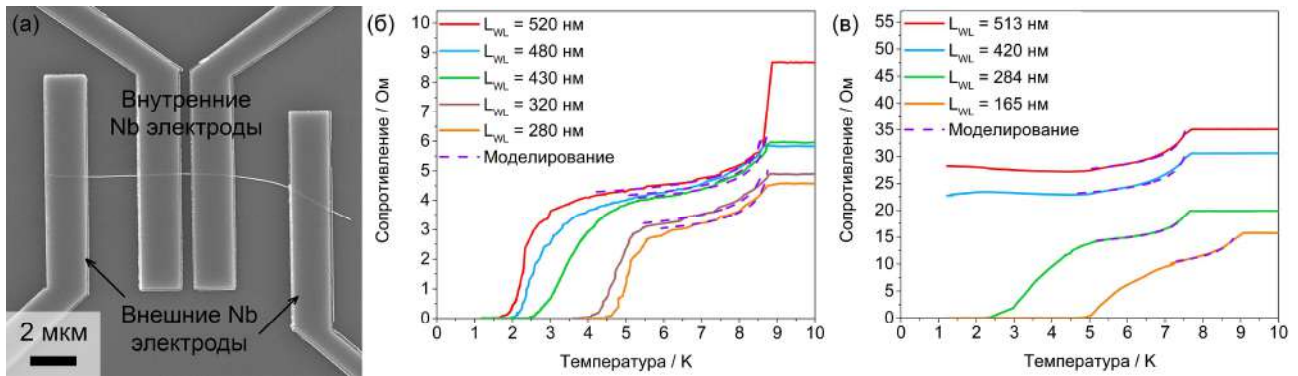


Рисунок 5. (а) РЭМ-изображение SNS-перехода на основе нанонити золота и планарных ниобиевых электродов. Температурные зависимости сопротивления джозефсоновских переходов на основе нанонитей (б) Au60 и (в) Au30 с разной длиной слабой связи L_{WL} .

Участок кривой $R(T)$ в интервале температур выше начала перехода всей системы в сверхпроводящее состояние, но ниже T_c ниобиевых электродов можно описать следующей зависимостью [4]:

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

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 (1) показано на рисунках 5б и 5в пунктирными линиями.

Удельное сопротивление монокристаллических участков нанонитей золота диаметром 60 нм в нормальном состоянии при $T = 9$ К составило $1,6 \pm 0,1$ мкОм·см. В случае нанонитей золота диаметром 30 нм удельное сопротивление Au увеличивается с 1,7 до 3,4 мкОм·см при увеличении длины слабой связи от 165 до 513 нм. Возможным объяснением более высокого сопротивления 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.

Для нанонитей диаметром 60 нм плотность критического тока j_c лежит в интервале от $1,1 \cdot 10^5$ до $8,3 \cdot 10^5$ А/см². Максимальное значение j_c в 2,5 раза превышает величины, описанные в литературе для гибридных систем на основе наноструктур золота со схожими параметрами [5]. Плотность критического тока, равная $1,6 \cdot 10^6$ А/см² для перехода на основе участка нанонити Au30 длиной 165 нм, является самой высокой среди всех измеренных в данной работе при температуре $T = 1,2$ К. Зависимости критического тока от длины слабой связи (рис. 6а), температуры (рис. 6б) и внешнего

магнитного поля (вставка на рис. 6б), хорошо описываются в рамках подхода Узаделя для длинных SN-N-NS переходов с диффузным нормальным металлом [6]. Эффективная длина когерентности ξ , на которую распространяются сверхпроводящие корреляции внутри слабой связи, существенно зависит от диаметра нанонитей: $\xi = 71$ нм для нанонитей Au60 и $\xi = 51$ нм для нанонитей Au30. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РФА и ПЭМ и показывают, что эффективная длина когерентности становится меньше для поликристаллических нанонитей малого диаметра из-за отражения электронов на их стенках и границах зёрен.

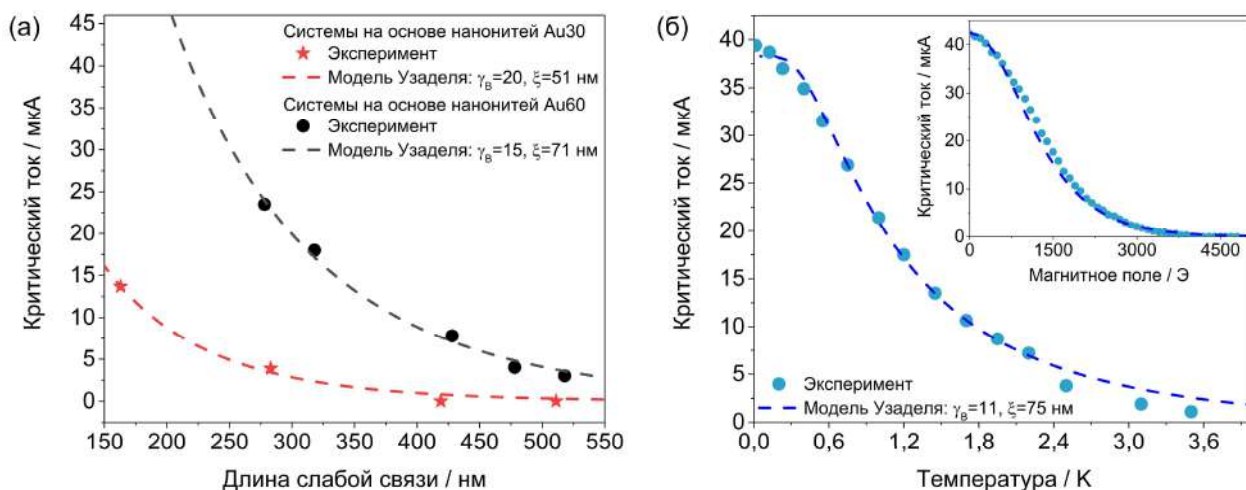


Рисунок 6. (а) Зависимость критического тока SNS-переходов от длины слабой связи. Чёрными точками обозначены экспериментальные значения критического тока для джозефсоновских переходов на основе нанонитей Au60, красными звёздами – на основе нанонитей Au30. (б) Температурная зависимость критического тока, зарегистрированная в нулевом магнитном поле для SNS-контакта на основе нанонити Au60 с длиной слабой связи 320 нм. На вставке представлена зависимость критического тока от магнитного поля для того же образца. Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации полученных зависимостей в рамках модели Узаделя для длинных SN-N-NS-переходов.

Единичные нанонити золота можно использовать для изготовления компактных сверхпроводящих квантовых интерферометров различных типов. Наши коллеги из МГУ им. М.В.Ломоносова и МФТИ 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 [7]. Таким образом, методика, представленная в разделе 4.2, расширяет перспективы создания сверхпроводящих гибридных систем, содержащих золотые нанонити с высокой долговременной стабильностью, для будущих применений в области сверхпроводниковой квантовой электроники.

В разделе 4.3 рассмотрена возможность проявления эффекта близости для гибридных систем на основе ферромагнитных нанонитей кобальта. Предварительно были определены особенности электроосаждения кобальта на гладких электродах и в пористых темплатах АОА из электролита, содержащего 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 , и показана необходимость учёта вклада омического

падения потенциала в растворе. На основании хроноамперограмм осаждения металла на гладкой подложке Si/Au при различных приложенных потенциалах E_{appl} , а также значений нескомпенсированного сопротивления раствора R_u между рабочим электродом и концом капилляра Луггина были рассчитаны действительные потенциалы рабочего электрода E_{WE} :

$$E_{\text{WE}} = E_{\text{appl}} + iR_u. \quad (2)$$

Поляризационные кривые осаждения кобальта для приложенных катодных потенциалов E_{appl} и реальных потенциалов E_{WE} , рассчитанных по уравнению (2), построены на рисунке 7. Можно отметить, что действительные потенциалы осаждения лежат в более узком диапазоне, нежели 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). 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.

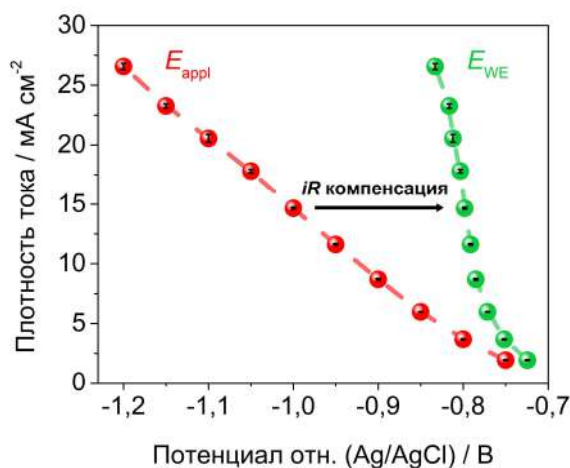


Рисунок 7. Стационарные поляризационные кривые осаждения кобальта на гладкой подложке Si/Au из электролита, содержащего 1,3 М CoSO_4 и 0,65 М H_3BO_3 . Красные точки соответствуют приложенным катодным потенциалам E_{appl} , а зелёные точки – реальным электродным потенциалам E_{WE} , пересчитанным по уравнению (2). В данной работе катодные токи считаются положительными.

Рентгенограммы нанокompозитов Co_AOA, снятые с нижней стороны оксидной плёнки после удаления золотого токосъёмника с помощью ионного травления, показаны на рисунке 8. Для всех 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. Высокая интенсивность рефлекса при $2\theta = 41,6^\circ$ ($\text{Co } (10\bar{1}0)_{\text{hcp}}$) или $2\theta = 75,9^\circ$ ($\text{Co } (11\bar{2}0)_{\text{hcp}}$) 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 8 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]. Возможным объяснением наблюдаемых структурных особенностей является параллельный процесс выделения водорода, который при более высоких перенапряжениях становится существенным. 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 [8].

Особенности морфологии и структуры нанонитей кобальта после извлечения из темплата АОА показаны на рисунке 9. Данные представлены для двух крайних значений потенциала рабочего электрода $E_{WE} = -0,8$ и $-1,0$ В, при которых формируются нанонити с характерными преимущественными направлениями роста. Согласно ПЭМ-изображениям, нанонити имеют ровную поверхность и средний диаметр 67 ± 3 нм.

Дифракционные картины, снятые с области около 300 нм, свидетельствуют о монокристаллической структуре кобальта с предпочтительной ориентацией вдоль направления [10 $\bar{1}$ 0] для $E_{WE} = -0,8$ В (рис. 9а) и [11 $\bar{2}$ 0] для $E_{WE} = -1,0$ В (рис. 9б). 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 нм для нанонитей, осаждённых при потенциалах $E_{WE} = -0,8$ и $-1,0$ В соответственно. Эти значения близки к межплоскостным расстояниям $d(10\bar{1}0)_{hcp} = 0,2165$ нм и $d(11\bar{2}0)_{hcp} = 0,1252$ нм в ГПУ решётке Со. 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.

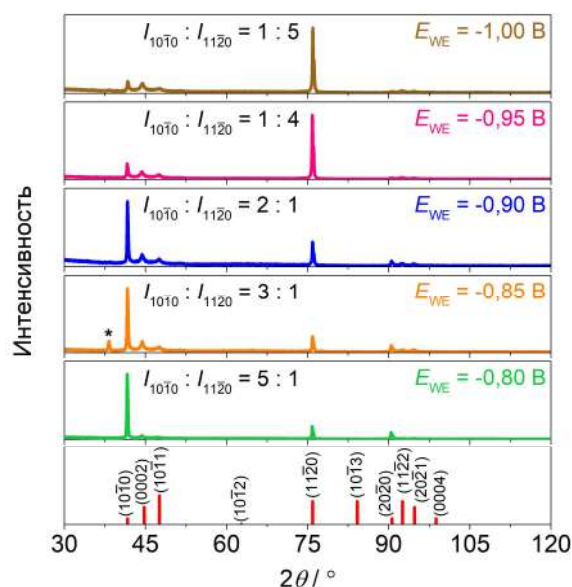


Рисунок 8. Рентгенограммы нанокompозитов Co_AOA, в которых нанонити кобальта осаждали при различных потенциалах рабочего электрода с использованием iR -компенсации. Величина скомпенсированного сопротивления составляла 60 Ом, плотность заряда осаждения – 12,5 Кл/см². Положения дифракционных пиков для объёмной ГПУ фазы кобальта (база данных ICDD PDF 2, карточка [5-727]) обозначены красными линиями на нижней вставке.

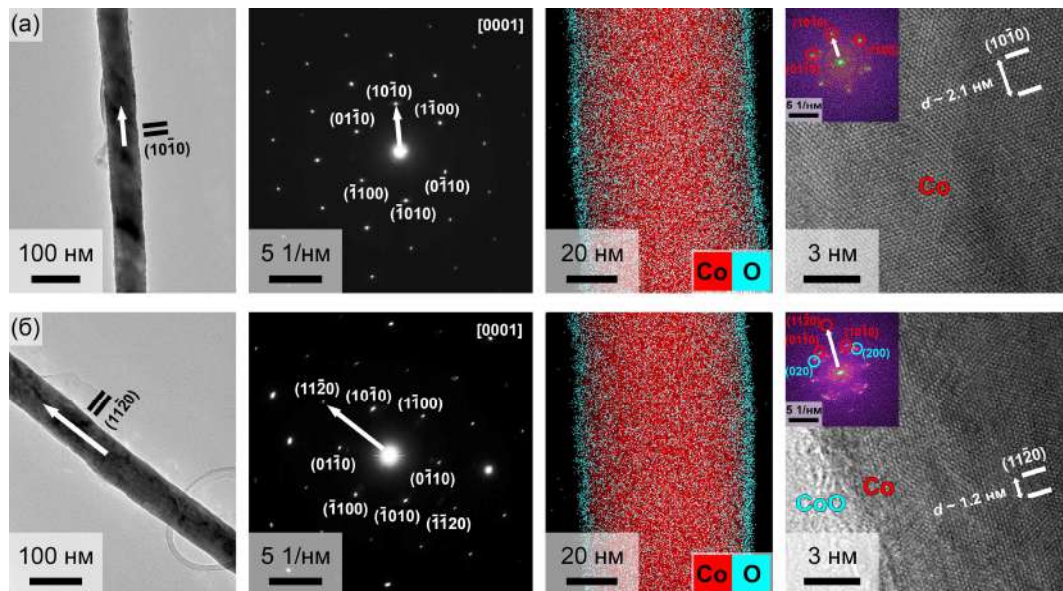


Рисунок 9. ПЭМ-изображения, картины электронной дифракции с выделенной области, карты элементного состава и ПЭМ-изображения высокого разрешения с соответствующими диаграммами быстрого преобразования Фурье для (а) нанонитей кобальта, осаждённых при $E_{WE} = -0,8$ В, которые имеют кристаллическую ГПУ 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.

В данной работе во избежание загрязнения поверхности нанонитей кобальта сверхпроводящим материалом ниобиевые контактные площадки изготавливали с использованием методов электронно-лучевой литографии и магнетронного напыления. Типичное РЭМ-изображение гибридной структуры Nb/Co/Nb представлено на рисунке 10а. 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 дальнедействующего джозефсоновского эффекта, что характерно для сильных ферромагнетиков. Сопротивление систем не падает до нуля (рис. 10б), а вольтамперные характеристики, измеренные при 1,2 К, демонстрируют омическое поведение (рис. 10в). Красные пунктирные линии на рисунке 10б показывают наилучшее согласие экспериментальных точек с эффективной резистивной моделью (см. приближение (1)). Для структур Nb/Co/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 [9]). Это свидетельствует о высоком качестве систем, изготовленных в текущей работе.

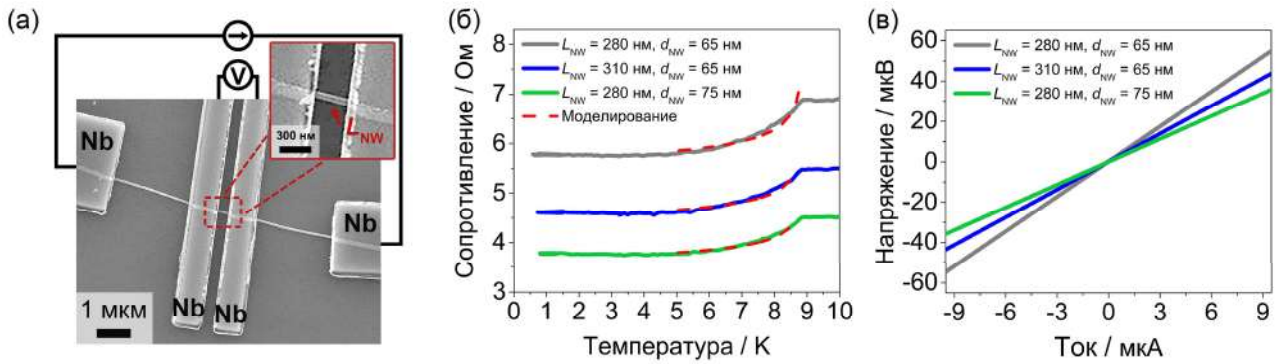


Рисунок 10. (а) РЭМ-изображение структуры Nb/Co-нанонить/Nb со схематическим представлением стандартной четырёхточечной методики измерения удельного сопротивления. На вставке L_{NW} определяется как расстояние между внутренними краями потенциальных электродов. (б) Температурные зависимости сопротивления изготовленных гибридных систем Nb/Co-нанонить/Nb с разной длиной L_{NW} и диаметром d_{NW} нанонитей кобальта. (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 $[11\bar{2}0]$.

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 [4,9]. Используя экспериментально найденные величины удельного сопротивления ρ_{Co} , можно оценить длину свободного пробега l_e и длину когерентности ξ_F . При низких температурах $l_e \sim 15$ нм, что сопоставимо со средней длиной свободного пробега для тонких поликристаллических плёнок кобальта [10] и в 2–3 раза превышает значения, полученные для кобальтовых нанонитей, изготовленных осаждением с помощью сфокусированного электронного пучка (FEBID) [11]. Данное сравнение показывает, что 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. Величина длины когерентности $\xi_F = \sqrt{\hbar D / E_{ex}}$ (в этой формуле $D = v_F l_e / 3$ – коэффициент диффузии, $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $E_{ex} = 309$ мэВ – обменная энергия для кобальта) оценивается примерно в 4 нм. Полученное значение является разумным для ферромагнетика с сильными обменными взаимодействиями, подавляющими сверхпроводимость, что и наблюдалось в наших экспериментах.

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. 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. 11).

Следует отметить, что поскольку в данной работе использовали технологию изготовления электродов, которая в отличие от ФИП исключает возможность загрязнения поверхности слабой

связи сверхпроводящим материалом, мы подтвердили, что на больших расстояниях сверхпроводимость подавляется обменными взаимодействиями в сильном ферромагнетике. Исходя из полученных результатов, для формирования 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.

В последнем разделе 4.4 предложена новая технология изготовления SFS-переходов на основе сегментированных нанонитей Au/Ni/Au с тонкой ферромагнитной прослойкой. Схематическое изображение наноструктур показано на рисунке 12а. В пределах одной нанонити сегменты золота длиной 500 нм чередуются с ферромагнитными слоями никеля трёх различных толщин (10, 25 и 50 нм). Это позволяет исследовать эффект близости на разных участках образца. 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 применении в физических экспериментах.

Для формирования сегментов металлов, идущих друг за другом, использовали роботизированную электрохимическую установку, внешний вид которой представлен на рисунке 12б. Аппарат включает в себя станину (1) с набором ёмкостей с электролитами золочения и никелирования 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 электролит или деионизированную воду. Такой способ поочерёдного осаждения металлов из различных растворов минимизирует загрязнение между соседними сегментами, в отличие от однованного метода, а также обеспечивает контроль толщины слоёв путём пропускания определённого заряда.

РЭМ-изображение поперечного скола нанокompозита Au/Ni/Au_AOA свидетельствует о том, что технология осаждения с автоматической сменой растворов электролитов позволяет получить массив нанонитей с узким распределением сегментов по длине (рис. 12в). Сегменты Ni

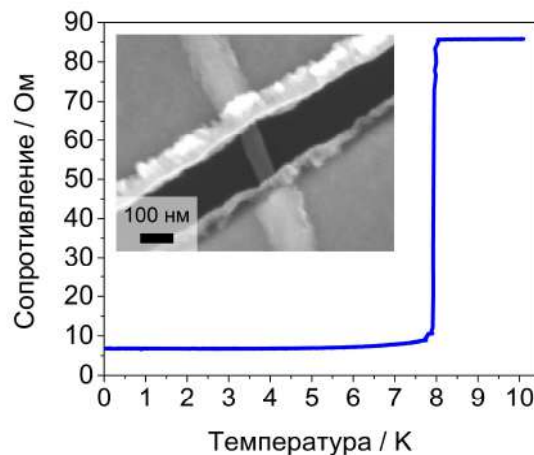


Рисунок 11. Температурная зависимость сопротивления гибридной системы Nb/Co-нанонить/Nb с длиной участка нанонити $L_{NW} = 155$ нм. Измерения проводили двухточечным методом с использованием криостата растворения Bluefors. Преимущественное направление роста нанонитей кобальта – $[10\bar{1}0]$.

располагаются на одинаковом расстоянии от поверхности пористой плёнки. При съёмке микрофотографий с использованием детектора Эверхарта-Торнли можно различить ферромагнитные слои толщиной 25 и 50 нм, благодаря Z-контрасту. 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.

Статистический анализ микрофотографий поперечных сколов нанокompозитов и 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.

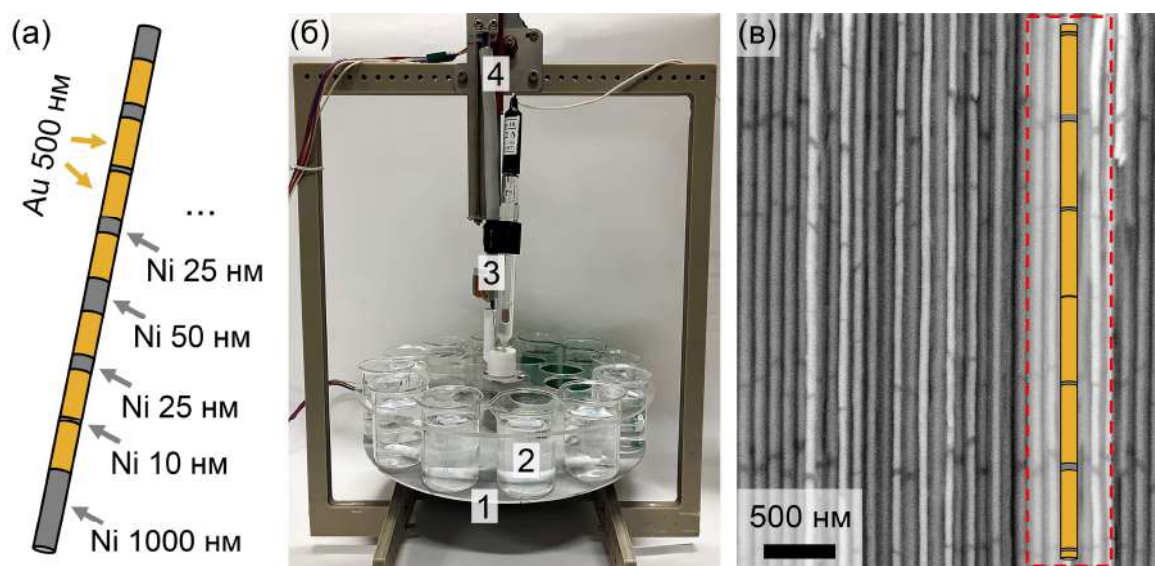


Рисунок 12. (а) Схематическое изображение сегментированной нанонити Au/Ni/Au. (б) Фотография роботизированной электрохимической установки для формирования сегментированных нанонитей, где цифрами отмечена станина (1) с расположенными на ней стаканами (2) с электролитами и деионизированной водой, (3) – сборка трёх электродов, (4) – шаговые электродвигатели. (в) РЭМ-изображение поперечного скола нанокompозита Au/Ni/Au_AOA. Более светлые области соответствуют сегментам Au, а более тёмные – слоям Ni.

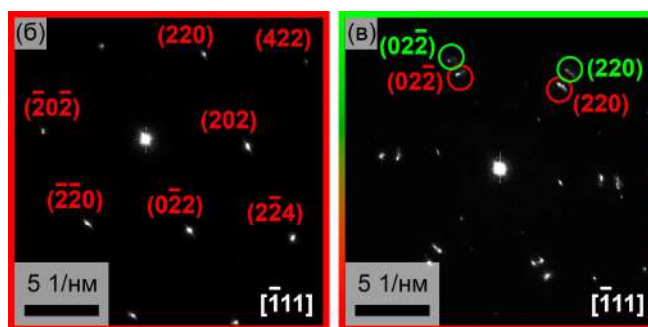
На рисунке 13а показано РЭМ-изображение единичной нанонити Au/Ni/Au, полученной после растворения темплата AOA в смеси NaOH с ПВП. Поскольку большая часть исследуемого материала состоит из золота, полимерный стабилизатор и в этом случае снижает эффект агрегации нанонитей, позволяя сформировать хорошо диспергированную суспензию отдельных наноструктур. На рисунках 13б-г представлены изображения элементного картирования трёх областей, 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.

На рисунке 14а 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. 14а), а также для области, содержащей границы раздела Au/Ni (соответствующая область отмечена красно-зелёным градиентом на рис. 14а). Согласно точечной картине дифракции, характерной для монокристалла (рис. 14б), 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. 14в), демонстрирует два набора рефлексов, идущих

Рисунок 13. (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 нанонитей Au/Ni/Au с длиной ферромагнитного слоя (б) 46 нм, (в) 23 нм и (г) 7 нм.

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 в одном направлении. Совпадающая ориентация соседних слоёв Au и Ni в сочетании с высоким качеством интерфейса между ними свидетельствуют об эпитаксиальном росте сегментов с согласованием их кристаллических решёток.

Рисунок 14. (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).



На рисунке 15а показан пример гибридных SNFNS-структур с электродами из ниобия, нанесёнными 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 данной работе проведено сравнение зависимостей $R(T)$ (рис. 15б) и вольтамперных характеристик (рис. 15в) для трёх областей. Участок А включает в себя сегмент чистого золота длиной 335 нм без ферромагнитных слоёв (рис. 15г). Участок В представляет собой фрагмент той же индивидуальной нанонити Au/Ni/Au ($L_{wl} = 520$ нм) с толщиной никелевой прослойки 20 нм (рис. 15д). 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. 15е).

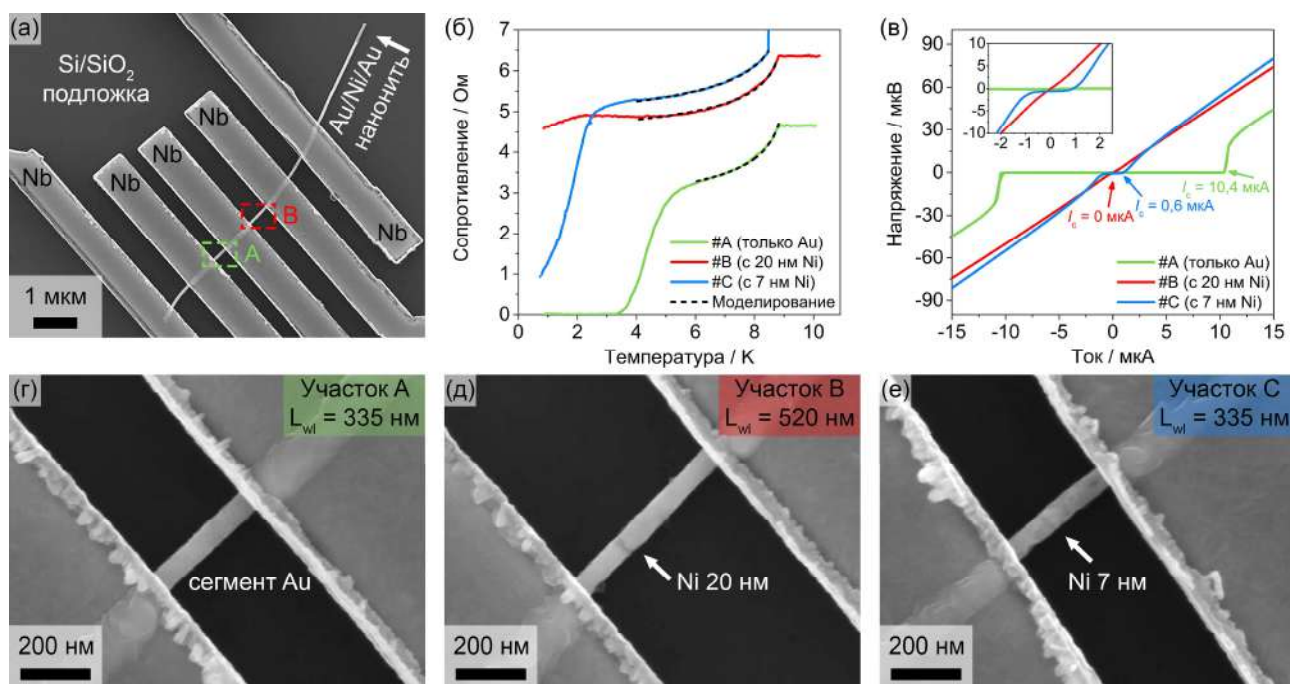


Рисунок 15. Транспортные свойства гибридных систем Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb с различной толщиной сегмента Ni. (а) РЭМ-изображение нескольких сверхпроводящих электродов Nb, прикреплённых к единичной нанонити Au/Ni/Au. (б) Температурные зависимости сопротивления для участков А, В и С. (в) Вольтамперные 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.

Температурные зависимости сопротивления (рис. 15б) 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. 15б). 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.

Вольтамперные характеристики, измеренные при 1,2 К для всех трёх участков, представлены на рисунке 15в. 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. 15в). 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.

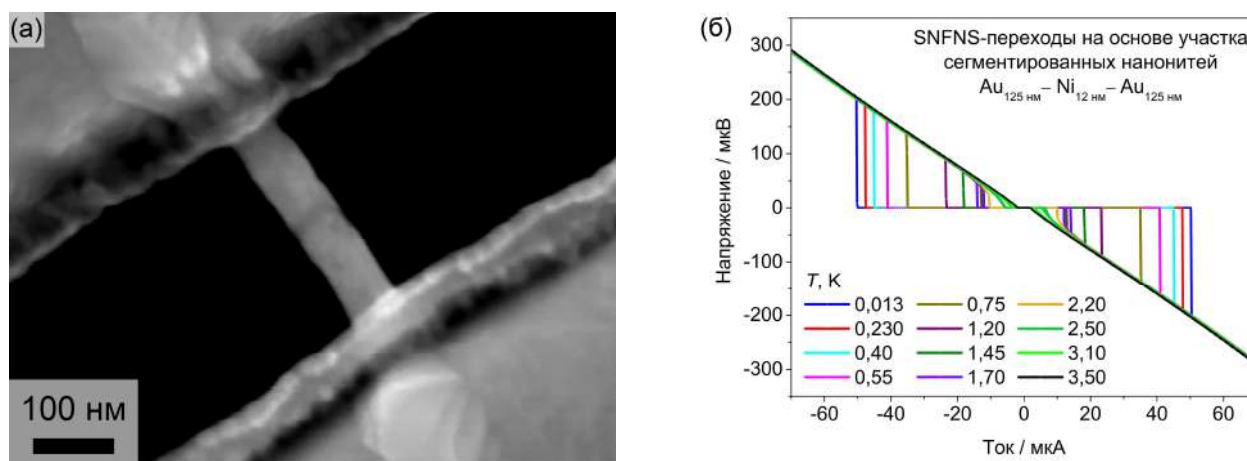


Рисунок 16. (а) РЭМ-изображение гибридной системы Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb, содержащей участок сегментированной нанонити Au(125 нм)–Ni(12 нм)–Au(125 нм). (б) Вольтамперные характеристики соответствующего SNFNS-перехода, измеренные при различных температурах.

Более высоких значений критического тока удалось добиться при понижении температуры. Значение критического тока системы закономерно увеличивается от 1,5 до 50 мкА с понижением температуры от 3,5 до 0,013 К (рис. 16).

Изготовленные гибридные структуры Nb/Au/Ni/Au-нанонить/Nb являются первым примером 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.

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.

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 межзёренных 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 Узаделя 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 CoSO₄ и 0,65 М H₃BO₃, 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.

Список цитируемой литературы

1. Linder J., Robinson J.W.A. Superconducting spintronics // *Nat. Phys.* 2015. Vol. 11, № 4. P. 307–315.
2. Tolpygo S.K. Superconductor digital electronics: Scalability and energy efficiency issues (Review Article) // *Low Temp. Phys.* 2016. Vol. 42, № 5. P. 361–379.
3. 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.
4. Skryabina O.V. et al. Anomalous magneto-resistance of Ni-nanowire/Nb hybrid system // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 14470.
5. 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.
6. Soloviev I.I. et al. Miniaturization of Josephson junctions for digital superconducting circuits // *Phys. Rev. Appl.* 2021. Vol. 16, № 4. P. 044060.
7. Skryabina O.V. et al. Superconducting bio-inspired Au-nanowire-based neurons // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 10. P. 1671.
8. Pan H. et al. Single-crystal growth of metallic nanowires with preferred orientation // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, № 9. P. 1559.
9. Wang J. et al. Interplay between superconductivity and ferromagnetism in crystalline nanowires // *Nat. Phys.* 2010. Vol. 6, № 5. P. 389–394.
10. 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.
11. 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности.

1. **Sotnichuk S.V.**, Skryabina O.V., Kushnir S.E., Khmelenin D.N., Bakurskiy S.V., Stolyarov V.S., Napolskii K.S. Automated manufacturing of segmented nanowires with thin ferromagnetic layers: A step towards miniature SFS Josephson junctions // *Journal of Materials Chemistry C*. 2025. Vol. 13, № 8. P. 4236–4245. DOI: 10.1039/D4TC04751F. JIF = 5,7 (WoS). Объем 0,63 п.л. / объем авторского вклада 60%.
2. **Sotnichuk S.V.**, Skryabina O.V., Shishkin A.G., Golovchanskiy I.A., Bakurskiy S.V., Stolyarov V.S., Napolskii K.S. Controlled electrodeposition of cobalt nanowires using *iR* compensation and their electron transport properties // *Nanotechnology*. 2024. Vol. 35, № 46. P. 465001. DOI: 10.1088/1361-6528/ad6d72. JIF = 2,9 (WoS). Объем 0,69 п.л. / объем авторского вклада 60%.
3. **Sotnichuk S.V.**, Skryabina O.V., Shishkin A.G., Bakurskiy S.V., Kupriyanov M.Yu., Stolyarov V.S., Napolskii K.S. Long single Au nanowires in Nb/Au/Nb Josephson junctions: Implications for superconducting microelectronics // *ACS Applied Nano Materials*. 2022. Vol. 5, № 11. P. 17059–17066. DOI: 10.1021/acsanm.2c03837. JIF = 5,3 (WoS). Объем 0,50 п.л. / объем авторского вклада 60%.
4. Skryabina O.V., Schegolev A.E., Klenov N.V., Bakurskiy S.V., Shishkin A.G., **Sotnichuk S.V.**, Napolskii K.S., Nazhestkin I.A., Soloviev I.I., Kupriyanov M.Yu., Stolyarov V.S. Superconducting bio-inspired Au-nanowire-based neurons // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 10. P. 1671. DOI 10.3390/nano12101671. JIF = 4,4 (WoS). Объем 0,69 п.л. / объем авторского вклада 15%.

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; Сергею Евгеньевичу Кушнiru 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.