

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

*На правах рукописи*



**Напольский Кирилл Сергеевич**

**УПРАВЛЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ АНОДНОГО ОКСИДА  
АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ  
НА ИХ ОСНОВЕ**

2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы

1.4.15 – химия твёрдого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени доктора химических наук  
в виде научного доклада

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедрах неорганической химии и электрохимии химического факультета, а также кафедре наноматериалов факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова

Официальные – Абакумов Артём Михайлович

оппоненты доктор химических наук, профессор, директор Центра энергетических технологий, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Волгин Владимир Мирович

доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории химии композиционных и углеродных материалов, Политехнический институт федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тульский государственный университет»

Альмяшева Оксана Владимировна

доктор химических наук, чл.-корр. РАН, заведующая кафедрой физической химии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Ведущая – Федеральное государственное бюджетное образовательное организация учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет"

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета 12.0.156.96 по адресу: г. Москва, Ленинский просп., д. 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться у Учёного секретаря ИОНХ РАН (г. Москва, Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Научный доклад разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук



Мокрушин Артём Сергеевич

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ .....	14
1    Образование и упорядочение пористой структуры анодного оксида алюминия... 14	
1.1 Направленный поиск условий самоупорядочения пористой структуры.....	14
1.2 Определение параметров порядка структуры анодного оксида алюминия .....	20
1.3 Влияние кристаллографической ориентации Al подложки на пористую структуру анодного оксида алюминия .....	29
1.4 Кинетика упорядочения пористой структуры анодного оксида алюминия .....	41
2    Термические свойства анодного оксида алюминия и устройства на его основе, функционирующие при высоких температурах.....	45
3    Оптические свойства анодного оксида алюминия и получение фотонных кристаллов на его основе.....	52
3.1 Двулучепреломление .....	52
3.2 Фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия.....	55
4    Формирование анизотропных металлических наноструктур методом темплатного электроосаждения с использованием анодного оксида алюминия .....	65
4.1 Темплатное электроосаждение одномерных наноструктур.....	65
4.2 Электронно-транспортные свойства металлических нанонитей.....	82
4.3 Гиперболические метаматериалы на основе упорядоченных массивов металлических наностержней .....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	107
ВЫВОДЫ.....	108
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	111
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	114
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	129
БЛАГОДАРНОСТИ .....	132

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень разработанности темы диссертации

Электрохимическое окисление алюминиевых сплавов в растворах кислот уже более 100 лет применяется для получения диэлектрических слоёв, антикоррозионных и декоративных покрытий (см. сообщение Н.П. Слугинова в [R1], [R2]). Это становится возможным за счёт образования на поверхности металла анодного оксида алюминия (АОА). Данный процесс легко масштабируем и широко используется в авиа- и судостроении, космической отрасли, строительстве, приборостроении, микроэлектронике. На практике применяются в основном сплошные (непористые) слои АОА, сформированные исходно в виде тонких диэлектрических плёнок барьерного типа, или же с заполненными в ходе процедуры уплотнения порами. С развитием методов электронной микроскопии во второй половине XX века стало возможным прямое наблюдение пористой структуры АОА. Было установлено, что диаметр цилиндрических каналов зависит от условий анодирования и изменяется от единиц до сотен нанометров. Появление количественных данных о структуре АОА послужило толчком к развитию теоретических представлений о процессе формирования пор, однако далеко не все особенности роста АОА в настоящее время объяснены.

Самоорганизация пор в двумерный гексагональный массив, а также возможность прецизионного контроля их диаметра и получения плёнок АОА с узким распределением пор по размерам вызывают значительный интерес у учёных по всему миру. Наблюдение этих уникальных особенностей структуры АОА совпало с бурным развитием нанотехнологий на рубеже XX и XXI веков, и пористый АОА оказался востребованным для новых высокотехнологичных применений. Именно размер и взаимное расположение пор стали определяющими факторами для функциональных свойств наноструктур и материалов на основе АОА. Пористые плёнки АОА применяют в качестве газовых и жидкостных мембран, темплатов для получения анизотропных наноструктур, фотонных кристаллов, устойчивых при высоких температурах подложек, и во многих других областях нанотехнологии. Таким образом, роль пористой структуры АОА интуитивно понятна давно, но нужны (1) неэмпирические протоколы управления геометрическими параметрами структуры АОА и упорядочением пор, а также (2) инструменты для их количественной аттестации на разных уровнях.

Отдельного внимания заслуживают нанокompозиты, получаемые темплатным электроосаждением различных металлов в поры АОА. В зависимости от состава внедряемого вещества могут быть получены материалы с уникальными магнитными, оптическими, каталитическими и другими свойствами. В данной области уже многие

годы идёт борьба за обеспечение однородности роста нанонитей во всех порах темплата, так как лишь при одинаковой скорости роста возможно достижение высоких степеней заполнения пор металлом и получение материала с одинаковыми в разных частях нанокompозита воспроизводимыми свойствами.

**Целью данной работы** является создание фундаментальных основ прецизионного контроля пористой структуры анодного оксида алюминия и их применение для разработки функциональных наноструктурированных материалов и миниатюрных устройств.

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

- 1) разработка методик количественного анализа структуры АОА;
- 2) направленный поиск условий анодирования алюминия, приводящих к образованию высокоупорядоченной пористой структуры оксидной плёнки;
- 3) исследование фазовых и морфологических изменений, происходящих в процессе термической обработки пористых плёнок АОА;
- 4) разработка планарных термокаталитических сенсоров горючих газов с низким энергопотреблением на основе пористых подложек из АОА;
- 5) разработка методов получения плёнок АОА с контролируемо изменяющейся структурой вдоль нормали к поверхности для создания одномерных фотонных кристаллов;
- 6) теоретическое и экспериментальное изучение процесса темплатного электроосаждения металлов в поры АОА для формирования массивов анизотропных наноструктур с узким распределением по размерам;
- 7) экспериментальное исследование функциональных свойств металл-оксидных нанокompозитов на основе АОА в зависимости от природы металла и геометрических параметров массивов наноструктур;
- 8) создание гибридных джозефсоновских переходов со слабой связью в виде единичных металлических нанонитей, полученных с помощью темплатного электроосаждения, и изучение их транспортных свойств.

**Объекты исследования** включали пористые плёнки АОА, металл-оксидные нанокompозиты на их основе, а также единичные металлические анизотропные наноструктуры, образующиеся после удаления темплата. **Предметами исследования** являются процессы формирования пористой структуры при анодном окислении алюминия в кислых электролитах, а также процессы темплатного электроосаждения

металлов в условиях пространственных ограничений реакционной зоны протяжёнными сонаправленными каналами.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Проведённые исследования были направлены на получение наноструктурированных объектов непосредственно на основе пористых плёнок АОА или с привлечением технологий, использующих АОА. Для создания материалов и устройств с уникальными каталитическими, оптическими, электрическими и магнитными свойствами применялись электрохимические методы: анодное окисление алюминия для синтеза пористых плёнок с узким распределением пор по размерам, темплатное электроосаждение для формирования анизотропных металлических наноструктур. Анодирование алюминия проводили в термостатируемых ячейках собственной конструкции с помощью программно-управляемых источников постоянного тока, позволяющих регистрировать с высокой частотой приложенное напряжение и протекающий ток. Электроосаждение металлов проводили в оригинальных трёхэлектродных ячейках оптимизированной геометрии. При этом *in situ* в процессе получения материалов/структур регистрировали временные зависимости тока, потенциала электрода или напряжения, которые позволяли в реальном времени следить за процессом роста наноструктур. Для нахождения взаимосвязей условия получения/состав и структура/свойства использован широкий набор экспериментальных химических и физических методов анализа совместно с численным расчётом и теоретическим моделированием.

### **Научная новизна**

- 1) Предложен новый подход к определению параметров, характеризующих упорядочение пористой структуры АОА, в зависимости от кристаллографической ориентации алюминия с использованием статистического анализа данных электронной микроскопии и *in situ* малоугловой дифракции рентгеновского излучения. Для пористых плёнок АОА, сформированных в условиях самоупорядочения, впервые продемонстрирован дальний порядок в расположении пор на масштабе 1 см, на пять порядков превышающем расстояние между центрами пор. Экспериментально показано, что среднее направление рядов пор в плоскости плёнки и среднее направление роста пор изменяются скачкообразно на границах зёрен Al.
- 2) Впервые показана корреляция между кинетикой лимитирующей стадии формирования АОА и степенью упорядочения его пористой структуры. Данная

зависимость экспериментально подтверждена для ряда кислот (серная, селеновая, щавелевая) с различной концентрацией (от 0,3 до 2,0 М), используемых в качестве электролитов при анодировании алюминия.

- 3) Развита новая методология количественного анализа структуры пористых плёнок АОА и нанокompозитов на их основе с применением малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и поляризованных нейтронов, двулучепреломления видимого света и статистического анализа данных растровой электронной микроскопии (РЭМ). С помощью этих методов может быть получена количественная информация о пористости, распределениях по размерам для расстояния между порами и диаметра пор, доле заполненных пор, а также параметры порядка, описывающие распределение по количеству соседей у каждой поры, мозаичность структуры, продольный ориентационный порядок и позиционный порядок в расположении пор в плоскости оксидной плёнки.
- 4) Впервые с помощью отжига АОА, сформированного в серновокислом и селеновокислом электролитах, получены мембраны  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с диаметром пор менее 30 нм.
- 5) Впервые обнаружен гистерезис в отклике планарных термокаталитических сенсоров, природа которого по данным *operando* рентгеновской дифракции и термогравиметрии в метан/воздушной смеси связана с различным соотношением  $\text{PdO}_x/\text{Pd}$  в катализаторе на прямом и обратном ходе развёртки напряжения питания.
- 6) Предложен метод получения одномерных фотонных кристаллов (ФК) из АОА нового типа с управляемой интенсивностью пропускания в области фотонных запрещённых зон высоких порядков. Впервые в селеновокислом электролите получены ФК из АОА с высоким коэффициентом пропускания в коротковолновой области спектра.
- 7) Предложен новый метод декорирования изделий из алюминиевых сплавов с помощью анодирования при циклически изменяющихся условиях. Предложенная технология успешно внедрена в заводских условиях. С её помощью декорировано более 1000 м<sup>2</sup> поверхности алюминиевых изделий различных форм и размеров.

### **Практическая значимость**

В результате выполнения работы получены фундаментальные данные о пористых плёнках АОА и о процессе темплатного электроосаждения металлов в массив протяжённых сонаправленных пор. Варьирование состава, морфологии и взаимного расположения металлических наноструктур позволили управлять каталитическими,

оптическими, электрическими и магнитными свойствами. Полученные сведения позволили разработать несколько новых материалов и устройств:

- 1) Пористые плёнки АОА с периодически изменяющейся пористостью вдоль нормали к поверхности использованы для получения декоративных покрытий на алюминиевых сплавах, цвет которых изменяется при варьировании угла наблюдения.
- 2) Наноккомпозиты с упорядоченным расположением плазмонных наноструктур в диэлектрической матрице АОА проявляют свойства гиперболических метаматериалов и могут быть использованы в качестве сверхтонких поляризаторов света.
- 3) Планарные термокаталитические сенсоры, в которых пористая плёнка АОА одновременно играет роль подложки для микронагревателя и носителя катализатора окисления горючих газов, перспективны для предотвращения утечек метана и других взрывоопасных газов.
- 4) Единичные монометаллические и сегментированные нанонити успешно использованы в качестве слабой связи в миниатюрных джозефсоновских переходах со сверхпроводящими Nb контактами. Разработанные структуры продемонстрировали высокие значения критического тока и перспективны для их внедрения в устройства сверхпроводящей квантовой электроники.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Факторы, влияющие на упорядочение пористой структуры анодного оксида алюминия, и метод целенаправленного выбора напряжений анодирования, приводящих к самоорганизации пор в двумерную гексагональную решётку.
- 2) Закономерности структурных и фазовых превращений при отжиге аморфных пористых плёнок АОА.
- 3) Новая планарная геометрия термокаталитического сенсора горючих газов с низким энергопотреблением, основанная на несущей подложке из мезопористой плёнки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , метод формирования таких сенсоров и особенности их отклика на метан.
- 4) Новый метод финишной обработки алюминиевых сплавов, основанный на анодировании при циклически изменяющихся параметрах и обеспечивающий формирование устойчивых к УФ излучению и агрессивным химическим средам декоративных покрытий с высокой интенсивностью окраски и цветом, зависящим от угла наблюдения.
- 5) Роль структуры темплата на основе АОА и параметров электроосаждения на однородность скоростей роста и зёрненную структуру металлических нанонитей.

- б) Новые способы реализации темплатного электроосаждения в АОО, подходящие для формирования анизотропных наноструктур и их упорядоченных массивов, востребованных в наноптонике при получении гиперболических метаматериалов, а также в квантовой микроэлектронике при создании миниатюрных джозефсоновских переходов.

#### **Степень достоверности результатов работы**

В диссертационной работе обсуждаются лишь воспроизводимые результаты экспериментов. Для их получения были самостоятельно разработаны и изготовлены электрохимические ячейки и оснастка, позволяющие контролировать основные параметры процессов. Для аттестации полученных веществ и материалов использован комплекс дифракционных, микроскопических и спектральных методов, реализованных на современном научно-исследовательском оборудовании, в том числе с применением синхротронных источников рентгеновского излучения. Экспериментальные данные согласуются с модельными расчётами. Для анализа данных электронной микроскопии применяли различные методы статистического анализа, что позволило получить не только локальную информацию о структуре изучаемого материала, но и построить карты распределения параметров структуры на макроскопических площадях. Достоверность данных работы подтверждается согласованностью результатов анализа различными методами, найденными корреляциями между условиями получения наноструктур и их структурой/свойствами, а также отсутствием противоречий результатов каким-либо физико-химическим законам.

#### **Публикации и апробация работы**

Диссертация базируется на материалах 7 патентов и 89 опубликованных научных статей, из которых 74 издано в научных журналах 1-го уровня «Белого списка», 46 статей – в международных журналах Q1 (по SCImago), индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus. За последние 10 лет (с августа 2016 г.) по материалам диссертации опубликовано 4 патента и 65 научных статей, из которых 55 издано в научных журналах 1-го уровня «Белого списка», 37 статей – в международных журналах Q1 (по SCImago), индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus.

Результаты диссертационной работы обсуждались на следующих международных конференциях:

- 15<sup>th</sup> International Small-Angle Scattering Conference «SAS 2012» (г. Сидней, Австралия, 2012 г.), 16<sup>th</sup> International Small-Angle Scattering Conference «SAS 2015» (г. Берлин, Германия, 2015 г.)

- Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (г. Санкт-Петербург, Россия, 2014, 2015, 2017–2020 гг.)
  - Международный симпозиум «Дифракционные методы в характеристике новых материалов» (Химический факультет МГУ, г. Москва, Россия, 2017 г.)
  - «Anodize it!» (г. Тулуза, Франция, 2017 г.)
  - Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (МГУ, г. Москва, Россия, 2017–2020, 2022 гг.)
  - Международная научная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные плёнки и покрытия» (г. Петрозаводск, Россия, 2017, 2021, 2025 гг.)
  - International Conference on Metamaterials and Nanophotonics «METANANO 2018» (г. Сочи, Россия, 2018 г.), «METANANO 2019» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.), «METANANO 2021» (Онлайн, Россия, 2021 г.)
  - 5<sup>th</sup> EuChemS Inorganic Chemistry Conference «EICC-5» (г. Москва, Россия, 2019 г.)
- Материалы диссертации были многократно представлены на всероссийских конференциях:
- Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии» (Московская область, 2014–2016, 2018–2022, 2025 гг.)
  - VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодёжи «НАНО 2016» (г. Москва, 2016 г.)
  - Первый Российский кристаллографический конгресс (г. Москва, 2016 г.)
  - Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (ИОХ, г. Москва, 2016 г.)
  - Общемосковский семинар по электрохимии (ИНЭОС РАН, г. Москва, 2017 г.)
  - XXVII Российская конференция «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нанобиоматериалов» (г. Черноголовка, 2018 г.)
  - Конференция молодых учёных, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ-2018», «ФИЗИКОХИМИЯ-2019» (ИФХЭ РАН, г. Москва, 2018, 2019 гг.)
  - XI Всероссийская школа-конференция молодых учёных «КоМУ-2018» (г. Ижевск, 2018 г.), XII конференция молодых учёных «КоМУ-2020» (г. Ижевск, 2020 г.)
  - Юбилейные Ломоносовские чтения «ЛОМОНОСОВ 2.0» (г. Москва, 2019 г.)
  - XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.)

- 47-е Фрумкинские чтения (МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 2023 г.)
- Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (г. Москва, 2023 г.)

### **Личный вклад автора**

Представленные в диссертационной работе данные получены автором лично либо при его непосредственном участии в коллективах научно-исследовательских команд. Вклад автора в настоящую работу состоит в формулировке цели и постановке задач исследования, выполнении экспериментальной работы по получению и аттестации веществ и материалов, обработке, анализе и обобщении результатов. Многие из инструментальных методов анализа автор применял самостоятельно. Часть экспериментальной работы выполнена в рамках кандидатских диссертаций Ильи Владимировича Рослякова, Алексея Павловича Леонтьева, Алексея Аднановича Нояна, Степана Владимировича Сотничука, Елены Олеговны Сотничук, выпускных квалификационных работ Алексея Алексеевича Клименко, Анны Сергеевны Гончаровой, а также дипломных работ студентов факультета наук о материалах (Олега Сергеевича Воронина, Натальи Сергеевны Куратовой, Дмитрия Сергеевича Кошкодаева, Марии Романовны Лукацкой) и химического факультета (Алексея Игоревича Садыкова) МГУ, научным руководителем которых являлся автор диссертации.

Помощь в проведении исследований оказывали д.ф.-м.н. Ирина Алексеевна Колмычек, к.ф.-м.н. Владимир Борисович Новиков (оптическая спектроскопия), д.ф.-м.н. Василий Сергеевич Столяров, к.ф.-м.н. Ольга Викторовна Скрябина, Андрей Геннадьевич Шишкин (вакуумное напыление, электронная литография, низкотемпературные измерения транспортных свойств), к.х.н. Алексей Викторович Гаршев, к.ф.-м.н. Дмитрий Николаевич Хмеленин (просвечивающая электронная микроскопия), к.х.н. Дмитрий Игоревич Петухов (газотранспортные измерения), к.х.н. Павел Владимирович Евдокимов, к.х.н. Татьяна Борисовна Шаталова (термический анализ, дилатометрия), к.ф.-м.н. Иван Вячеславович Божьев, Илья Иванович Циняйкин (вакуумное напыление), Эдуард Евгеньевич Левин, Татьяна Викторовна Филиппова, к.ф.-м.н. Дмитрий Юрьевич Чернышов (рентгенофазовый анализ), к.х.н. Илья Владимирович Росляков, к.х.н. Александр Евгеньевич Баранчиков, к.х.н. Алексей Сергеевич Манкевич (растровая электронная микроскопия, дифракция обратнорассеянных электронов), д.ф.-м.н. Сергей Валентинович Григорьев, проф. Андрей Владимирович Петухов, д.ф.-м.н. Наталья Анатольевна Григорьева, к.ф.-м.н. Андрей Петрович Чумаков, к.ф.-м.н. Дмитрий Белов, к.ф.-м.н. Кристина Олеговна Квашнина, к.ф.-м.н. Анатолий Александрович Снигирёв, к.ф.-м.н. Ирина Ивановна

Снигирёва (малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, малоугловое рассеяние нейтронов), к.ф.-м.н. Александр Андреевич Мистонов (SQUID магнитометрия), к.х.н. Николай Викторович Лысков (лазерная резка), к.ф.-м.н. Сергей Викторович Бакурский (теоретическое моделирование).

Соискатель принимал активное участие в научных проектах, в том числе в международных, многократно выступал на научных конференциях с устными и приглашёнными докладами. В опубликованных статьях весомый вклад принадлежит соискателю.

Работа проведена в кооперации с сотрудниками физического факультета МГУ, факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, НИИЯФ МГУ, ИОНХ РАН, ИК РАН, НИЦ «Курчатовский институт», ИНМЭ РАН, НИТУ «МИСиС», ФГУП «ВНИИА», МГТУ им. Н.Э. Баумана, ФИАН, РКЦ, СПбГУ (г. Санкт-Петербург), ПИЯФ РАН (Ленинградская область, г. Гатчина), ИФТТ РАН (Московская область, г. Черноголовка), ИПХФ РАН (Московская область, г. Черноголовка), ИПТМ РАН (Московская область, г. Черноголовка), МФТИ (Московская область, г. Долгопрудный), КФУ (г. Казань), ИК СО РАН (г. Новосибирск), ИХХТ СО РАН (г. Красноярск), КарГУ (г. Караганда, Казахстан), БФУ им. И. Канта (г. Калининград), ИРЭ РАН (Московская область, г. Фрязино), ООО «НТЦ ИГД» (Московская область, г. Люберцы), European Synchrotron Radiation Facility (г. Гренобль, Франция), Technical University of Braunschweig (г. Брауншвейг, Германия), Helmholtz-Zentrum Geesthacht (г. Гесхacht, Германия), Ariel University (г. Ариэль, Израиль), Utrecht University (г. Утрехт, Нидерланды), Eindhoven University of Technology (г. Эйнховен, Нидерланды), Delft University of Technology (г. Дельфт, Нидерланды), Deutsches Elektronen-Synchrotron (г. Гамбург, Германия), University of Warsaw (г. Варшава, Польша), National Cheng Kung University (г. Тайнан, Тайвань), University Paris-Sud (г. Париж, Франция), Sorbonne University (г. Париж, Франция)

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских проектов, поддержанных РФФИ (гранты № 14-13-00809, № 18-73-10151), РНФ (гранты № 13-02-91058, № 13-08-12227, № 14-02-31798, № 14-08-00838, № 15-08-09012, № 16-02-00815, № 16-07-00800, № 16-38-00861, № 17-47-500273, № 18-03-01237, № 18-33-01241, № 18-29-11097, № 19-02-00981, № 20-33-90277, № 20-33-90084), Минобрнауки (контракты № 14.513.11.0017, № 16.513.11.3011), ПАО Роснефть.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа включает в себя список сокращений и условных обозначений, введение с общей характеристикой работы, основное содержание из

четырёх глав, в которых представлены и обсуждены результаты исследования, заключение, выводы, список литературы, список публикаций автора по теме диссертации и благодарности.

Диссертация представлена на 133 страницах; она содержит 72 рисунка, 4 таблицы и 22 ссылки на литературные источники.

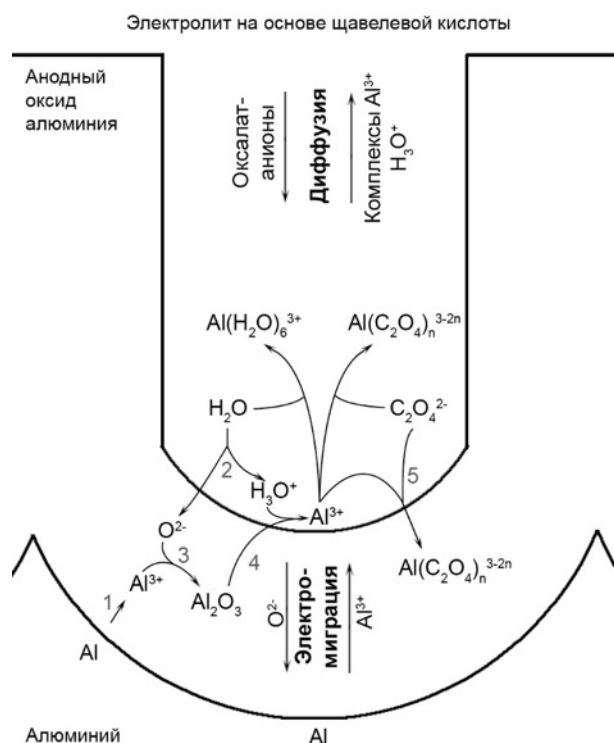
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

### 1 Образование и упорядочение пористой структуры анодного оксида алюминия

Самоорганизация пор в структуре АОА в двумерную гексагональную решетку – уникальное явление, привлекающее внимание учёных по всему миру. Демонстрация в 1995 году возможности получения АОА с упорядоченной структурой и функциональных материалов на его основе [R3] вызвала взрывной интерес к пористым плёнкам анодного оксида алюминия и их активное вовлечение в нанотехнологии [R4]. При этом из-за отсутствия теории самоупорядочения, условия анодирования, приводящие к самоорганизации пор, подбирались эмпирически, перебирая всевозможные комбинации состав электролита / напряжение / плотность тока / температура [R5]. В рамках данной работы была обнаружена корреляция между природой лимитирующей стадии анодного окисления и степенью упорядочения пор, что позволило предложить метод направленного поиска новых режимов анодирования.

#### 1.1 Направленный поиск условий самоупорядочения пористой структуры

Пористая структура анодного оксида алюминия образуется в результате многостадийного процесса, включающего сопряжённые электрохимические и химические превращения, локализованные преимущественно в области барьерного слоя, разделяющего металл и электролит (рис. 1.1) [1–3].



**Рис. 1.1.** Схема процессов, происходящих при анодировании алюминия в растворе щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ). Цифрами обозначены номера обсуждаемых в тексте электрохимической (1) и химических (2–5) реакций.

Под действием анодной поляризации на границе раздела металл/оксид происходит электрохимическое окисление алюминия:



Экспериментально измеренный с помощью гравиметрии выход по току реакции (1) для всех использованных условий анодирования превышал 98%. Следовательно, вклад побочных электрохимических процессов в регистрируемый ток пренебрежимо мал.

Необходимые для формирования оксида анионы кислорода  $\text{O}^{2-}$  образуются на границе раздела оксид/электролит в сильном электрическом поле из воды и анионов кислоты, с преобладанием вклада реакции депротонирования молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Благодаря наличию анодной поляризации отрицательно заряженные ионы  $\text{O}^{2-}$  сразу же внедряются во внешний слой барьерного оксида:



Катионы алюминия  $\text{Al}^{3+}$  и анионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ , обладая противоположным знаком заряда, перемещаются в противоположных направлениях в барьерном слое АОА за счёт электромиграции. Пренебрегая гидратацией и внедрением анионных примесей во внешний слой АОА, контактирующий с электролитом, рост барьерного слоя можно описать реакцией (3):



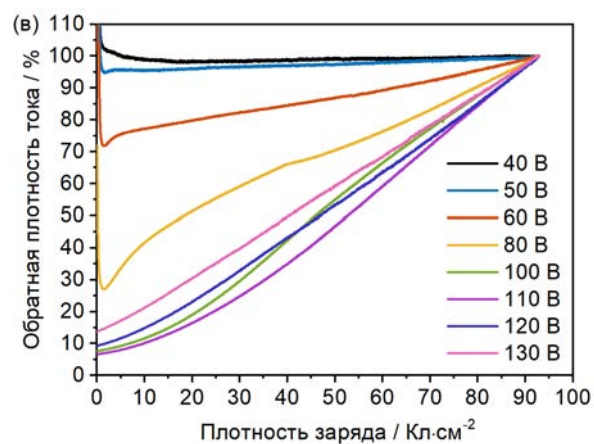
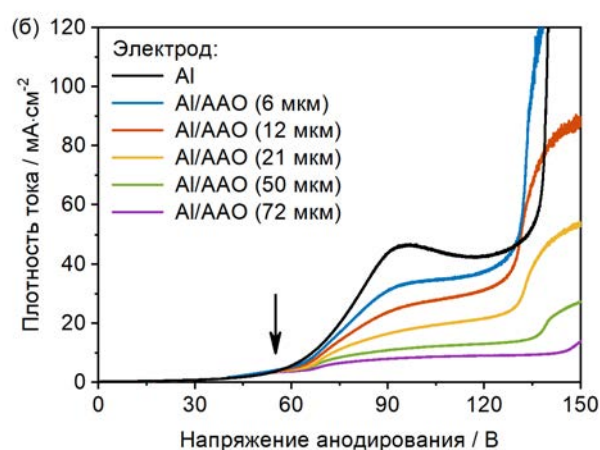
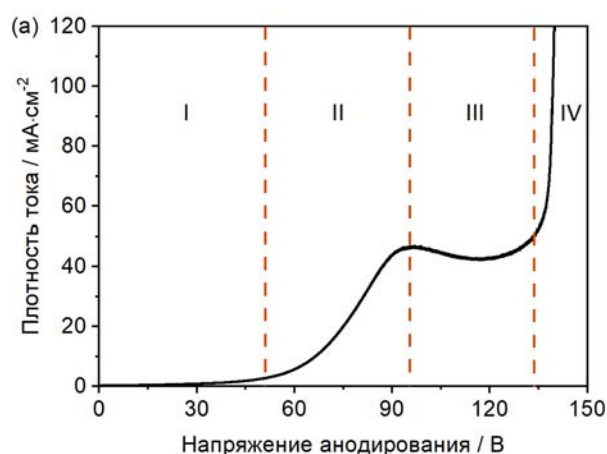
В кислой среде при анодной поляризации одновременно с процессом формирования АОА по реакциям (1–3) происходит его растворение. Данный процесс происходит за счёт: (i) прямой эжекции катионов  $\text{Al}^{3+}$  в раствор (4а), (ii) гидратации оксида (4б) и/или (iii) комплексообразования ионов  $\text{Al}^{3+}$  с анионами кислоты  $\text{L}^{y-}$  (4в):



Отметим, что растворение АОА согласно уравнениям (4б) и (4в) преимущественно происходит у основания пор из-за ослабления связей  $\text{Al}-\text{O}$  в барьерном слое вследствие их поляризации в сильном электрическом поле, а также локального джоулева разогрева при протекании тока.

Таким образом, баланс между образованием и растворением оксида у основания пор определяет скорость роста пористого слоя АОА и его морфологию [3, 4]. Транспорт реагентов и продуктов реакций в цилиндрических каналах АОА осуществляется преимущественно диффузией.

С момента открытия возможности получения плёнок АОО с высокоупорядоченным расположением пор условия самоорганизации, как правило, подбирались эмпирически. В данной работе впервые предложен подход к направленному выбору напряжений анодирования в заданном электролите на основе анализа линейных вольтамперограмм [5, 6]. На рис. 1.2а показана типичная зависимость плотности тока  $j$  от приложенного напряжения  $U$ , полученная в 0,3 М растворе  $H_2C_2O_4$  при ступенчатом увеличении  $U$  с малым шагом и постоянной скоростью. На кривой  $j(U)$  можно выделить четыре характерные области. При низких  $U$  наблюдается экспоненциальный рост  $j$  (область I). Примечательно, что при 40 В (напряжение, соответствующее самоупорядочению пор в данном электролите) выраженных особенностей на кривой  $j(U)$  не фиксируется. Вблизи 95 В ток достигает локального максимума (область II) и при дальнейшем увеличении напряжения уменьшается (область III), пока не начнёт резко возрастать (область IV), что вызвано «пробоем» оксидной плёнки и/или переходом к режиму плазменно-электролитического оксидирования. Для установления природы лимитирующей стадии при различных значениях  $U$  была зарегистрирована



**Рис. 1.2.** Линейные вольтамперограммы, полученные в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при температуре электролита  $2\text{ }^\circ\text{C}$  для различных электродов: (а) электрополированный Al; (б) Al с предварительно сформированными слоями пористого анодного оксида алюминия различной толщины (указана в легенде). Скорость развёртки напряжения  $50\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . (в) Транзиенты тока при различных напряжениях анодирования, представленные в координатах  $1/j$  от плотности заряда  $q$ .

серия линейных вольтамперограмм для алюминиевых электродов, покрытых пористым слоем АОА разной толщины (рис. 1.2б). До  $U = 55$  В (отмечено стрелкой на рис. 1.2б) кривые  $j(U)$  совпадают для всех электродов; при более высоких напряжениях наблюдается расхождение, причём с ростом толщины пористого слоя ток уменьшается. Следовательно, для использованных условий анодирования ( $0,3$  М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $T = 2$  °С) при напряжениях менее  $55$  В процесс электрохимического окисления, протекая достаточно медленно, не испытывает диффузионных ограничений при толщинах пористого слоя как минимум  $72$  мкм (рис. 1.2б). Поэтому можно заключить, что кинетика процессов, протекающих на дне пор, является лимитирующей стадией анодирования при малых напряжениях. Напротив, при высоких  $U$  и  $j$  скорость процесса анодирования начинает лимитироваться диффузионно-ограниченным транспортом ионов в электролите. Согласно второму закону Фика, в условиях стационарной одномерной диффузии устанавливаются линейные профили концентрации продуктов и реагентов. Равенство диффузионных потоков в растворе и в порах позволяет записать следующее выражение для стационарного тока:

$$AD \frac{C_0 - C_L}{\delta} = ApD_S \frac{C_L - C_S}{L_0} \quad (5)$$

$$C_L = \frac{D_S p C_S \delta + D C_0 L_0}{D_S p \delta + D L_0} \quad (6)$$

$$I = ApnF \frac{D D_S (C_0 - C_S)}{D_S p \delta + D L_0} \quad (7)$$

Тогда, рассматривая реакцию первого порядка по реагенту, вдали от равновесного потенциала:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k(U)} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{I_k(U)} + \frac{D_S p \delta + D L_0}{ApnF D_S D C_0} \quad (8)$$

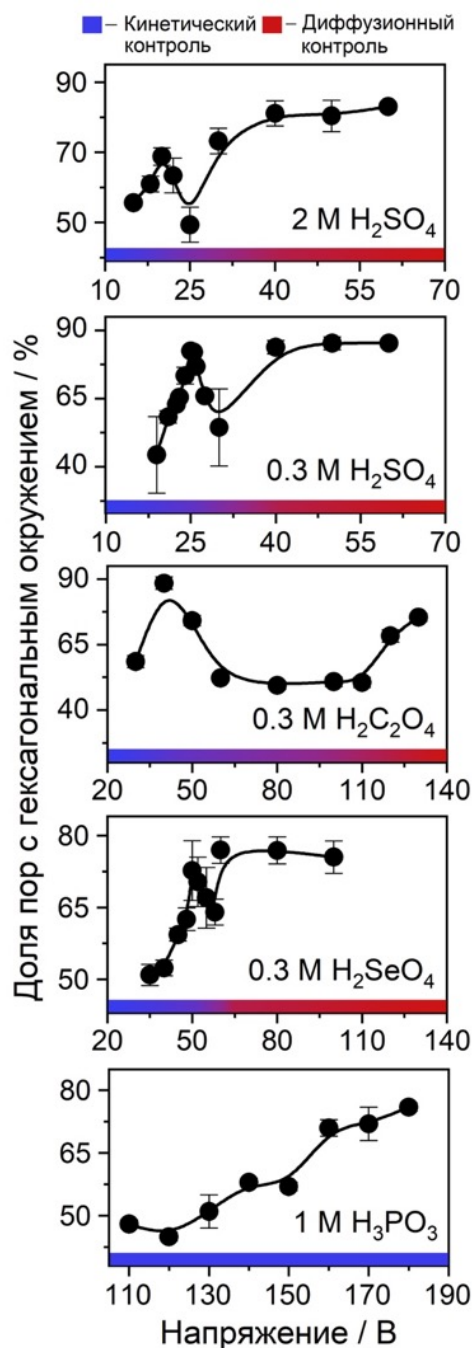
Из прямой пропорциональности толщины пористого слоя АОА протёкшему заряду следует, что в диффузионно-контролируемом режиме анодирования в координатах  $1/j$  от  $q$  регистрируемые транзисты тока должны спрямляться и, при условии  $p\delta < L_0$ , проходить вблизи начала координат, что было подтверждено для  $U \geq 100$  В экспериментально (см. рис. 1.2в). Напротив, при низких значениях напряжений величина  $1/j$  практически не зависит от  $q$ , что соответствует кинетическому контролю процесса. Таким образом, на линейной вольтамперограмме (рис. 1.2а) область I соответствует кинетическому режиму роста АОА, область III – диффузионному, а область II – смешанной кинетике. Сопоставление результатов обработки РЭМ-изображений, позволяющих количественно характеризовать степень упорядочения структуры АОА, с данными линейной вольтамперометрии позволило выявить взаимосвязь между природой лимитирующей стадии процесса анодирования и степенью упорядочения пористой структуры (рис. 1.3). Самоупорядочение пор происходит на

верхней границе кинетического режима и в диффузионном режиме. По данным РЭМ, в этих условиях формируется наиболее ровный интерфейс металл/оксид.

При смешанной кинетике образуется менее однородный интерфейс и разупорядоченная структура АОА с множеством двоений пор. Увеличение температуры электролита приводит к смещению обеих границ смешанного режима анодирования в область меньших напряжений [7]. При этом с ростом температуры разупорядочение структуры АОА, формируемого в кинетическом режиме, происходит при меньшей толщине оксидной плёнки.

Важно отметить, что наблюдаемая корреляция между природой лимитирующей стадии и степенью упорядочения структуры АОА экспериментально наблюдалась для ряда кислот с различной концентрацией (0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), что подтверждает наличие предсказательной силы у предложенного в рамках настоящей работы подхода к поиску режимов самоупорядочения пор. С его помощью впервые найден режим упорядочения структуры АОА в интервале напряжений 60–100 В в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (диффузионный режим), а также направленно обнаружены кинетический и диффузионный режимы самоорганизации пор при анодировании в 2,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 1.4 приведены зависимости важных параметров АОА от напряжения анодирования: массовой доли анионных примесей (рис. 1.4а), эффективности формирования АОА – доли ионов  $\text{Al}^{3+}$ , формирующих оксидную плёнку, от суммарного количества окисленного алюминия (рис. 1.4б), отношения толщины АОА к заряду анодирования и коэффициента объёмного

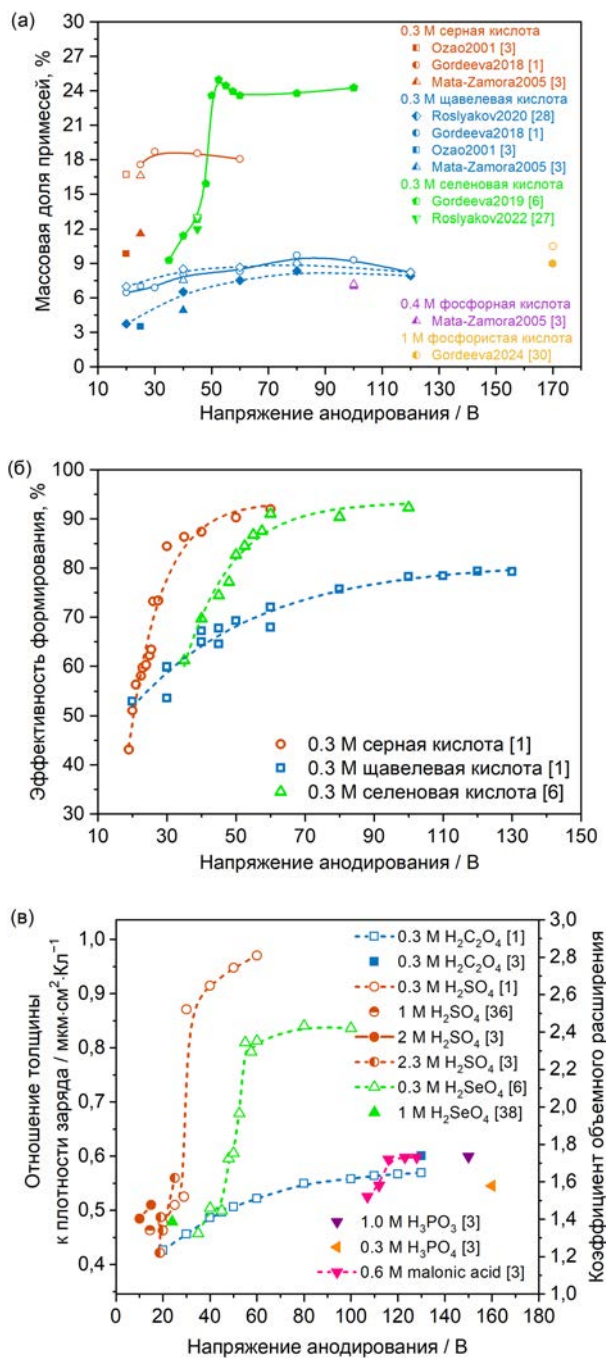


**Рис. 1.3.** Зависимость степени упорядочения пористой структуры АОА от напряжения анодирования для (сверху вниз): 2,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

расширения (рис. 1.4в) [1, 3, 6]. Отметим, что для плёнок АОА с упорядоченной пористой структурой эффективность формирования АОА оказывается выше 60%, а коэффициент объёмного расширения материала превышает 1,4 [1].

Эффективность формирования АОА возрастает с ростом напряжения анодирования и выходит на плато в диффузионном режиме роста (рис. 1.4б). Аналогичным образом ведут себя зависимости отношения толщины АОА к заряду анодирования и коэффициент объёмного расширения (рис. 1.4в). Это приводит к уменьшению пористости АОА и увеличению механических напряжений с ростом напряжения анодирования. В некоторых случаях механические напряжения вызывали даже растрескивание оксидной плёнки (например, в 0,3 М  $H_2SO_4$  при напряжениях выше 60 В).

Возрастающие зависимости эффективности формирования АОА и коэффициента объёмного расширения от напряжения анодирования объясняют почему наибольшая скорость упорядочения в кинетическом режиме роста АОА наблюдается именно на верхней границе по шкале  $U$ . Снижение напряжения приводит к снижению доли ионов  $Al^{3+}$ , формирующих оксидную плёнку, от суммарного количества окисленного алюминия, увеличивая тем самым пористость и вероятность двоения пор. В результате



**Рис. 1.4.** Влияние напряжения анодирования на формирование АОА. Зависимость массовой доли примесей (общее количество – пустые символы, анионные примеси – заполненные символы) (а), эффективности формирования оксида (б), отношения толщины АОА к заряду и коэффициента объёмного расширения материала (в).

однородность фронта роста нарушается и процесс самоупорядочения хоть и происходит, но с существенно меньшей скоростью [5].

Описанные в данном разделе тенденции универсальны и справедливы для электролитов анодирования на основе различных кислот, включая, но не ограничиваясь, растворами щавелевой, серной, селеновой и фосфористой кислот.

Полученные сведения о влиянии условий анодирования на упорядочение структуры АОА были использованы при разработке калибровочных решёток с различным периодом структуры для зондовой микроскопии [8].

## 1.2 Определение параметров порядка структуры анодного оксида алюминия

Для количественного описания упорядочения пор в структуре АОА необходимо рассмотреть три типа порядка [9]:

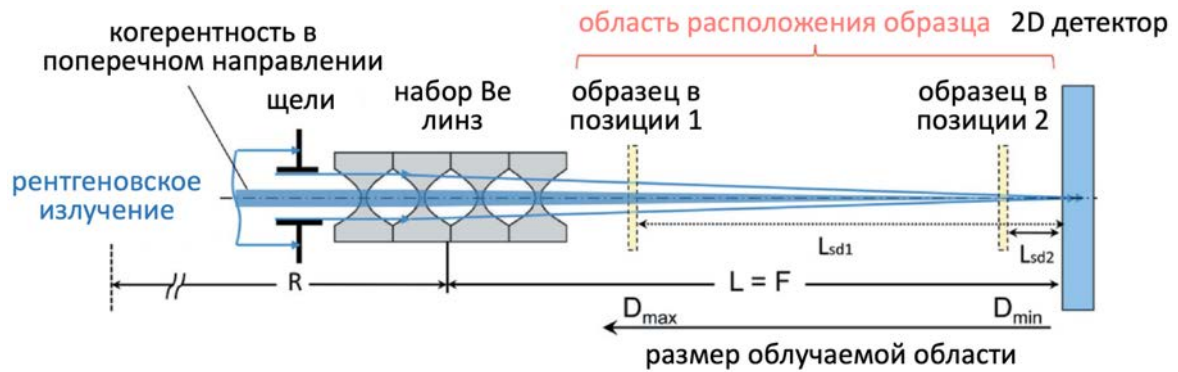
- 1) поперечный (в плоскости плёнки) позиционный порядок, определяющий дисперсию расстояний между соседними порами;
- 2) поперечный (в плоскости плёнки) ориентационный порядок, определяющий ориентацию гексагонов, образованных ближайшими соседями выбранной поры, а также дисперсию азимутальной ориентации рядов пор (мозаичность пористой структуры);
- 3) продольный (вдоль нормали к поверхности плёнки) ориентационный порядок, определяющий насколько сохраняется направление роста пор по всей толщине плёнки.

Применение метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения с использованием синхротронного источника (ESRF, Франция; КИСИ-Курчатов, Россия) впервые позволило количественно описать степень порядка в структуре АОА [10–12]. Важно отметить, что в отличие от растровой электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии, анализирующих поверхность образца, использованные дифракционные техники выполнены в геометрии на пропускание и поэтому предоставляют информацию о структуре АОА по всей толщине.

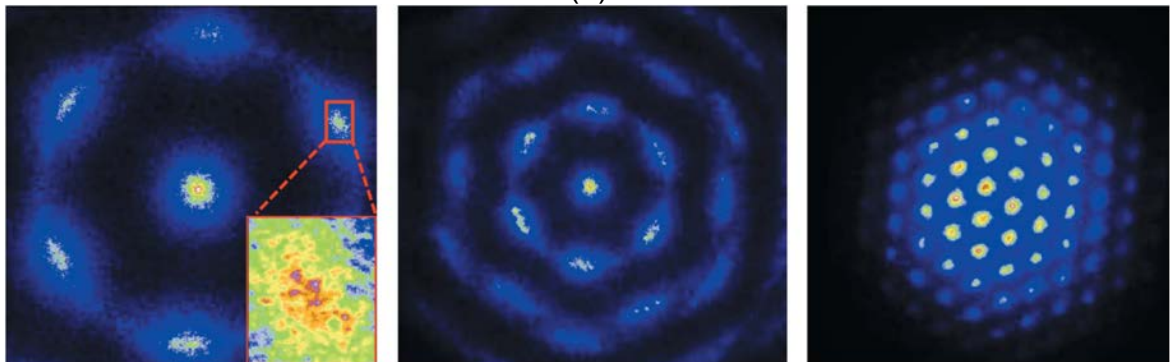
На рис. 1.5 представлена схема новой компактной установки малоуглового рассеяния с настраиваемым разрешением в прямом и обратном пространстве (линия ID06, ESRF), апробацию которой выполняли с использованием плёнок АОА с упорядоченной структурой [11].

Использовали пучок с энергией около 12 кэВ ( $\lambda = 1 \text{ \AA}$ ,  $\delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$ ). Фокусировку рентгеновского излучения проводили с помощью набора из 30 преломляющих Ве линз с фокусным расстоянием  $F = 1,45 \text{ м}$ . Когерентная длина в поперечном направлении для

зондирующего излучения в положении  $Be$  линз составляла  $l_{tr,0} = 121 \times 28$  мкм в вертикальном и горизонтальном направлениях соответственно. Щели коллиматора, установленные перед линзами, обрезали пучок до размера 0,2 мм в горизонтальном и вертикальном направлениях. Система регистрации рентгеновского излучения включала LAG:Eu сцинтиллятор, 10-кратный объектив Olympus UPLADO и высокоразрешающую ПЗС камеру Sensicam QE с размером пикселя  $6,45 \times 6,45$  мкм<sup>2</sup>. Учитывая все оптические элементы, детектор, который располагали в фокальной плоскости линз, покрывал область  $890 \times 670$  мкм<sup>2</sup> с разрешением 0,645 мкм.



(а)



(б)

(в)

(г)

**Рис. 1.5.** Схема установки для измерения малоуглового рассеяния рентгеновского излучения с изменяемой локальностью анализа (а). Закрашенная область пучка изображает область когерентности (размер увеличен для наглядности). Дифракционные картины для пористого АОА, зарегистрированные при различных расстояниях образец-детектор  $L_{sd}$  и диаметрах облучаемой области  $D$ : (б)  $L_{sd} = 246$  мм,  $D = 35,6$  мкм, (в)  $L_{sd} = 116$  мм,  $D = 17,8$  мкм, (г)  $L_{sd} = 16$  мм,  $D = 4,2$  мкм.

Гониометрический держатель образца был закреплён на рельсах для возможности перемещения исследуемого объекта вдоль пучка между линзами и детектором. Это в свою очередь позволяет быстро переходить из режима с высоким разрешением в обратном пространстве и сбором статистики с макроскопического объёма образца (когда образец расположен ближе к линзам) в режим съёмки с локальной области, сравнимой с размером доменов пористой структуры АОА, но с меньшим разрешением (при расположении образца около детектора).

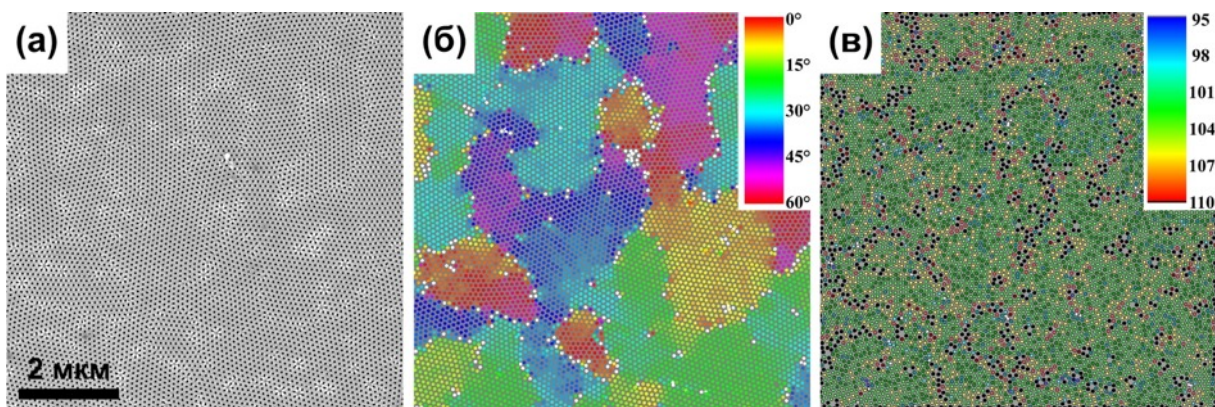
В качестве объекта исследования выступала пористая плёнка АОА толщиной 96 мкм, полученная с помощью двухстадийного анодирования высокочистого Al (99,999%) в 0,3 М растворе  $H_2C_2O_4$  при температуре 0–1 °С в течение 47 часов. Толщина жертвенного слоя, сформированного на первой стадии с продолжительностью 72 часа, составляла 150 мкм. Степень упорядочения пор в верхней части жертвенного слоя меньше, поэтому его селективно растворяют перед второй стадией анодирования. Поверхность алюминия наследует рельеф оснований пор жертвенного слоя, что при повторном анодировании позволяет получать АОА с упорядоченной структурой по всей толщине оксидной плёнки. Исследованный образец обладал упорядоченной структурой с расстоянием между центрами соседних пор  $\langle D_{int} \rangle = 101,4$  нм, содержащей домены (бездефектные области с 2D гексагональным упорядочением пор) с латеральными размерами от 1 до 10 мкм. Этот диапазон размеров «идеально» упорядоченных областей позволил реализовать случаи, в которых когерентность пучка в поперечном направлении больше, сравнима и меньше размера доменов.

Дифракционные картины для пористого АОА, зарегистрированные при расстояниях образец-детектор 246 мм, 116 мм и 16 мм представлены на рис. 1.5б–г. С приближением образца к детектору диаметр облучаемой области уменьшается с 35,6 мкм до 4,2 мкм. Пористый АОА обладает существенным контрастом рассеяния, что вызвано разницей показателей преломления стенок пор и заполняющего их воздуха. Сдвиг фазы при прохождении пучка рентгеновского излучения параллельно длинной оси поры длиной  $L$  может быть рассчитан по следующей формуле:  $\delta\varphi = (2\pi/\lambda)L(1 - n)$ . Здесь  $n = 1 - 5,2 \cdot 10^{-6}$  – показатель преломления АОА в использованных условиях съёмки малоуглового рассеяния. Важно отметить, что уже при  $L = 10$  мкм сдвиг фазы  $\delta\varphi \sim \pi$ , что указывает на динамический режим дифракции. Действительно, на полученных дифракционных картинах видно, что интенсивность прямого пучка после прохождения через образец сравнима с интенсивностью дифракционных максимумов первого порядка. Динамический режим рассеяния на АОА был также экспериментально подтверждён в экспериментах с поляризованными нейтронами [13].

В области дифракционного максимума первого порядка на двумерной дифрактограмме наблюдается ненулевая интенсивность рассеяния во всех азимутальных направлениях (рис. 1.5б), свидетельствующая о полидоменной структуре, содержащей упорядоченные области со всевозможными азимутальными ориентациями в плоскости плёнки. Дифракционные данные согласуются с результатами цветовой кодировки РЭМ-изображений поверхности АОА (рис. 1.6а, б). Стоит, однако, отметить, что на дифракционных картинах наблюдается ярко выраженная азимутальная модуляция

интенсивности с гексагональной симметрией. Это доказывает наличие дальних ориентационных корреляций в расположении рядов пор на расстояниях, превышающих размер облучаемой области. Другими словами, существует выделенное направление расположения рядов пор в плоскости плёнки АОА, сохраняющееся на расстояниях более 35,6 мкм.

На дифракционной картине, полученной при  $L_{sd} = 246$  мм, в области отражения первого порядка наблюдаются выраженные максимумы интенсивности, находящиеся на различном расстоянии от центра (врезка на рис. 1.5б). Отметим, что это не спекл-структура когерентного пучка, так как характерные особенности повторяются через  $60^\circ$ . Наблюдаемые особенности могут соответствовать доменам пористой структуры с различным  $D_{int}$  или же отклику от дефектных областей, в которых из-за нарушения гексагональной координации изменяется расстояние между центрами соседних пор. Цветовая кодировка РЭМ-изображения поверхности АОА по среднему расстоянию до ближайших соседей (рис. 1.6в) не выявила изменения  $\langle D_{int} \rangle$  в упорядоченных областях с разной азимутальной ориентацией. Следовательно, максимумы интенсивности на картах малоуглового рассеяния рентгеновского излучения при меньших и больших векторах рассеяния возникают из-за локального изменения расстояния между порами около дефектов, а не из-за изменения среднего значения  $D_{int}$  в различных доменах.

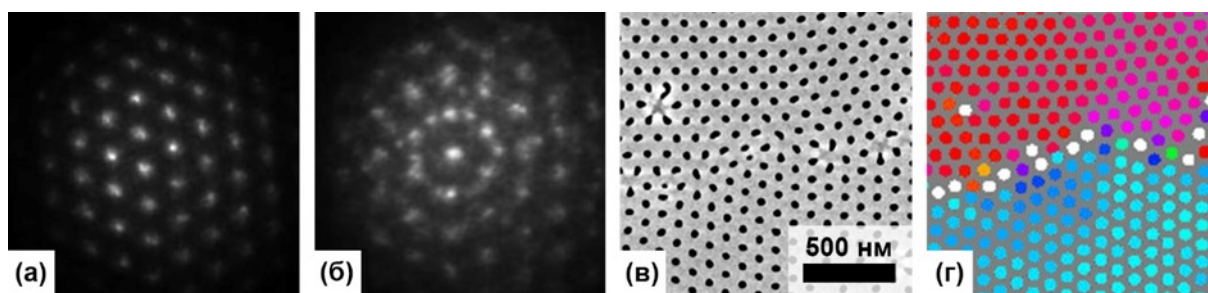


**Рис. 1.6.** Данные РЭМ с нижней стороны АОА, полученные после растворения барьерного слоя: микрофотография (а), цветовая кодировка пор в зависимости от азимутальной ориентации ближайшего окружения (б), цветовая кодировка по среднему расстоянию (в нм) до ближайших соседей (в).

Отметим, что при приближении образца к детектору разрешение уменьшается и дифракционные картины становятся более сглаженными. Это вызвано уменьшением длины когерентности пучка в поперечном направлении при фокусировании пучка:  $l_{tr} = l_{tr,0} L_{sd} / F$ , где  $l_{tr,0}$  – поперечный размер когерентности пучка в положении линз. Для трёх положений образца (отвечающих дифракционным картинам на рис. 1.5б–г), длины

когерентности в горизонтальном и вертикальном направлениях составляют: (б)  $20,53 \times 0,40$  мкм, (в)  $9,68 \times 0,19$  мкм и (г)  $1,34 \times 0,03$  мкм.

При минимальном значении  $L_{sd}$  удаётся сфокусировать пучок до размера менее размера единичного домена (рис. 1.7а). Это открывает возможность проведения картирования. На рис. 1.7б представлена дифракционная картина с границы между доменами, свидетельствующая об угле разориентации между ними, равном  $30^\circ$ . Данное значение разориентации доменов характерно для структуры АОА, что подтверждается данными цветовой кодировки РЭМ-изображения границы между произвольными доменами (рис. 1.7в, г).



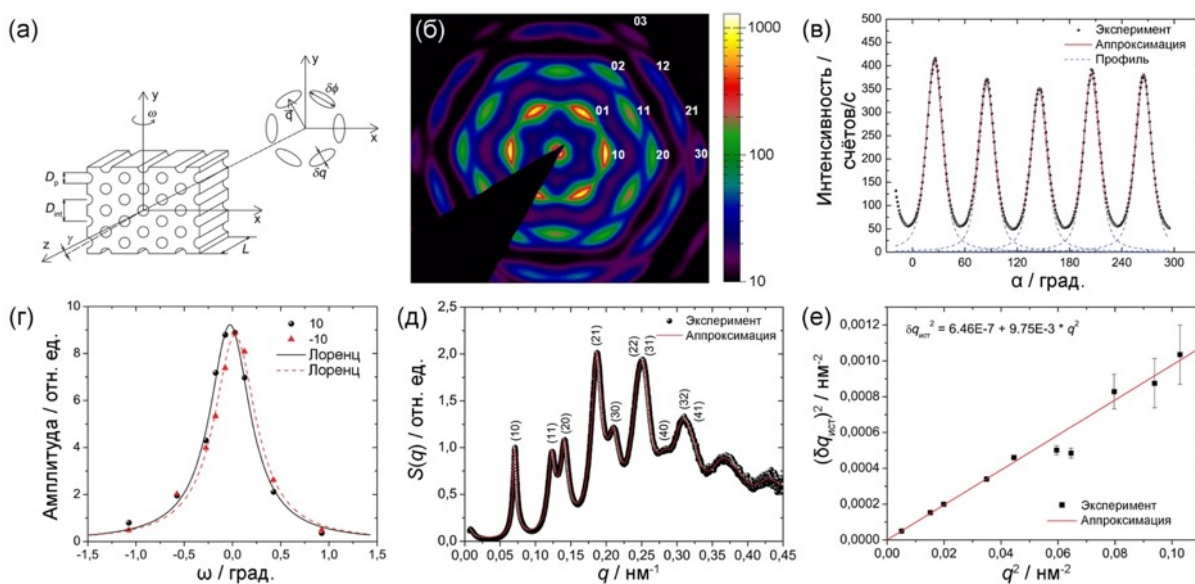
**Рис. 1.7.** Дифракционные картины, зарегистрированные в двух точках АОА, расположенных на расстоянии 3 мкм друг от друга при  $L_{sd} = 16$  мм,  $D = 4,2$  мкм. Пучок рентгеновского излучения проходил через домен в пористой структуре (а) и через границу между двумя доменами (б). (в) РЭМ-изображение произвольной высокоугловой границы между доменами. (г) Цветовая кодировка РЭМ-изображения на панели (в) в зависимости от азимутальной ориентации ближайших шести соседей каждой поры. Цветовая шкала совпадает со шкалой на рис. 1.6б.

Для количественной аттестации средней структуры АОА были получены дифракционные картины с высоким разрешением в обратном пространстве с большей площади пористой плёнки [12]. Эксперименты выполнены на линии ВМ26 (ESRF, Франция). Использовали пучок с энергией 13 кэВ ( $\lambda = 0,95$  Å,  $\delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ ). Для достижения максимального углового разрешения установки набор Ве линз был выбран таким образом, чтобы фокальная плоскость совпадала с плоскостью 2D детектора (Photonic Science,  $4008 \times 2672$  точек с размером  $22 \times 22$  мкм<sup>2</sup>), а сами линзы располагали непосредственно перед позицией образца. Расстояние образец-детектор составляло 8 м. Плёнку АОА закрепляли на гониометре, позволяющем проводить её вращение вокруг вертикальной и горизонтальной осей, перпендикулярных направлению распространения рентгеновского пучка (рис. 1.8а). Облучаемая область образца составляла  $0,5 \times 0,5$  мм<sup>2</sup> и содержала более  $10^7$  пор, что позволило получить информацию о средней структуре АОА.

Пример дифракционной картины для АОА с самоупорядоченной структурой, сформированного на крупнокристаллическом алюминии в  $0,3$  М  $H_2C_2O_4$  при напряжении

анодирования 40 В и температуре электролита 0–1 °С, представлен на рис. 1.8б. Продолжительность первой стадии анодирования составляла 72 ч, а второй – 24 часа.

Дифракционные рефлексы образуют гексагональную решётку и могут быть описаны двумя базисными векторами с углом между ними  $60^\circ$  и длиной  $b_1 = b_2 = 4\pi/(\sqrt{3}D_{int})$ , где  $D_{int}$  – расстояние между центрами соседних пор. Наблюдаемый вид дифрактограммы указывает на дальний ориентационный порядок в расположении пор АОА, как минимум, на облучаемой области образца (диаметр пучка составлял 0,5 мм). Отметим, что на крупнокристаллических подложках нами были получены плёнки АОА, которые в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов с размером пучка 8 мм давали схожий вид дифракционной картины [R6]. Следовательно, двухстадийное анодирование в 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при напряжении 40 В позволяет формировать АОА с дальним ориентационным порядком на масштабах около 1 см. После интегрирования интенсивности в узкой области значений векторов рассеяния около  $q_{10}$  ( $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ;  $2\theta$  – дифракционный угол) было получено азимутальное распределение интенсивности (рис. 1.8в). Полная ширина на полувисоте наблюдаемых максимумов соответствует мозаичности структуры, которая составила в исследуемом образце  $\delta\phi_{10,oxalic} = (22,3 \pm 0,5)^\circ$ .



**Рис. 1.8.** Схематичное изображение геометрии малоуглового эксперимента по рассеянию рентгеновского излучения на пористой структуре АОА (а). Указаны анализируемые параметры структуры АОА в прямом пространстве и дифракционной картины в обратном пространстве. Типичная дифракционная картина для АОА с высокоупорядоченной структурой, наблюдаемая в малоугловой области (б). Азимутальное распределение интенсивности вблизи дифракционных максимумов (10) (в). Кривые качания для дифракционных максимумов 10 и  $\bar{1}0$  (г). Структурный фактор (д). Зависимость квадрата ширины дифракционных максимумов в радиальном направлении от квадрата вектора рассеяния (е).

Следует отметить, что дифракционные картины чрезвычайно чувствительны к ориентации образца. Вращение пористой плёнки АОА даже на угол  $0,1^\circ$  приводит к существенному изменению распределения интенсивности на дифракционной картине. Кривые качания, зарегистрированные для рефлексов 10 и  $\bar{1}0$ , представлены на рис. 1.8г. Положения максимумов кривых качания для дифракционных отражений 10 и  $\bar{1}0$  различаются на  $0,06^\circ$ , что соответствует углу дифракции  $2\theta$ . Столь малая разница надёжно регистрируется благодаря малой кривизне сферы Эвальда и одновременно малой ширине дифракционных рефлексов в продольном (параллельном пучку) направлении. Корреляционную длину пористой структуры вдоль нормали к плёнке АОА  $L_z$  рассчитывали из полной ширины на полувысоте (FWHM) кривой качания  $\delta\omega$  по формуле:

$$L_z = \frac{2\pi}{\delta q_z} = \frac{2\pi}{q_{10} \sin \delta\omega}, \quad (9)$$

где  $\delta q_z$  – ширина дифракционных максимумов (10) вдоль направления пучка,  $q_{10}$  – модуль вектора рассеяния для отражений (10). При экспериментально наблюдаемых значениях  $\delta\omega = 0,52^\circ$  и  $q_{10} = 0,07 \text{ нм}^{-1}$  получаем  $\delta q_z = 6,35 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$  и  $L_z = 2\pi/\delta q_z \approx 10 \text{ мкм}$ . Несмотря на то, что когерентность пучка в продольном направлении ( $l_{\text{long}} = \lambda^2/\delta\lambda \approx 500 \text{ нм}$ ) существенно меньше  $L_z$ , данное обстоятельство не приводит к уширению рефлексов в малоугловых экспериментах, так как длина когерентного взаимодействия равна  $l_{\text{long}}/(2\sin^2\theta)$ . Таким образом, в АОА с упорядоченной структурой, на длине 10 мкм поры отклоняются от среднего положения меньше, чем на их диаметр. Вместе с тем, учитывая динамический режим рассеяния, рассчитанное значение  $L_z$  следует рассматривать как оценку снизу.

Интенсивность рассеяния  $I(q)$  пропорциональна произведению форм-фактора  $F(q)$  и структурного фактора  $S(q)$ :

$$I(q) \propto F(q)S(q) \quad (10)$$

Форм-фактор определяется геометрией рассеивающих объектов (в данном случае – пор), тогда как структурный фактор характеризует их взаимное расположение. В связи с невозможностью разделить экспериментально вклады форм-фактора и структурного фактора в интенсивность рассеяния был выполнен теоретический расчёт  $F(q)$  на основании размеров и формы пор. Структуру АОА представляли в виде ансамбля цилиндров, обладающих распределением как по размеру  $h(r)$ , так и по отклонению от среднего направления  $g(\alpha)$ . В этом случае выражение для форм-фактора принимает вид:

$$F(q) \propto \iint g(\alpha)h(r) \frac{f^2(q,\alpha,r) \sin \alpha}{V_{\text{cyl}}} d\alpha dr \quad (11)$$

Входящие в него величины определяются следующими равенствами:

$$f(q, \alpha, r) = V_{cyl} j_0 \left( \frac{q L_{cyl} \cos \alpha}{2} \right) \frac{J_1(qr \sin \alpha)}{(qr \sin \alpha)}, \quad (12)$$

$$V_{cyl} = \pi r^2 L_{cyl}, \quad (13)$$

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}. \quad (14)$$

Здесь  $J_1(x)$  – функция Бесселя первого рода первого порядка;  $V_{cyl}$  – объём цилиндра;  $\alpha$  – угол между осью цилиндра и направлением вектора рассеяния  $\vec{q}$ .

Распределение пор по размерам было экспериментально измерено двумя независимыми методами. Для АОА, сформированного в 0,3 М растворе  $H_2C_2O_4$  при  $U = 40$  В, диаметр пор на верхней поверхности плёнки по данным РЭМ составил  $32,7 \pm 2,9$  нм. Исследование методом капиллярной конденсации азота при 77 К приводит к чуть меньшему значению диаметра пор –  $30,8 \pm 7,8$  нм. Данное различие связано с растворением стенок пор в кислой среде в процессе анодирования, что приводит к конусообразной форме пор с преобладанием диаметра в верхней части АОА по сравнению с диаметром пор у их основания. Для расчёта  $F(q)$  были использованы данные капиллярной конденсации азота при 77 К, отражающие средний диаметр АОА по всей толщине оксидной плёнки. Величину разориентации пор от среднего направления их роста определяли по ширине на полувысоте кривых качания (рис. 1.8г).

Согласно выполненным расчётам,  $F(q)$  30-нм цилиндров длиной 10 мкм с полидисперсностью 47% и углом разориентации  $\beta = 0,52^\circ$  быстро убывает с ростом длины вектора рассеяния и не демонстрирует минимумов, которые характерны для форм-фактора идеальных цилиндров.

Зависимость структурного фактора от модуля вектора рассеяния после нормировки на интенсивность дифракционных рефлексов семейства (10) представлена на рис. 1.8д. Положения рефлексов соответствуют гексагональному упорядочению пор и были использованы для уточнения расстояния между центрами соседних пор  $D_{int} = 103,8 \pm 0,5$  нм.

Инструментальное уширение  $\Delta = (5,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$  нм<sup>-1</sup> оценивали по ширине профиля интенсивности прямого пучка, прошедшего через образец. Поскольку профили прямого пучка и дифракционных максимумов в радиальном направлении описываются функцией Лоренца,  $\Delta$  существенно меньше ширины наблюдаемых дифракционных рефлексов, а также инструментальное уширение вносит статистически независимый вклад, его можно учесть, используя соотношение:  $\delta q_{эксп} = \Delta + \delta q_{ист}$ , где  $\delta q_{ист}$  – истинная ширина рефлексов. Далее в расчётах использовали именно  $\delta q_{ист}$ .

Анализ радиального уширения рефлексов (10) показывает, что позиционный порядок в пористой структуре АОА носит ближний характер и сохраняется не более чем

на несколько  $m = q_{10}/\delta q_{10} \approx 10$  периодов решётки. Нарушение позиционного порядка может быть обусловлено как границами доменов, так и дефектами внутри доменов. Границы доменов приводят к резкой утрате корреляций и, как следствие, к одинаковому уширению всех дифракционных рефлексов (величина уширения обратно пропорциональна среднему размеру доменов). Напротив, деформации решётки внутри упорядоченных областей, в частности, из-за микронапряжений ( $\varepsilon$ ), вызывают постепенное затухание позиционного порядка и, как следствие, рефлексы более высоких порядков оказываются уширены сильнее, чем малоугловые:

$$\delta q_{hk}^2 = \delta q_0^2 + (k\varepsilon q)^2 \quad (15)$$

Здесь  $k$  – шкальный фактор,  $\varepsilon$  – величина микронапряжений, выражающая дисперсию расстояний между соседними порами в структуре АОА.

Зависимость ширины дифракционных рефлексов от длины вектора рассеяния в квадратичных координатах в соответствии с уравнением (15) оказывается линейной (рис. 1.8е). Рассчитанные из линейной аппроксимации параметры имели следующие значения: угловой коэффициент –  $(9,75 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$ ; свободный член –  $(6,5 \pm 9,1) \cdot 10^{-7} \text{ нм}^{-2}$ . Оценка среднего размера доменов приводит к значению  $\Lambda = 2\pi/\delta q_0 \approx 8$  мкм, что согласуется с оценкой по данным РЭМ (рис. 1.6). Однако, точное определение  $\delta q_0^2$  по данным малоугловой дифракции рентгеновского излучения затруднено из-за малости величины и высокой чувствительности к процедуре аппроксимации. Микронапряжения структуры вносят существенный вклад даже в ширину рефлексов низших порядков, и угловой коэффициент определяется точно. Его большая величина указывает на то, что позиционный порядок разрушается на масштабах длин меньше латеральных размеров доменов.

Описанный протокол обработки данных малоуглового рассеяния рентгеновского излучения применим для анализа пористых плёнок АОА с различной периодичностью, а также анодных оксидов других вентильных металлов. Например, для пористых плёнок АОА, синтезированных в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $U = 25$  В, были определены расстояние между центрами соседних пор  $65,0 \pm 0,2$  нм, мозаичность  $\delta\phi_{10, \text{sulphuric}} = (26,0 \pm 0,8)^\circ$  и корреляционная длина вдоль нормали к плёнке  $L_z = 2\pi/\delta q_z = 13$  мкм.

Стоит обратить внимание, что все вышеуказанные параметры структуры АОА (расстояние между порами, мозаичность, дисперсия направления роста пор, величина микронапряжений) отражают характеристики средней структуры по всей толщине оксидной плёнки, так как были рассчитаны из дифракционных данных, снятых в геометрии на пропускание. Данная информация не может быть получена с помощью широко используемых методов электронной или сканирующей зондовой микроскопии.

Учитывая, что в процессе роста АОА происходит эволюция пористой структуры, данные о средней структуре востребованы для количественной аттестации материалов на основе АОА.

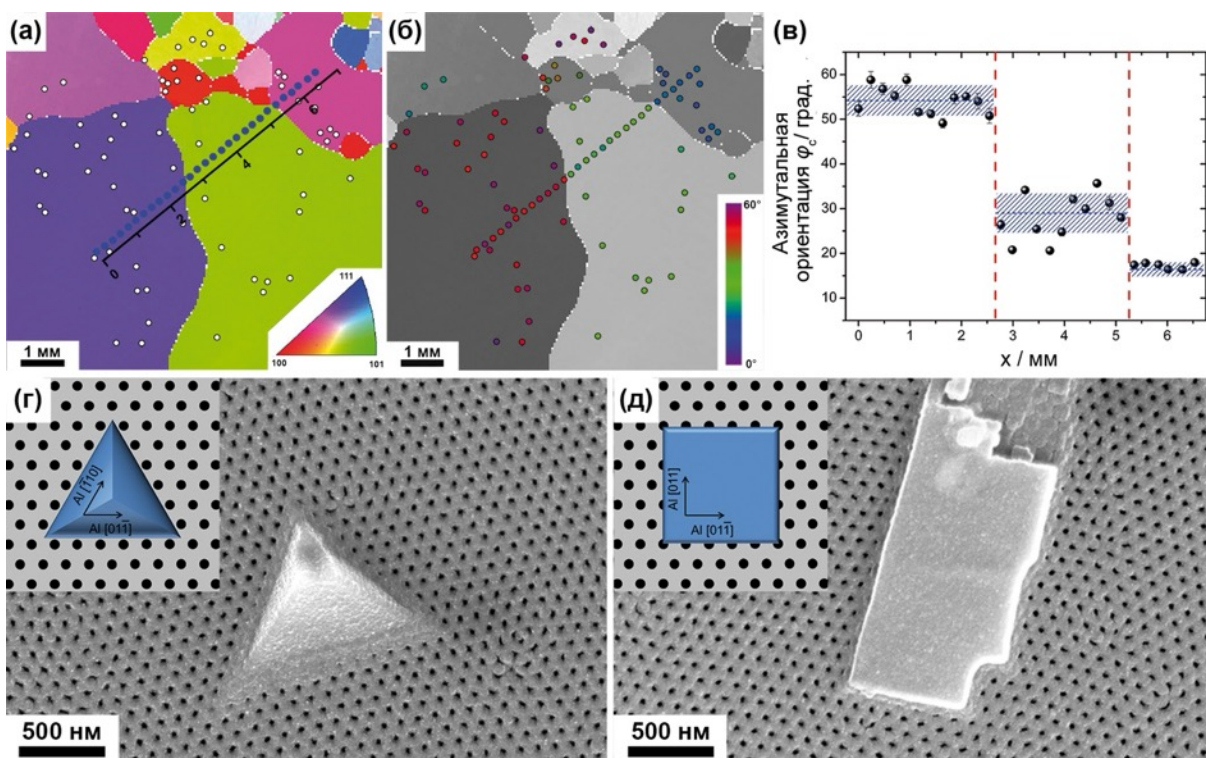
### **1.3 Влияние кристаллографической ориентации Al подложки на пористую структуру анодного оксида алюминия**

Результаты анализа АОА с помощью методов малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов показали, что ориентационный порядок в плоскости плёнки может распространяться на макроскопические расстояния, существенно превышающие размер доменов пористой структуры [12]. Для выяснения границ распространения ориентационных корреляций в расположении доменов была проанализирована зёрненная структура подложки методом дифракции обратно рассеянных электронов (рис. 1.9). В работе впервые была обнаружена корреляция между структурой металла и расположением пор в АОА.

Среднее направление рядов пор в плоскости образца сохраняется неизменным в разных точках одного монокристаллического зерна подложки, а при пересечении межзёрненной границы азимутальная ориентация системы пор изменяется скачкообразно (рис. 1.9б,в) [14]. Более того, на РЭМ-изображениях нижней стороны АОА, полученных после селективного растворения монокристаллических подложек Al(111) и Al(100), нетрудно заметить, что ряды пор ориентированы вдоль граней оставшихся островков металла, которые в свою очередь параллельны направлениям  $\langle 011 \rangle$  в кристалле алюминия (рис. 1.9г, д).

Обнаруженный псевдоэпитаксиальный рост пористой оксидной плёнки на поверхности алюминия, несмотря на разницу в параметрах решёток кристаллического Al и аморфного АОА более чем на три порядка величины – уникальное явление, впервые обнаруженное при выполнении данной работы.

Азимутальное направление рядов пор было проанализировано для АОА, выращенного на монокристаллах Al(100), Al(011) и Al(111). Для всех указанных подложек статистический анализ данных РЭМ выявил преимущественное расположение рядов пор вдоль направления  $[01\bar{1}]$  кристаллической структуры алюминия (таблица 1.1). Необходимо обратить внимание, что мозаичность пористой структуры зависит от кристаллографической ориентации грани Al, на которой происходит формирование АОА (см. ширину заштрихованных областей на рис. 1.9в). Мозаичность минимальна для Al(111), симметрия поверхности которого совпадает с гексагональной симметрией пористой структуры АОА (табл. 1.1).



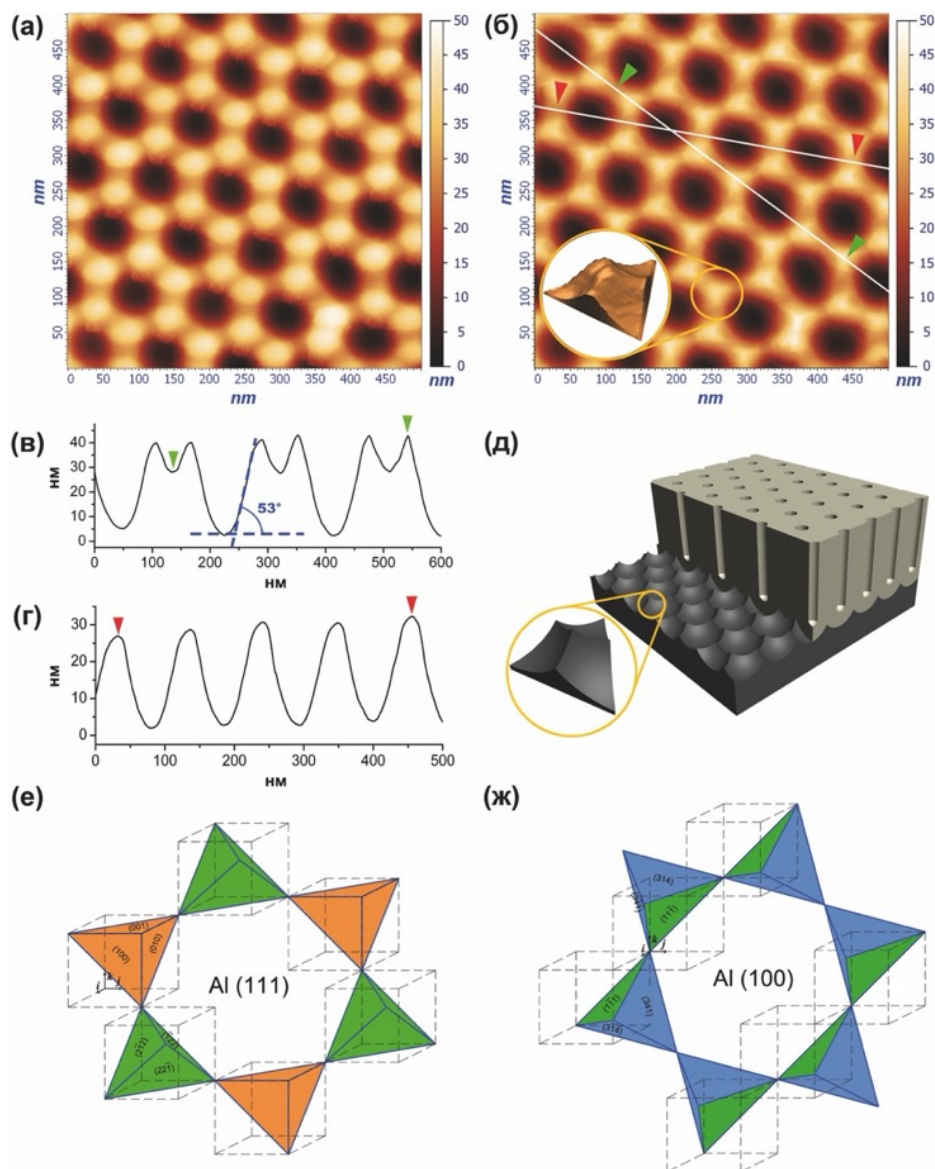
**Рис. 1.9.** Корреляция между азимутальной ориентацией пористой структуры и зёрненной структурой алюминиевой подложки. (а, б) Зёрненная структура Al фольги по данным дифракции обратно рассеянных электронов. Белыми точками обозначены места, в которых проводился анализ структуры АОА методом РЭМ. На панели (б) цвет точек обозначает среднюю азимутальную ориентацию пористой структуры. (в) Вариация азимутальной ориентации 2D гексагональной сетки пор в точках, находящихся на линии, пересекающей три различные зерна Al подложки, границы между которыми показаны вертикальными линиями. Синие горизонтальные линии и заштрихованные области вокруг них на панели (в) показывают среднее значение и стандартное отклонение от него азимутальной ориентации структуры АОА. (г, д) Ориентация пор относительно металлических островков, оставшихся после растворения монокристаллических подложек Al(111) и Al(100) соответственно. РЭМ-изображения получены с нижней стороны АОА после удаления барьерного слоя. Врезки схематично показывают кристаллографическую ориентацию металлических островков.

**Таблица 1.1.** Ориентационные корреляции при росте АОА на поверхности монокристаллов алюминия.

Подложка	Азимутальное направление рядов пор		Мозаичность структуры, °
	Первичное направление	Вторичное направление	
Al(100)	$[01\bar{1}]$	$[011]$	$41,0 \pm 5,0$
Al(011)	$[01\bar{1}]$	$[100]$	$38,7 \pm 3,5$
Al(111)	$[01\bar{1}]$	–	$31,8 \pm 3,7$

Причина псевдоэпитаксиального роста пористой структуры АОА на поверхности Al, вероятно, связана с анизотропией скорости окисления металла в разных кристаллографических направлениях. Атомные плоскости, которые параллельны

плоскости пористой плёнки, не могут определять азимутальную ориентацию рядов пор, а лишь слабо влияют на скорость роста АОА: экспериментально показано, что минимальная плотность тока наблюдается в случае анодирования Al(111). Согласно данным атомно-силовой микроскопии (рис. 1.10а, б), интерфейс между алюминием и АОА представлен двумерным гексагональным массивом углублений с диаметром  $\sim 100$  нм и глубиной  $\sim 27$  нм (рис. 1.10в, г). Между любыми тремя соседними впадинами имеется выступ в форме треугольной пирамиды. Для различных ориентаций подложек из алюминия значимой разницы в высоте Al пирамид выявлено не было.



**Рис. 1.10.** Поверхность алюминия после селективного растворения АОА. (а) Данные атомно-силовой микроскопии (АСМ). (б) Реконструкция морфологии поверхности с учётом радиуса кривизны зонда АСМ. (в) Высотный профиль по линии, проходящей через основания впадин и пики Al выступов. (г) Высотный профиль по линии, проходящей через основания впадин и седловую точку между Al выступами. (д) Схематичное изображение пористой плёнки АОА на Al подложке с увеличенным изображением Al выступа. Схема Al выступов вокруг впадины у основания поры с указанием кристаллографической ориентации боковых граней в случае монокристаллических подложек (е) Al(111) и (ж) Al(100).

В ходе анодирования интерфейс Al/АОА углубляется в алюминий. Логично предположить, что эволюция границы металл/оксид определяется законами, схожими с законами формирования габитуса кристаллов при травлении, а именно, должны сохраняться лишь наиболее устойчивые к растворению грани. В случае ГЦК структуры наиболее устойчивыми гранями являются  $\{111\}$  и  $\{100\}$ . В связи с этим было выдвинуто предположение, что треугольные пирамиды, окружённые углублениями в металле, должны иметь тенденцию к формированию их боковых граней в виде вышеуказанных атомных плоскостей. Это возможно лишь за счёт поворота относительно нормали к подложке и сдвига Al выступов, что в свою очередь будет приводить к перестройке гексагонального массива пор вдоль определённых кристаллографических направлений.

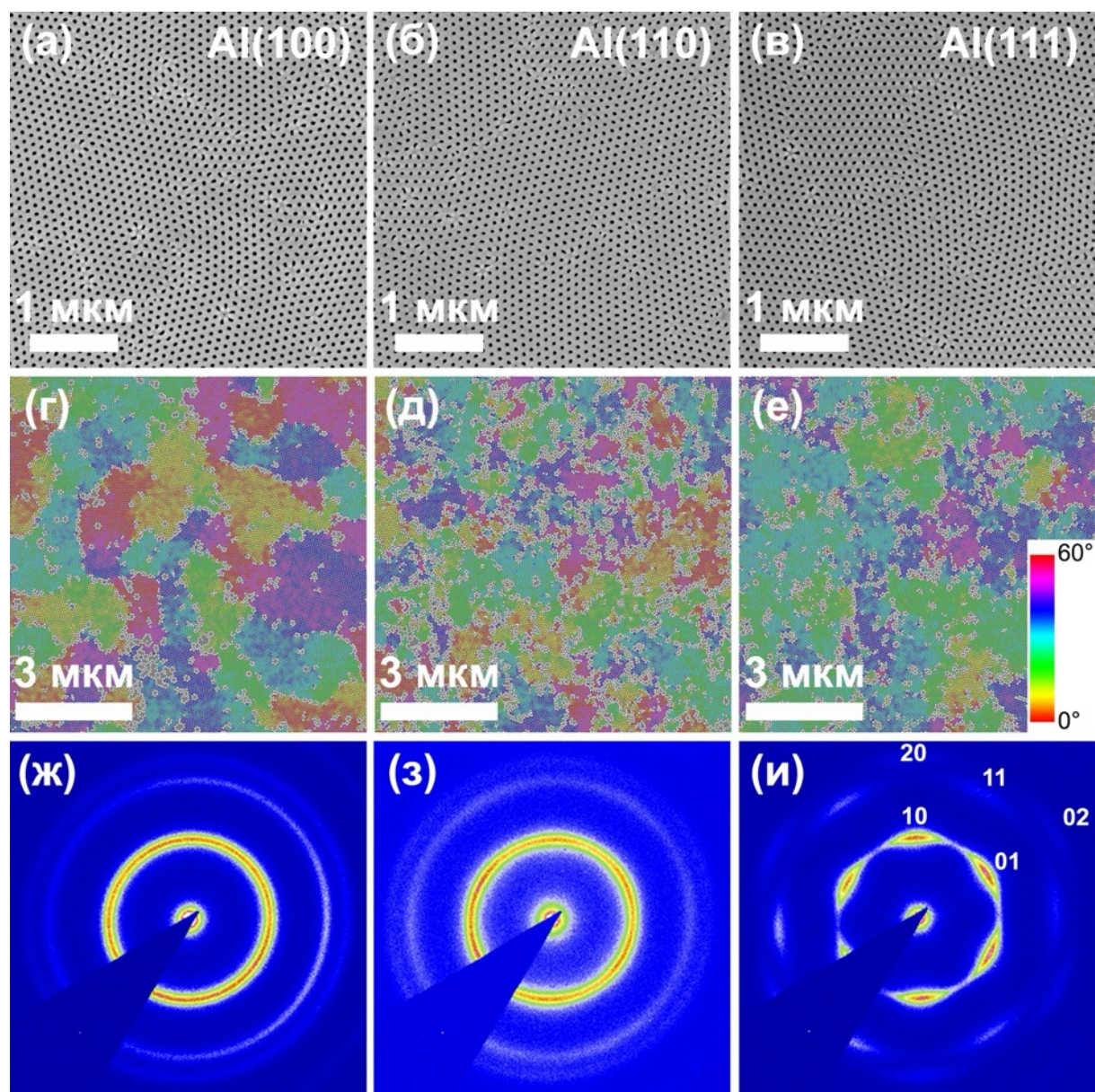
Для проверки данной гипотезы был измерен угол наклона боковых граней Al выступов (рис. 1.10в). Его значение оказалось равно  $53^\circ$  [14, 15], что близко к углу  $54,7^\circ$  между кристаллографическими плоскостями  $\{111\}$  и  $\{100\}$  в структуре Al. Схематичные изображения треугольных пирамид, окружающих углубление от основания поры, в предположении угла наклона их боковых граней  $54,7^\circ$  представлены на рис. 1.10е, ж. При формировании АОА на Al(111) у половины пирамид боковые грани являются плоскостями  $\{100\}$ , в то время как боковые грани оставшейся половины пирамид сформированы плоскостями  $\{221\}$ . Таким образом, при использовании подложки Al(111) граница раздела металл/оксид в установившемся режиме может быть представлена устойчивыми к растворению плоскостями с высокой плотностью упаковки атомов. По нашему мнению, переориентация металлических пирамид из Al для достижения наиболее устойчивого интерфейса металл/оксид является движущей силой ориентированного роста структуры АОА.

В случае Al(100), в предположении того же угла наклона граней, лишь одна треть граней Al пирамид образуется атомными плоскостями  $\{111\}$ . Остальные сформированы плоскостями  $\{314\}$ , которые могут быть подвержены более быстрому окислению. Более того, существует два равнозначных варианта расположения гексагональной сетки пор на (100) плоскости с осью симметрии 4-го порядка, соответствующих ориентации рядов пор вдоль  $[01\bar{1}]$  и  $[011]$ . Таким образом, можно предположить две инвариантные конфигурации, разориентированные друг относительно друга на  $30^\circ$ . Их наличие подтверждено экспериментально по данным цветовой кодировки РЭМ-изображений. Мозаичность структуры АОА на подложке Al(100) оказалась на  $10^\circ$  выше, чем для плёнки, полученной в аналогичных условиях на Al(111) (таблица 1.1).

Резюмируя вышеизложенное, можно прийти к выводу, что псевдоэпитаксиальный рост пористого АОА на монокристаллических областях Al

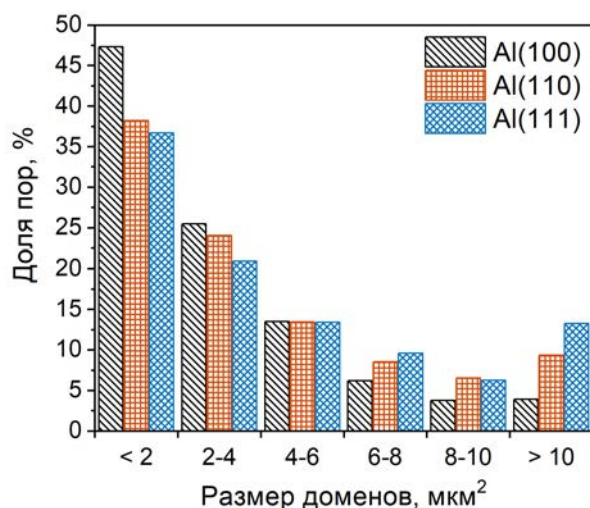
происходит благодаря анизотропии свойств ГЦК кристалла Al – различной устойчивости к электрохимическому окислению/растворению разных граней [14]. Выступы в форме треугольных пирамид, окружающие углубления в металле от оснований пор, являются связующим звеном между азимутальной ориентацией 2D гексагональной сетки пор и кристаллической решёткой Al подложки.

Сравнительный анализ структуры пористых плёнок АОА, выращенных на монокристаллических подложках Al(100), Al(110) и Al(111), приведён на рис. 1.11 [9].



**Рис. 1.11.** Морфология анодного оксида алюминия, сформированного на низкоиндексных гранях монокристаллов Al в 0,3 М  $H_2SO_4$  при 25 В методом двухстадийного анодирования. (а-в) РЭМ-изображения нижней поверхности АОА после удаления барьерного слоя. (г-е) Результат цветовой кодировки РЭМ-изображений высокого разрешения для большой площади АОА. Поры, не имеющие гексагонального окружения, отмечены белым цветом. (ж-и) Малоугловые двумерные дифракционные картины для плёнок АОА, полученных на подложках с разной кристаллографической ориентацией. Индексы Миллера  $hk$  для ряда брэгговских рефлексов обозначены на панели (и).

Образцы были синтезированы при известных из литературы условиях самоупорядочения (в 0,3 М растворе серной кислоты при 25 В, в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40–140 В [5]). Двухстадийную методику анодирования применяли лишь для малых напряжений (25 В в серной кислоте и 40 В в щавелевой), формируя 50 мкм жертвенного слоя и 100 мкм целевого. В диффузионном режиме анодирования (120–140 В, 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) процесс проводили в одну стадию и прерывали по достижению толщины АОА 130 мкм. Отметим, что на РЭМ-изображениях, полученных с высоким увеличением, структура АОА выглядит идентично для всех использованных подложек (рис. 1.11а-в). Отличие становится заметно при анализе структуры на гораздо большей площади с помощью статистического анализа РЭМ-изображений (рис. 1.11г-е) или метода малоугловой дифракции (рис. 1.11ж-и). В структуре АОА на Al(110) большое количество пор ( $20,1 \pm 1,1$ )% не имеет гексагонального окружения (рис. 1.11д). В случае Al(100) доля пор без гексагонального окружения минимальна ( $9,5 \pm 0,9$ )%; они сосредоточены преимущественно на высокоугловых междоменных границах, которые оказываются наиболее выражены (рис. 1.11г). На подложках Al(111) в структуре АОА количество дефектов составляет ( $13,5 \pm 0,6$ )% от общего числа пор. Характерны домены большего размера с малоугловыми границами, на которых локализуются дефекты структуры. В случае Al(111) наблюдается максимальное количество больших доменов с площадью более  $10 \text{ мкм}^2$  (рис. 1.12). Они образованы более 10% пор. Для Al(100), когда существует два равнозначных варианта ориентации рядов пор, домены такого большого размера практически отсутствуют. Напротив, в случае подложек Al(100) в структуре АОА почти 50% пор образуют домены малого размера с площадью менее  $2 \text{ мкм}^2$ . Стоит, однако, отметить, что упорядоченные области с латеральным размером на уровне единиц микрон преобладают в структуре АОА независимо от ориентации подложки.



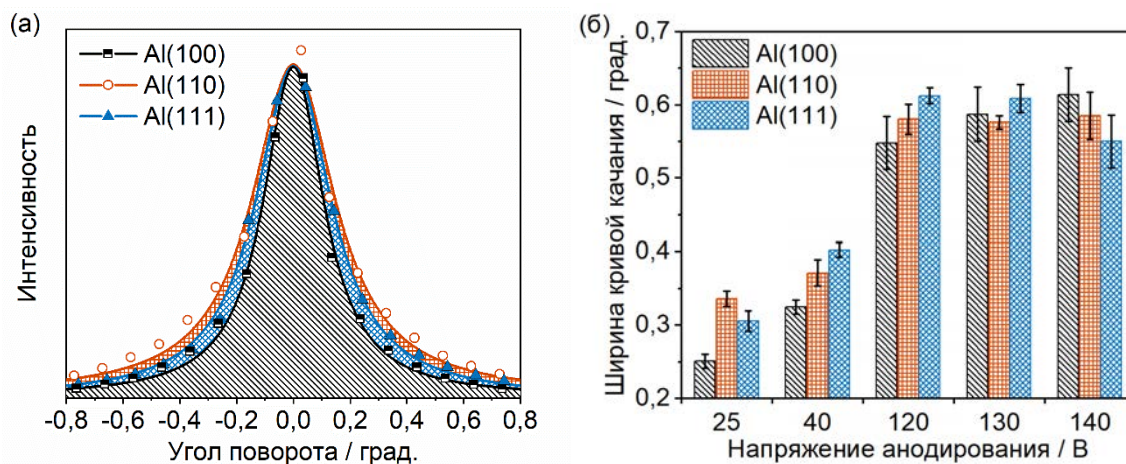
**Рис. 1.12.** Распределение пор по доменам с различным размером. Данные представлены на примере анализа пористой структуры АОА, полученного путём анодирования монокристаллов Al с различной ориентацией в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 40 В.

Наименьшая мозаичность структуры АОА наблюдается при росте оксида на Al(111) (рис. 1.11и). Большое уширение дифракционных максимумов в азимутальном направлении наблюдается в случае Al(110) (рис. 1.11з). При этом в обоих случаях ряды пор преимущественно сонаправлены с [110] в кристалле Al, что согласуется с ранее полученными данными статистического анализа РЭМ-изображений. В случае Al(100) наблюдается дифракционная картина «порошка» с равномерным распределением интенсивности по азимутальному углу (рис. 1.11ж). Это объясняется наличием двух равнозначных способов расположения гексагональной сетки пор на подложке с симметрией 4-го порядка.

Продольный ориентационный порядок в структуре плёнок АОА, полученных как в кинетическом, так и в диффузионном режимах, был изучен с помощью регистрации кривых качания для дифракционных рефлексов (10) [9, 16]. Полученные зависимости (рис. 1.13) отражают распределение пор по направлениям роста. Узкий максимум с центром при направлении пучка параллельно нормали к плёнке АОА для всех ориентаций подложки свидетельствует о параллельности пор и их перпендикулярном расположении по отношению к поверхности подложки. Ширина кривых качаний для образцов, полученных в разных условиях анодирования, приведена на рис. 1.13б. Для плёнок АОА, сформированных в кинетическом режиме анодирования, ширина кривой качания для образцов на подложке Al(100) оказывается минимальной. По-видимому, это связано с параллельностью нормали (совпадает с направлением движения ионов за счёт электромиграции) и наиболее устойчивых кристаллографических плоскостей (010) и (001). В этом случае плоскости (010) и (001) с высокой плотностью атомов являются некими направляющими плоскостями для роста пор. Отклонение от нормали неизбежно приводит к необходимости пересечения порой устойчивых к растворению атомных плоскостей, что энергетически невыгодно. Напротив, для Al(111) ширина кривой качания максимальна. Отметим, что плотноупакованные грани (111) и (100) образуют углы  $70,5^\circ$  и  $54,7^\circ$  с поверхностью подложки. Следовательно, при использовании Al(111) поры вынужденно пересекают вышеуказанные плоскости, а атомные плоскости, задающие направление роста пор, отсутствуют.

Переход к диффузионному режиму роста приводит к существенному увеличению ширины кривых качания. Во-первых, это вызвано наличием верхнего слоя плёнки, формируемого на стадии увеличения напряжения до целевого значения [17]. Этот слой при используемых условиях анодирования имеет толщину около 9 мкм и характеризуется высокой дисперсией направлений роста пор, так как при линейной развёртке напряжения анодирования происходит постепенное увеличение среднего

расстояния между порами. Во-вторых, при дальнейшем анодировании алюминия при постоянном напряжении  $D_{int}$  продолжает постепенно увеличиваться, что связано с понижением температуры на дне пор из-за падения протекающего тока с ростом толщины АОА. Значимой разницы в ширине кривых качания для АОА, выращенных в диффузионном режиме на подложках с различной кристаллографической ориентацией, экспериментально обнаружено не было (рис. 1.13б).

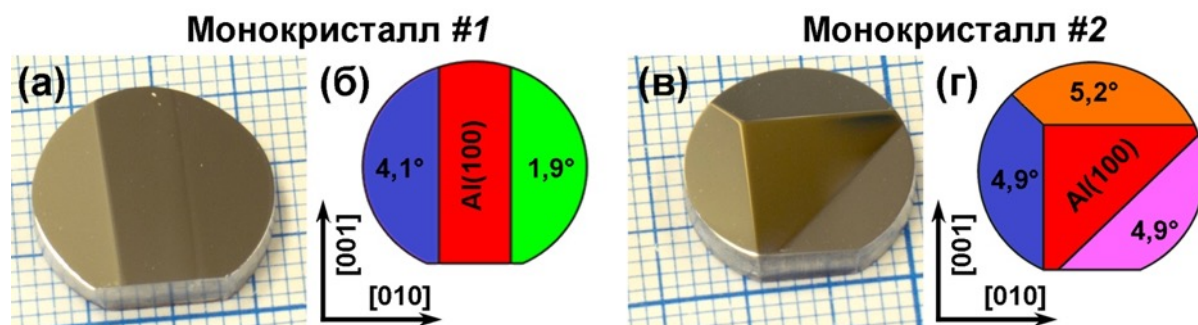


**Рис. 1.13.** (а) Кривые качания для брэгговских отражений (10), зарегистрированные для пористых плёнок АОА толщиной 100 мкм, сформированных в 0,3 М  $H_2SO_4$  при 25 В методом двухстадийного анодирования. Линиями показан результат аппроксимации экспериментальных данных функциями Лоренца. (б) Полная ширина на полувысоте кривых качания для образцов, полученных при анодировании алюминия в 0,3 М растворе серной кислоты при 25 В, в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В и в интервале от 120 до 140 В.

Для подтверждения гипотезы о влиянии плотноупакованных граней в Al на продольное направление роста пор были проведены эксперименты с монокристаллами Al(100) с несколькими вицинальными гранями, отклонёнными от нормали на небольшой угол (рис. 1.14) [18]. Анализ был выполнен методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения с помощью построения кривых качания (рис. 1.15). Чрезвычайно высокая чувствительность двумерной дифракционной картины к положению образца относительно падающего пучка рентгеновского излучения позволяет определять направление роста пор с точностью выше  $0,1^\circ$ .

При нормальном падении рентгеновского излучения на поверхность АОА, выращенного на базальной плоскости Al(100), интенсивность равномерно распределена по азимутальному углу, подтверждая наличие двух равнозначных конфигураций в расположении доменов с гексагональной симметрией на поверхности кристалла с симметрией 4-го порядка. Отклонение поверхности кристалла даже на небольшой угол менее  $2^\circ$  разрушает эквивалентность двух стабильных ориентаций в плоскости плёнки и приводит к появлению явно выраженной модуляции интенсивности рассеяния. При этом

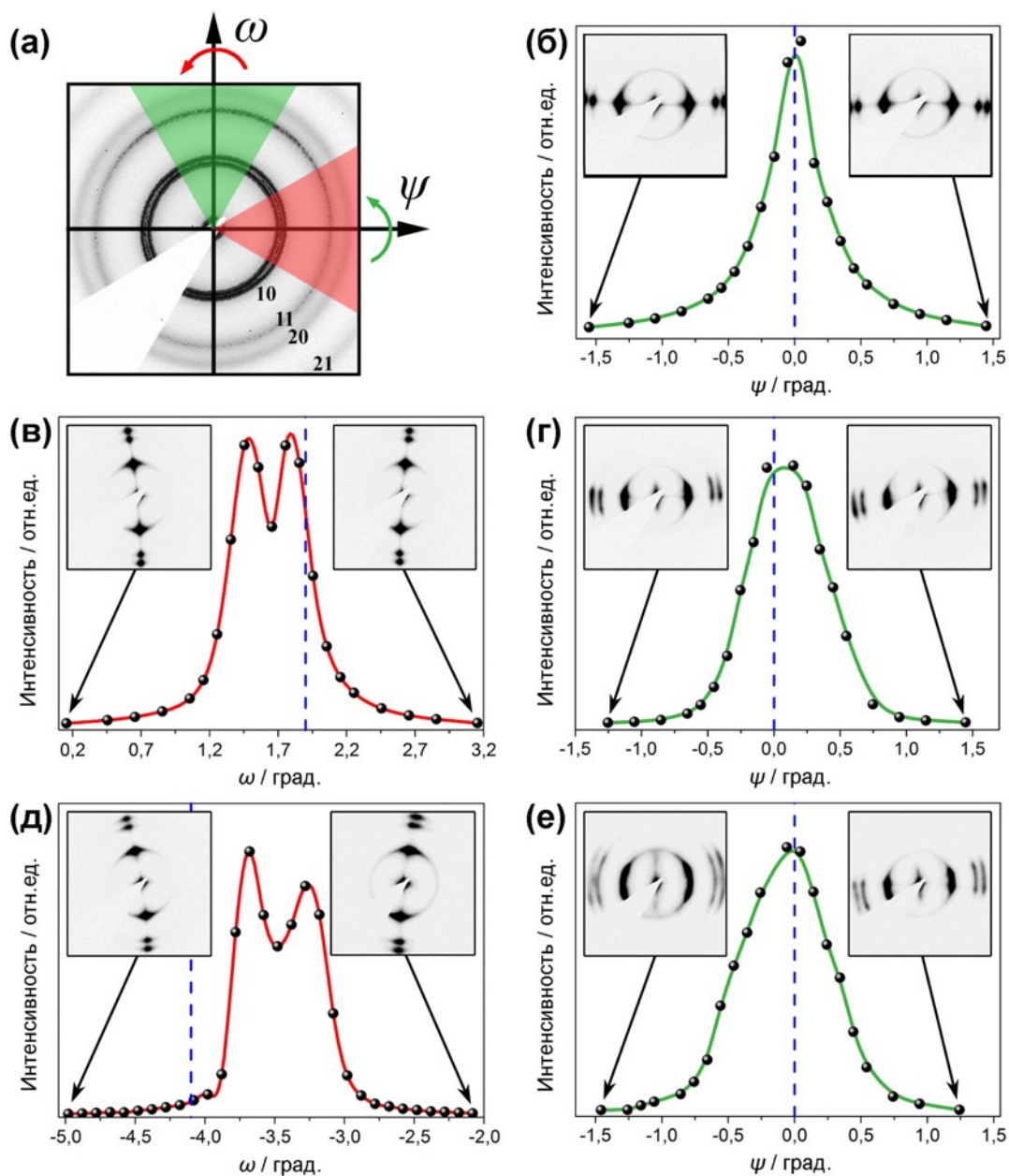
дифракционные картины для АОА, выращенного на вицинальных гранях, не могут быть проинтерпретированы как дифракция с однодоменной области. Дифракционные картины содержат более шести максимумов. Кроме того, обнаружена существенная разница между шириной азимутальных распределений ориентаций доменов, полученных из данных РЭМ и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения для вицинальных граней:  $52,0^\circ$  и  $27,2^\circ$  соответственно. Для объяснения наблюдаемых явлений следует учесть направление роста пор на Al(100) и на вицинальных поверхностях монокристаллической подложки.



**Рис. 1.14.** Фотографии (а, в) и схемы (б, г) монокристаллов Al(100) со скошенными гранями.

Профиль кривой качания для АОА, выращенного на Al(100), характерен для системы хорошо ориентированных пор и представляет собой узкий максимум (FWHM  $\sim 0,4^\circ$ ) с резким уменьшением интенсивности при отклонении рентгеновского пучка от нормали к поверхности кристалла.

Кривые качания для АОА на вицинальных гранях выглядят совершенно иначе, чем  $\psi$ - и  $\omega$ -сканы для пористой плёнки на Al(100). В случае пористой структуры на вицинальных гранях монокристалла #1 два выраженных максимума наблюдаются на  $\omega$ -сканах (рис. 1.15в, д). Их появление связано с наличием двух преимущественных продольных направлений роста пор, которые становятся параллельны рентгеновскому пучку при различных  $\omega$ . Учитывая одинарный рефлекс при  $\psi = 0$  на  $\psi$ -скане и преобразовании 2D дифракционной картины при больших значениях  $\omega$  в набор максимумов на вертикальной оси, можно заключить, что указанные преимущественные направления роста лежат в плоскости (001). Таким образом, в процессе роста АОА поры могут немного изменять направление роста в плоскости (001), но не могут пересекать эти плоскости высокой симметрии. Это предположение подтверждается наблюдаемыми дифракционными картинами при съёмке  $\psi$ -скана: при больших углах  $\psi$  наблюдаются раздвоенные рефлексы (рис. 1.15г, е).



**Рис. 1.15.** (а) Малоугловая дифракционная картина, зарегистрированная при нормальном падении рентгеновского излучения на АОА, выращенном на Al(100) (красная область монокристалла #1). Зелёная область на дифрактограмме обозначает сектор с углом раствора  $60^\circ$ , использованный при построении кривых качания при повороте вокруг горизонтальной оси ( $\psi$ -сканирование), а красная – использована для построения кривых качания вокруг вертикальной оси ( $\omega$ -сканирование). Кривые качания рефлексов (10) от АОА, выращенного на Al(100) (б) и на вицинальных гранях монокристалла #1 с углом наклона  $1,9^\circ$  (панели (в) и (г)) и  $4,1^\circ$  (панели (д) и (е)). Все углы указаны относительно нормали к поверхности Al(100). Положение нормали для каждой из вицинальных граней указано на  $\omega$ - и  $\psi$ -сканах синей пунктирной линией. На врезках приведены наблюдаемые при наибольших углах поворота картины дифракции.

Ориентацию пор относительно нормали к плоскости плёнки можно определить из положения максимумов на кривых качания. На  $\psi$ -сканах положение максимумов интенсивности рассеяния близко к нулевому углу (рис. 1.15г, е). Напротив, два семейства пор в плоскости (001) существенно отклонены от нормали к Al(100). С учётом

углов наклона вицинальных граней монокристалла #1 (рис. 1.14б) были рассчитаны углы отклонения пор от нормали к поверхности металла: 0,09 и 0,44° для зелёной области (угол наклона грани 1,9°) и 0,46 и 0,89° для синей области (угол наклона грани 4,1°). Нетрудно заметить, что для обеих вицинальных граней одно из направлений роста пор близко к нормали к поверхности, а второе отклоняется в сторону меньших значений  $\omega$ . Подобный эффект отклонения пор от нормали к поверхности нами был обнаружен при анодировании поликристаллической Al фольги [10]. Мы наблюдали отклонение пор от нормали к поверхности металла на небольшой угол 1–2°, который сохраняется в пределах монокристаллического зерна Al подложки ( $\pm 0,2^\circ$ ).

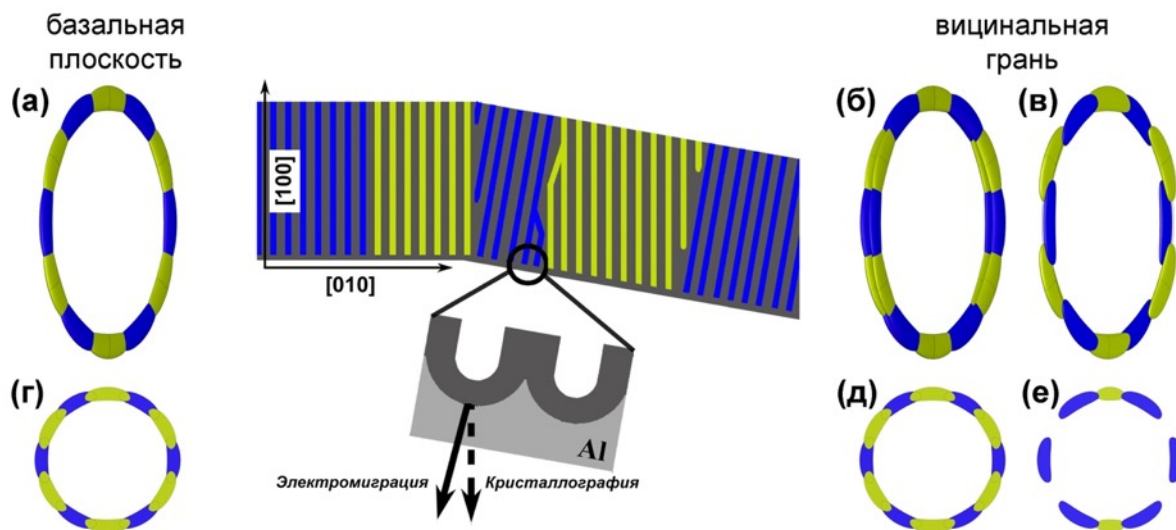
Наблюдаемые тенденции полностью воспроизвелись на области монокристалла #2, обозначенной синим цветом на рис. 1.14г, а также для оранжевой области с учётом поворота плоскости, в которой происходит отклонение роста пор, на 90°. На фиолетовой области наблюдается суперпозиция эффектов, присущих синей и оранжевой областям монокристалла #2.

Следует обсудить два фактора, влияющих на направление роста пор на вицинальных гранях: 1) электромиграция заряженных частиц во внешнем электрическом поле в барьерном слое АОА; 2) анизотропия скорости окисления металла (рис. 1.16, центральная панель). Первый процесс приводит к движению ионов в барьерном слое вдоль нормали к поверхности алюминия. Отметим, что рост пор строго перпендикулярно поверхности металла требует транспорта  $O^{2-}$  через плотноупакованные атомные плоскости (010) и (001) алюминия, которые перпендикулярны базальной плоскости подложки, что энергетически невыгодно. Поэтому экспериментально наблюдаемое среднее направление роста пор в АОА оказывается отклонено на небольшой угол от нормали к вицинальным поверхностям кристалла.

Учитывая две азимутальные ориентации доменов в плоскости плёнки АОА и два преимущественных продольных направления роста пор на вицинальных гранях алюминия, мы рассмотрели возможные варианты распределения интенсивности в 3D обратном пространстве и соответствующие им распределения интенсивности на поверхности 2D детектора при падении рентгеновского пучка на поверхность образца с углом близким к нормали (рис. 1.16).

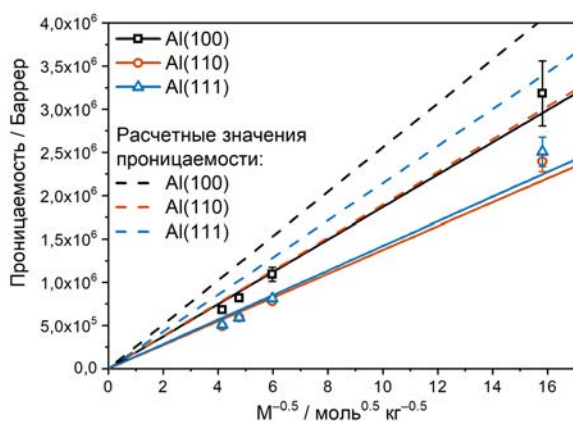
В случае стохастического распределения пор с разным направлением роста по доменам с различной ориентацией в плоскости АОА, интенсивность рассеяния должна концентрироваться на двух изотропных кольцах (рис. 1.16б). В дифракционном эксперименте на детекторе тоже должно наблюдаться изотропное распределение интенсивности, что не подтверждается в эксперименте. Другой вариант – рост пор,

образующих домены с разной азимутальной ориентацией в разных продольных направлениях. В этом случае в обратном пространстве должны наблюдаться два набора дифракционных максимумов, лежащих в двух пересекающихся плоскостях. При этом дифракционная картина должна демонстрировать восемь дифракционных максимумов, что хорошо согласуется с экспериментом. Таким образом, существует корреляция между поперечным и продольным ориентационным порядком в структуре АОА.



**Рис. 1.16.** Схема поперечного сечения пористой плёнки АОА, сформированной вблизи границы между базальной плоскостью Al(100) и вициальной гранью (центральный рисунок). Два семейства доменов с различной азимутальной ориентацией в плоскости плёнки изображены разными цветами. Распределение интенсивности в 3D обратном пространстве (а-в) и на 2D детекторе (г-е). В случае пористой структуры на вициальной грани приведены два возможных сценария распределения интенсивности в обратном пространстве, соответствующие различному расположению пор: (б, д) для стохастического распределения пор с разным направлением роста по доменам с различной азимутальной ориентацией, (в, е) для случая строгой корреляции между продольным направлением пор и азимутальной ориентацией доменов в плоскости АОА.

Дисперсия направлений роста пор и связанные с ней величины, такие как извилистость каналов или доля ветвящихся/тупиковых пор, влияют на проницаемость мембран АОА [19]. На рис. 1.17 представлена зависимость проницаемости мембран АОА, выращенных на монокристаллических подложках с различной высокосимметричной ориентацией, для индивидуальных газов (He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>). Наиболее высокой проницаемостью обладают плёнки АОА, полученные на Al(100). При росте АОА на Al(110) и Al(111) наблюдалось 25% снижение проницаемости из-за наличия большого количества точечных дефектов или более высокой извилистости каналов соответственно. Таким образом, для создания высокопроницаемых мембран предпочтительно использовать Al фольги с текстурой (100) в направлении нормали.



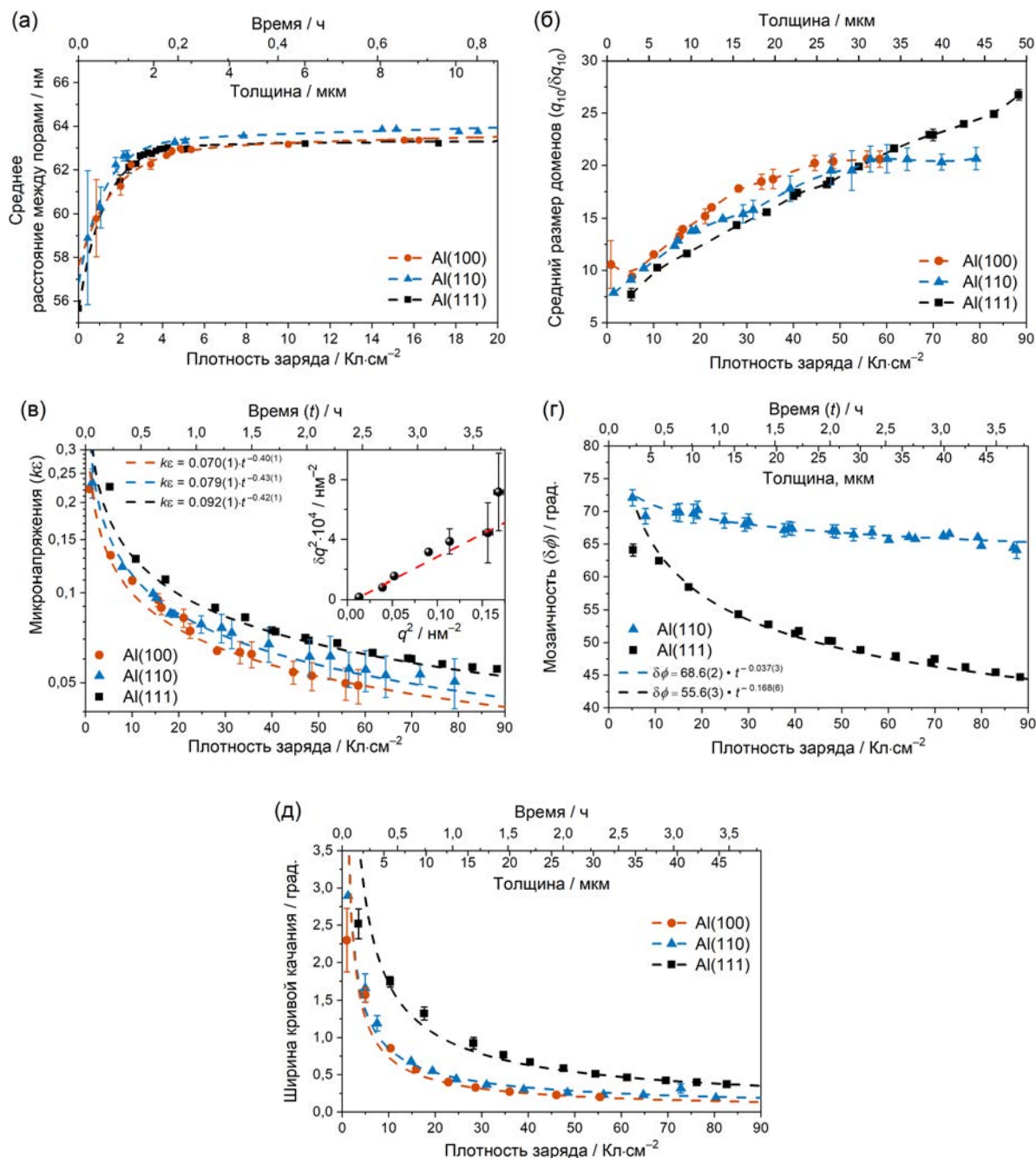
**Рис. 1.17.** Зависимость проницаемости мембран АОА, полученных анодированием монокристаллических подложек Al(100), Al(110) и Al(111) в 0,3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25 В, от квадратного корня из молекулярной массы газа. Сплошные линии являются результатом аппроксимации экспериментальных данных. Пунктирные линии соответствуют расчётным значениям проницаемости мембран без учёта тупиковых пор.

#### 1.4 Кинетика упорядочения пористой структуры анодного оксида алюминия

В случае использования синхротронных установок с высокой интенсивностью рентгеновского излучения метод малоуглового рассеяния обладает высоким временным разрешением. Вместе с большой глубиной проникновения рентгеновского излучения с энергией более 10 кэВ это позволяет проводить *in situ* исследования структуры пористого материала непосредственно в процессе роста АОА [20, 21]. На рис. 1.18 представлены данные обработки серии дифракционных картин, зарегистрированных *in situ* в процессе анодирования монокристаллических подложек Al(100), Al(110), Al(111) в 0,3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при напряжении 25 В и температуре 8 °С. Полученные данные позволили проследить за эволюцией АОА с момента зарождения пор до формирования высокоупорядоченной структуры с двумерным гексагональным расположением пор.

Согласно данным РЭМ, поры зарождаются стохастически с плотностью расположения около 720 мкм<sup>-2</sup> (соответствует среднему расстоянию между порами 40,1 нм). На начальном этапе формирования АОА рост большей части зародышей пор останавливается, а остальные увеличиваются в размере. После протекания плотности заряда 7 Кл·см<sup>-2</sup> (соответствует толщине АОА около 4 мкм), судя по данным малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, значение  $\langle D_{int} \rangle$  достигает стационарного значения  $64,2 \pm 0,5$  нм, не зависящего от ориентации поверхности монокристаллической подложки Al (рис. 1.18а).

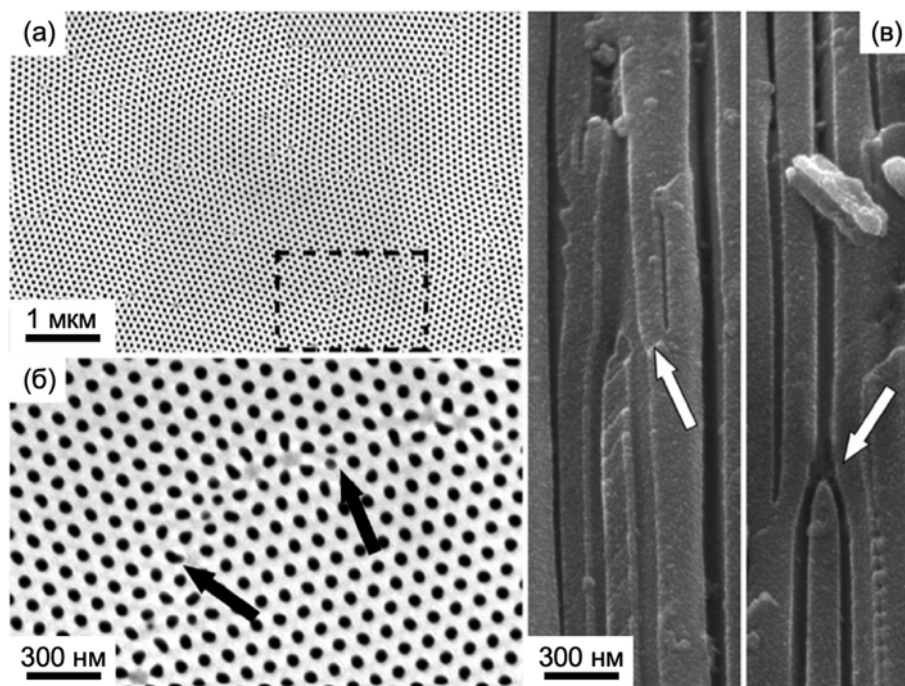
На начальной стадии анодирования ( $\sim 5$  Кл·см<sup>-2</sup>) образуются области небольшого размера с гексагональным окружением пор соседними. Об этом свидетельствует появление дифракционных максимумов высоких порядков с характерным соотношением длин векторов рассеяния для гексагональной сингонии ( $1:\sqrt{3}:2$ ). Эти домены имеют малый размер и оказываются разориентированы друг относительно друга в азимутальном направлении.



**Рис. 1.18.** Влияние плотности заряда анодирования на параметры средней структуры пористых плёнок АОА, формируемых на монокристаллических подложках Al с различной ориентацией в 0,3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при напряжении 25 В и температуре 8 °С: (а) расстояние между порами  $D_{int}$ ; (б) размер доменов; (в) микронапряжения; (г) мозаичность структуры; д) ширину кривой качания брэгговских рефлексов (10).

Существование выделенного направления  $\langle 011 \rangle$ , вдоль которого ориентируются ряды пор на используемых подложках (таблица 1.1), в процессе анодирования приводит к росту доменов с ориентацией, близкой к указанному направлению, и уменьшению в размере остальных доменов, подобно остальдовскому созреванию при росте кристаллов. По нашим наблюдениям, рост доменов происходит за счёт остановки поры из исчезающего домена и раздвоения соседней поры из растущего домена (рис. 1.19) [21].

Такие перестроения происходят преимущественно на границах доменов, где окружение пор не гексагональное, и рост поры у основания может происходить, в том числе, в латеральном направлении. По мере упорядочения структуры периметр границ уменьшается, что приводит к уменьшению скорости упорядочения.



**Рис. 1.19.** Структура пористых плёнок АОА на границе доменов по данным РЭМ. (а) Морфология нижней поверхности АОА после удаления барьерного слоя (условия анодирования: 40 В, 0,3 М Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>). (б) Увеличенное изображение границы между доменами. (в) Изображение поперечного скола пористой плёнки АОА (условия анодирования 140 В, 0,3 М Н<sub>2</sub>С<sub>2</sub>О<sub>4</sub>). Места двоения пор указаны стрелками.

По данным малоугловой дифракции, средний размер доменов, рассчитанный как отношение положения к ширине дифракционного максимума первого порядка ( $q_{10}/\delta q_{10}$ ), для АОА на Al(100) и Al(110) достигает максимального значения на уровне 20 периодов структуры при плотности заряда 50 Кл·см<sup>-2</sup>, в то время как для плёнок АОА на поверхности Al(111) наблюдается рост латеральных размеров доменов на протяжении всего процесса анодирования (рис. 1.18б). Неограниченный рост доменов в АОА на Al(111) объясняется тем, что процесс укрупнения доменов с ориентацией рядов пор вдоль <011> приводит к формированию малоугловых границ, так как растущие домены в разных частях оксидной плёнки имеют одинаковую ориентацию в плоскости. В процессе длительного анодирования малоугловые границы постепенно исчезают за счёт движения «дислокаций»\*. Напротив, для Al(100) характерны высокоугловые границы

\* Здесь под дислокациями подразумеваются дефекты, аналогичные дефектам в кристаллах, проводя аналогию между дефектным окружением атома в кристалле и дефектным окружением поры в структуре АОА.

между доменами пористой структуры с равнозначными азимутальными ориентациями, повёрнутыми друг относительно друга на  $30^\circ$ .

На рис. 1.18в представлена зависимость микронапряжений ( $k\epsilon$ ) от заряда анодирования. Меньшее значение микронапряжений соответствует более совершенному упорядочению пор внутри доменов. Отметим, что беспорядок в расположении пор внутри доменов для Al(111)/АОА оказывается существенно выше, чем для пористых плёнок на подложках Al(100) и Al(110). Причиной является преобладание малоугловых границ в АОА на Al(111), что приводит к большим деформациям решётки пор внутри доменов. Постепенное исчезновение малоугловых границ снижает микронапряжения с ростом заряда анодирования.

Показано, что продольный ориентационный порядок и поперечный позиционный порядок быстрее формируются на подложках Al(100) и Al(110) (рис. 1.18б,д). Для достижения схожих значений FWHM дифракционных максимумов в радиальном направлении и кривых качания брэгговских рефлексов (10) для АОА, выращенного на Al(111), требуется вдвое больший заряд. С другой стороны, АОА на Al(111) обладает наименьшей мозаичностью структуры (менее  $45^\circ$  при плотности заряда анодирования  $90 \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}$ ) и характеризуется наиболее быстрым формированием поперечного ориентационного порядка (рис. 1.18г). Пористая структура АОА, полученная на Al(110), демонстрирует более высокое значение мозаичности ( $\sim 64^\circ$ ) и её медленное уменьшение в процессе анодирования. В случае Al(100) независимо от продолжительности анодирования преимущественной азимутальной ориентации доменов в плоскости плёнки не обнаружено.

Резюмируя, стоит отметить, что применение малоугловой дифракции рентгеновского излучения позволило впервые получить количественную информацию о продольном ориентационном порядке в структуре АОА. Данная информация не может быть получена с помощью РЭМ, ПЭМ и АСМ. Применение комбинации дифракционных и микроскопических методов, а также количественный анализ всей совокупности данных, позволил установить взаимосвязь различных параметров порядка в структуре АОА как с условиями анодирования, так и с кристаллографической ориентацией металлической подложки. Результаты работы открыли путь направленного управления структурой АОА с помощью выбора подложки с требуемой ориентацией алюминия. Найденные тенденции применимы для улучшения структуры и функциональных свойств АОА как на лабораторном уровне, так и при масштабировании процесса его получения путём анодирования текстурированных алюминиевых фольг большого размера.

## 2 Термические свойства анодного оксида алюминия и устройства на его основе, функционирующие при высоких температурах

В процессе анодирования формируется рентгеноаморфный АОА с гладкими стенками пор и, как следствие, малой удельной площадью поверхности. Термическая обработка АОА, приводящая к кристаллизации оксида, позволяет существенно увеличить его удельную площадь поверхности и химическую стойкость. Малоизученной, но перспективной является высокотемпературная область применения АОА. В настоящей работе пористые плёнки АОА после кристаллизационного отжига успешно использованы в качестве несущей основы планарных газовых сенсоров метана [22–24].

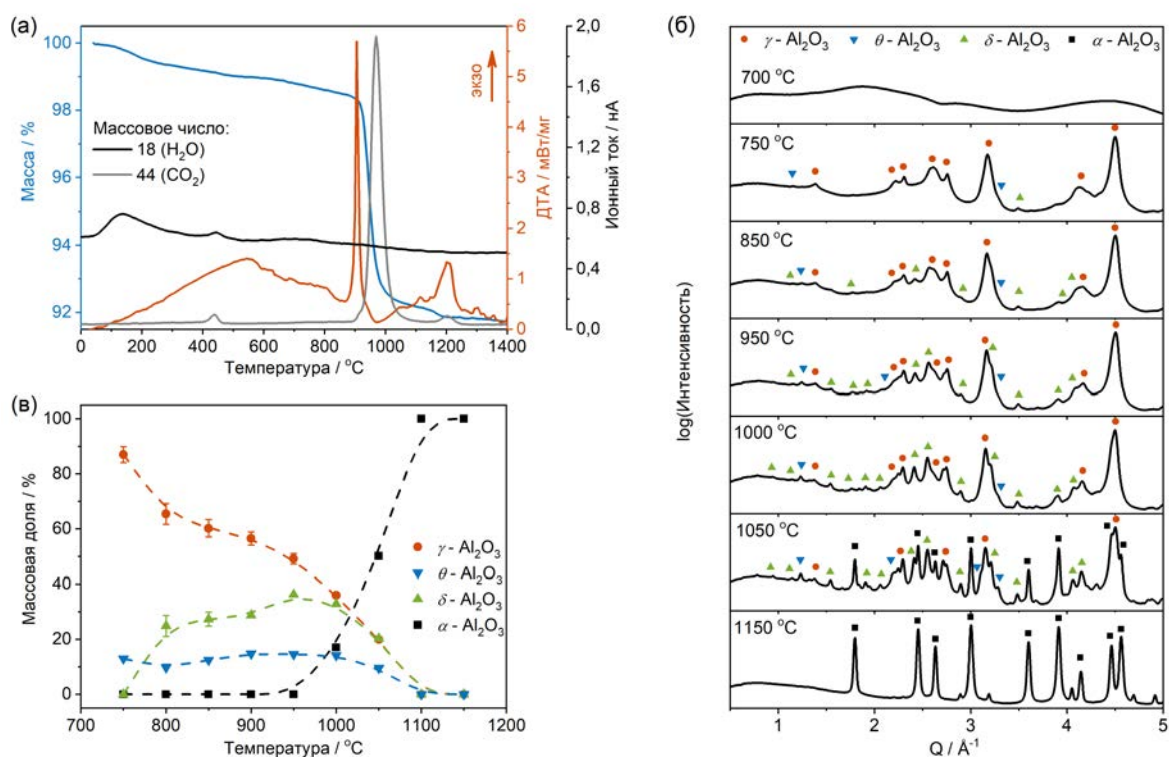
Фазовые и структурные превращения АОА при повышенных температурах были изучены комбинацией методов, включающих синхронный термический анализ (СТА), рентгенофазовый анализ (РФА), Фурье-ИК спектроскопию, РЭМ, адсорбцию/десорбцию азота при 77 К [25–29].

Согласно данным СТА (рис. 2.1а), можно выделить четыре стадии потери массы при политермическом нагреве АОА, полученного анодированием высокочистого алюминия в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 40 В [28]:

- 1) до температуры 300 °С происходит десорбция воды, что проявляется в виде широкого максимума на масс-спектре (МС) отходящих газов для массового числа (МЧ) 18;
- 2) в интервале температур от 300 до 800 °С потеря массы соответствует разложению гидроксо- и оксалат-содержащих соединений алюминия во внешнем слое стенок пор АОА. На температурных зависимостях ионного тока в этой области наблюдаются максимумы, свидетельствующие о выделении паров воды (МЧ = 18) и углекислого газа (МЧ = 44);
- 3) при температуре ~950 °С наблюдается основная стадия потери массы, сопровождающаяся интенсивным выделением  $\text{CO}_2$  (см. пик на температурной зависимости ионного тока для МЧ = 44) в результате разложения оксалат-содержащих примесей, внедрённых во внешний слой АОА;
- 4) при температуре выше 1150 °С происходит удаление остатков углерод-содержащих примесей из структуры оксида алюминия.

Перечисленные стадии потери массы наблюдаются для плёнок АОА, полученных в щавелевой кислоте в широком интервале напряжений анодирования от 20 до 120 В. Качественно сходные термограммы были получены для АОА, синтезированных анодированием алюминия в электролитах на основе серной [29] и селеновой [27] кислот.

Напротив, для плёнок АОА, сформированных в фосфорной и фосфористой кислотах [30], на термограммах стадия  $\Delta m_3$  отсутствует, так как примеси этих кислот в АОА при нагреве формируют устойчивый  $AlPO_4$ , кристаллизующийся при 1200 °С и разлагающийся за счёт пирогидролиза выше 1300 °С.

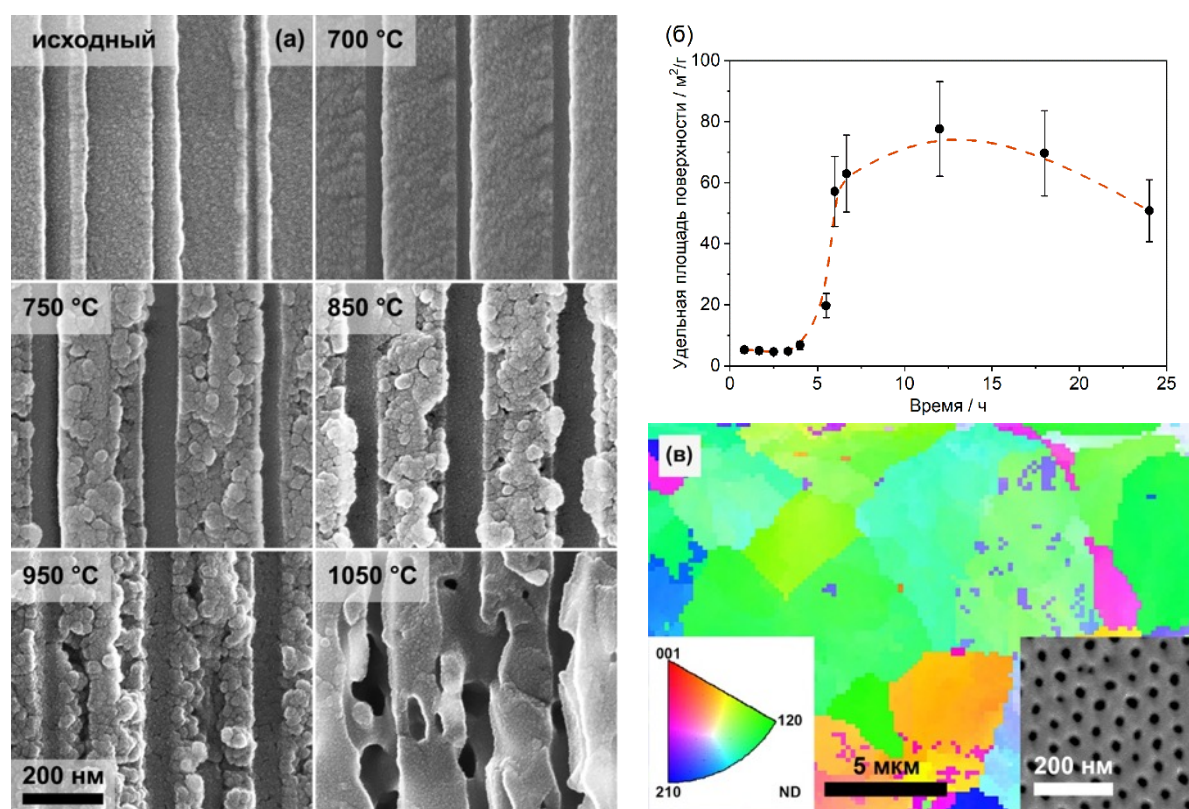


**Рис. 2.1.** Фазовые превращения АОА, полученного в 0,3 М  $H_2C_2O_4$ , при термической обработке. (а) Данные синхронного термического анализа для АОА, сформированного при напряжении анодирования 40 В. Эксперименты проведены в динамической атмосфере Аг при скорости нагрева 20 °С·мин<sup>-1</sup>. (б) Рентгенограммы АОА, полученного при 120 В и отожжённого в течение 24 ч при различных температурах. (в) Результаты количественного рентгенофазового анализа.

На основании данных дифракции рентгеновского излучения высокого разрешения, полученных на синхротронном источнике (линия ID22@ESRF, 70 кэВ), была определена эволюция фазового состава АОА с ростом температуры отжига (рис. 2.1б, в). Аморфный АОА кристаллизуется в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с малой долей  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 750 °С. При температурах выше 800 °С наблюдается постепенное превращение  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В конечном итоге низкотемпературная  $\gamma$ - и высокотемпературные  $\delta$ - и  $\theta$ -полиморфные модификации оксида алюминия переходят в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1000–1100 °С.

Удивительной является устойчивость оксалатов в структуре АОА вплоть до температуры 950 °С (рис. 2.1а). ИК-спектроскопия свидетельствует о частичном разложении примесей оксалатов, начиная уже с 450 °С, с образованием газообразного CO<sub>2</sub> в закрытых порах в стенках АОА. Однако, с увеличением давления CO<sub>2</sub> в порах реакция разложения оксалатов прекращается. Основная стадия потери углерода наблюдается при температурах выше 750 °С, что инициируется началом кристаллизации

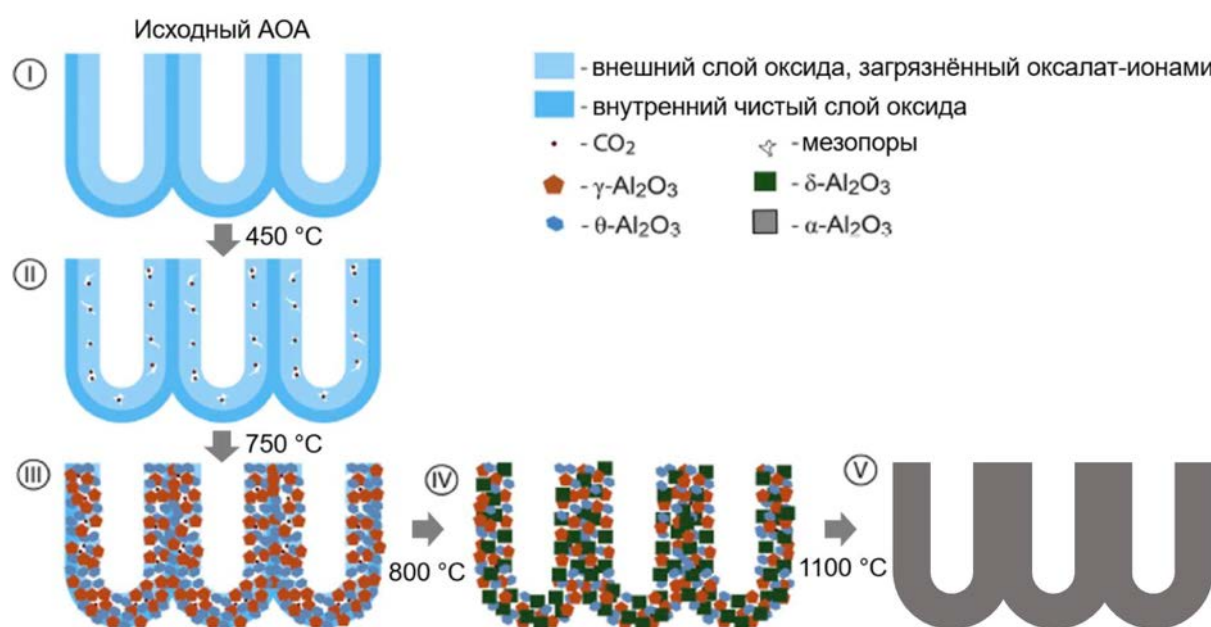
АОА с образованием мезопористой структуры с открытой пористостью (рис. 2.2а). Эта стадия сопровождается существенным увеличением удельной площади поверхности вплоть до  $80 \pm 15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 2.2б). Величина удельной площади поверхности проходит через максимум и зависит как от температуры отжига, так и от продолжительности температурной обработки. Данные дифференциального термического анализа, зарегистрированные в различных атмосферах (Ar, воздух), коррелируют с результатами ИК-спектроскопии и свидетельствуют о том, что сначала происходит кристаллизация аморфного АОА, создавая пути отвода газа для разложения оксалата алюминия, и лишь потом наблюдается удаление примесей из стенок пор. Отметим, что при формировании мезопор основные каналы АОА удаётся сохранить до высоких температур, превышающих  $1050 \text{ °C}$  (рис. 2.2а).



**Рис. 2.2.** Изменение структуры стенок пор АОА, сформированного в 0,3 М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении 120 В, в процессе термической обработки: (а) РЭМ-изображения поперечных сколов АОА, отожжённого в течение 24 ч при различных температурах, (б) динамика изменения удельной площади поверхности АОА при отжиге при  $780 \text{ °C}$  по данным адсорбции азота при  $77 \text{ К}$  (б). Структура пористой плёнки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученной кристаллизацией при  $1200 \text{ °C}$  АОА, сформированного в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25 В: карта ориентации зёрен по данным дифракции обратно рассеянных электронов (в). На врезке справа представлено РЭМ-изображение поверхности пористой плёнки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Последовательность изменений микроструктуры и фазового состава при отжиге АОА представлена на рис. 2.3. На качественном уровне данная схема наблюдается для пористых плёнок АОА, полученных анодированием алюминия в различных электролитах. В процессе электрохимической обработки металла формируется

аморфный АОА с двухслойной структурой (состояние I). Нагрев выше температуры 450 °С приводит к потере адсорбированной воды и инициирует процесс разложения примесей оксалата алюминия во внешнем слое оксида (состояние II). При превышении 750 °С оксид начинает кристаллизоваться с образованием  $\gamma$ - и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (состояние III), что сопровождается формированием мезопористой структуры и, как следствие, значительным увеличением удельной площади поверхности материала и открытием путей удаления газообразных продуктов разложения примесей. Дальнейшее увеличение температуры способствует кристаллизации высокотемпературных полиморфных модификаций  $\delta$ - и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (состояние IV). При переходе к состоянию V (после кристаллизации корунда) происходит окончательное удаление углерод-содержащих примесей и существенное уменьшение удельной площади поверхности материала до  $\sim 3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  из-за спекания мезопор в стенках электрохимически сформированных пор.



**Рис. 2.3.** Схема изменения структуры и фазового состава АОА при отжиге на воздухе пористых плёнок, сформированных анодированием алюминия в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Для сохранения пористой структуры при высокотемпературном отжиге в работе использовано общее правило: скорость нагрева вблизи фазовых переходов составляла  $0,5\text{--}1,0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$  с изотермической выдержкой в течение 30 мин при температуре фазового перехода, определённой по данным СТА. Вдали от фазовых переходов скорость нагрева составляла  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ . После кристаллизации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  структура плёнки состоит из пористых монокристаллических зёрен с микронными размерами в латеральных направлениях (рис. 2.2в). В процессе отжига слабо увеличивается диаметр пор из-за удаления примесей. Значимого изменения расстояния между соседними порами экспериментально обнаружено не было. Термическая стабильность АОА при отжигах продолжительностью более 24 ч зависит от условий анодирования, которые

определяют исходную морфологию пористой структуры. Продолжительный отжиг плёнок АОА, полученных в серной, селеновой и щавелевой кислотах, при температуре 1300 °С приводит к коалесценции пор, а образцы с диаметром пор более 100 нм из фосфорной и фосфористой кислот сохраняют пористую структуру при этой температуре и устойчивы вплоть до 1500 °С в случае отжига в течение не более 2 ч.

В работе были измерены некоторые характеристики АОА, важные для высокотемпературных применений. АОА после отжига обладает коэффициентом теплового расширения, близким к КТР платины:  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для плёнок, полученных в селеновой [27] и щавелевой [31] кислотах соответственно. Пористый АОА обладает низкой теплопроводностью  $1,6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и теплоёмкостью  $1,1 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [31]. Плёнки АОА с суб-100-нм диаметром пор сохраняют свою прозрачность во всём видимом и ближнем ИК диапазоне (коэффициент пропускания более 80%) после кристаллизации в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , однако при образовании  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  коэффициент пропускания резко снижается до менее чем 10%, а плёнки приобретают белый оттенок [27]. Химическую стабильность АОА измеряли по потере массы при выдерживании в 1 М растворе HCl. Оксидная плёнка, полученная в селеновокислом электролите, демонстрирует скорость растворения  $5,6 \pm 0,3 \text{ \%} \cdot \text{ч}^{-1}$  при комнатной температуре. Кристаллизация в смесь полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (преимущественно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) приводит к снижению указанной величины в 500 раз до  $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ \%} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Кристаллизация в фазу корунда увеличивает химическую устойчивость материала по сравнению с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ещё на два порядка величины, что было экспериментально показано на примере плёнок АОА, полученных в серной [29] и селеновой [27] кислотах.

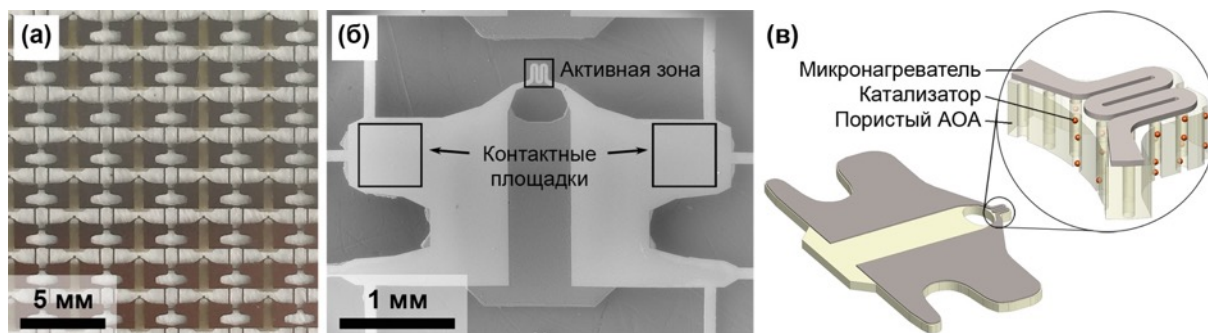
Пористые плёнки АОА толщиной 30 мкм, полученные в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 120 В и подвергнутые последующему отжигу при 750 °С в течение 12 часов для кристаллизации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высокоразвитой поверхностью стенок пор, были использованы в качестве подложки для формирования чувствительных элементов планарных термокаталитических сенсоров метана [24]. Согласно данным РЭМ, подложки обладали следующими характеристиками: диаметр пор  $150 \pm 11 \text{ нм}$ , расстояние между порами  $256 \pm 24 \text{ нм}$ . Принцип действия таких сенсоров основан на измерении выделяющегося тепла при протекании экзотермической реакции беспламенного окисления горючих газов на поверхности катализатора. Для увеличения точности измерения обычно проводят в мостовой схеме Уитстона, располагая рабочий элемент с катализатором и элемент сравнения без катализатора в различных плечах мостовой схемы. Выделение тепла при окислении горючего газа на рабочем элементе приводит к увеличению

температуры нагревателя в нём, что в свою очередь вызывает разбаланс моста, являющийся аналитическим сигналом.

Используя комбинацию методов анодного окисления, магнетронного напыления, химической фотолитографии и ионного травления, получали планарные платиновые микронагреватели на пористой подложке АОА (рис. 2.4) [22–24, 32, 33]. Активная зона имеет латеральные размеры  $150 \times 150$  мкм<sup>2</sup>, выполнена в виде консоли и отделена от области с контактными площадками для минимизации теплопереноса. Габаритные размеры одного чипа имеют значения  $2,2 \times 3,5$  мм<sup>2</sup>. Сопротивление микронагревателей в массиве при комнатной температуре ( $25$  °С) составило  $22,4 \pm 0,5$  Ом, а экспериментально измеренный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) равнялся  $(3,24 \pm 0,11) \times 10^{-3}$  К<sup>-1</sup>.

Для внедрения биметаллических наночастиц Pd-Pt катализатора с мольным отношением 3Pd:Pt [34] активную зону сенсоров пропитывали по влагеёмкости раствором  $0,6$  М PdCl<sub>2</sub> и  $0,2$  М H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> с последующим разложением прекурсоров при температуре  $500$  °С, пропуская ток через микронагреватель. Данную процедуру повторяли дважды. В дальнейшем элементы выдерживали при  $400$  °С в течение 48 ч.

Сенсоры демонстрируют высокий отклик на метан, достигающий  $15$  мВ/об. % СН<sub>4</sub> при напряжении питания моста  $3,9$  В, которое соответствует температуре горячей зоны около  $400$  °С (рис. 2.5а). Потребляемая мощность сенсора при данной температуре составляет  $153 \pm 8$  мВт.

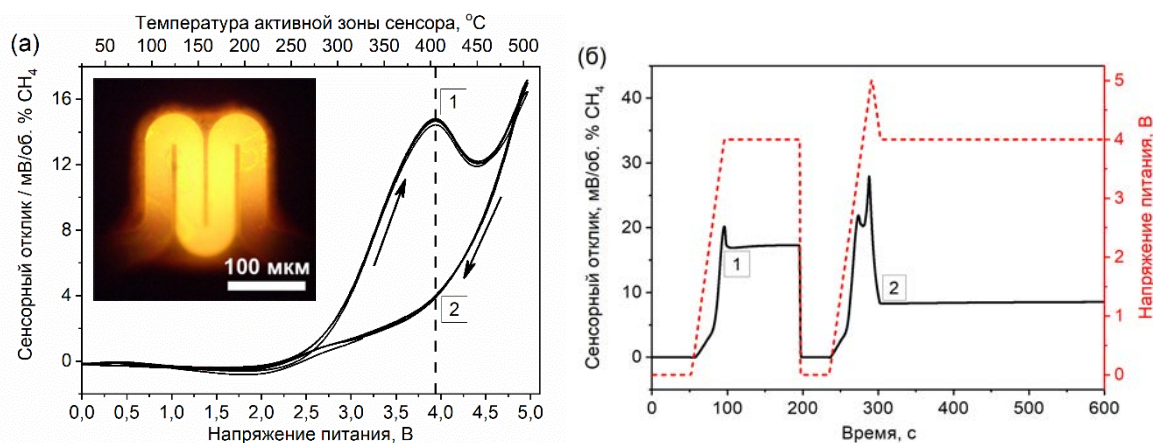


**Рис. 2.4.** Планарные чувствительные элементы термокаталитических сенсоров горючих газов. (а) Фотография массива планарных Pt микронагревателей на структурированной подложке из АОА. (б) РЭМ-изображение единичного элемента в массиве микронагревателей. (в) Схематичное 3D изображение чувствительного элемента термокаталитического сенсора.

Было показано, что планарные сенсоры демонстрируют нетипичный отклик с гистерезисом при циклическом изменении напряжения питания. Комбинацией методов, включая РФА и термический анализ, выполненные в режиме *operando*, было показано, что существенно более высокий отклик на прямом ходе развёртки напряжения связан с более окисленным состоянием палладия. Соотношение PdO<sub>x</sub>/(Pt+Pd) при температуре

400 °С оказывается выше в точке 1 на прямом ходе по сравнению с точкой 2 на обратном, что объясняет существенно меньший сенсорный отклик в точке 2 (рис. 2.5б). При температуре рабочей области выше 480 °С необратимость исчезает, прямая и обратная ветви начинают совпадать. Это свидетельствует об изменении механизма окисления метана с преобладанием протекания реакции на поверхности металлического палладия. При охлаждении в метан-воздушной смеси поверхность Pd наночастиц окисляется и ниже 270 °С фазовый состав перестаёт существенно изменяться, что коррелирует с отсутствием гистерезиса сенсорного сигнала.

С практической точки зрения наличие максимума сенсорного отклика позволяет выбрать оптимальное напряжение питания 3,9–4,0 В, при котором сенсорный отклик близок к максимальным значениям, а температура рабочей зоны не слишком высокая, что уменьшает энергопотребление и увеличивает долговременную стабильность микронагревателя.



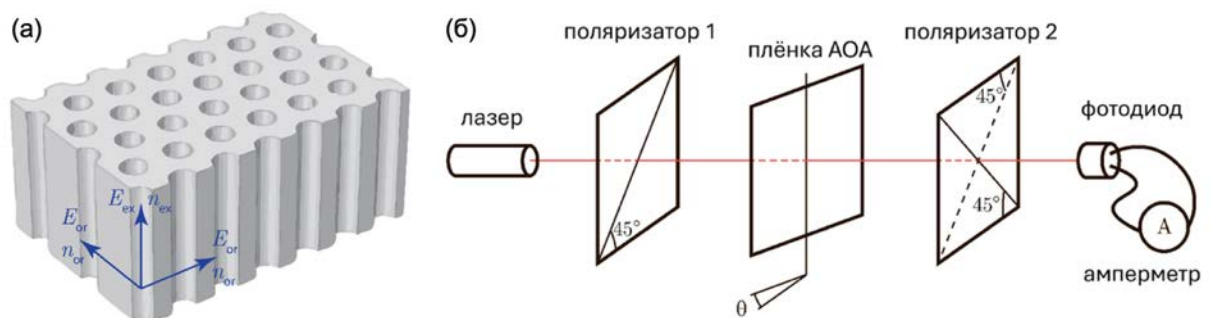
**Рис. 2.5.** Зависимость отклика на метан планарного термокatalитического сенсора при циклическом изменении напряжения питания (а) и при выдержке напряжения 4,0 В на прямом и обратном ходе (б). Вертикальная пунктирная линия на панели (а) указывает на напряжение питания, которое было использовано при анализе стабильности выходного сигнала на панели (б) на прямом (точка 1) и обратном (точка 2) ходе. Врезка на панели (а) демонстрирует оптическую фотографию активной зоны сенсора при напряжении питания 4,8 В, соответствующего температуре горячей зоны 480 °С. Эксперименты проведены при скорости развёртки напряжения 100 мВ·с<sup>-1</sup> в смеси синтетического воздуха с 2,56 об. % метана.

### 3 Оптические свойства анодного оксида алюминия и получение фотонных кристаллов на его основе

Плёнки АОА, полученные при напряжениях анодирования менее 120 В, прозрачны для света видимого диапазона из-за того, что диаметр пор оказывается существенно меньше длины волны света. Это обстоятельство позволяет рассматривать пористый АОА как эффективную сплошную среду с показателем преломления, зависящим как от материала стенок пор, так и от пористости. В последние годы на основе АОА получены различные материалы нанофотоники, включая фотонные кристаллы различных размерностей [R5, R7].

#### 3.1 Двулучепреломление

В структуре АОА имеется выделенное направление вдоль пор (рис. 3.1а). Вследствие отличия необыкновенного  $n_e$  и обыкновенного  $n_o$  показателей преломления проявляется эффект двулучепреломления, на основании которого был предложен новый неразрушающий метод определения средней пористости АОА [35].



**Рис. 3.1.** Анизотропия оптических свойств пористого АОА с указанием необыкновенного (extraordinary) и обыкновенного (ordinary) направлений (а). Схема измерения эффекта двулучепреломления в плёнках АОА (б).

Если вектор напряжённости электрического поля  $\vec{E}$  падающего излучения ориентирован вдоль длинной оси пор, эффективный показатель преломления необыкновенной волны  $n_e$  зависит следующим образом от параметров образующих АОА сред:

$$n_e = \sqrt{pn_{air}^2 + (1-p)n_{AOA}^2}, \quad (16)$$

где  $p$  – пористость,  $n_{air}$  – показатель преломления среды, заполняющей поры (в проведённых экспериментах – воздуха),  $n_{AOA}$  – показатель преломления материала стенок пор.

Для обыкновенной волны (вектор  $\vec{E}$  ориентирован перпендикулярно оси пор) эффективный показатель преломления  $n_o$  задаётся соотношением:

$$1 - p = \frac{n_{air}^2 - n_o^2}{n_{air}^2 - n_{AOA}^2} \frac{n_{AOA}}{n_o}. \quad (17)$$

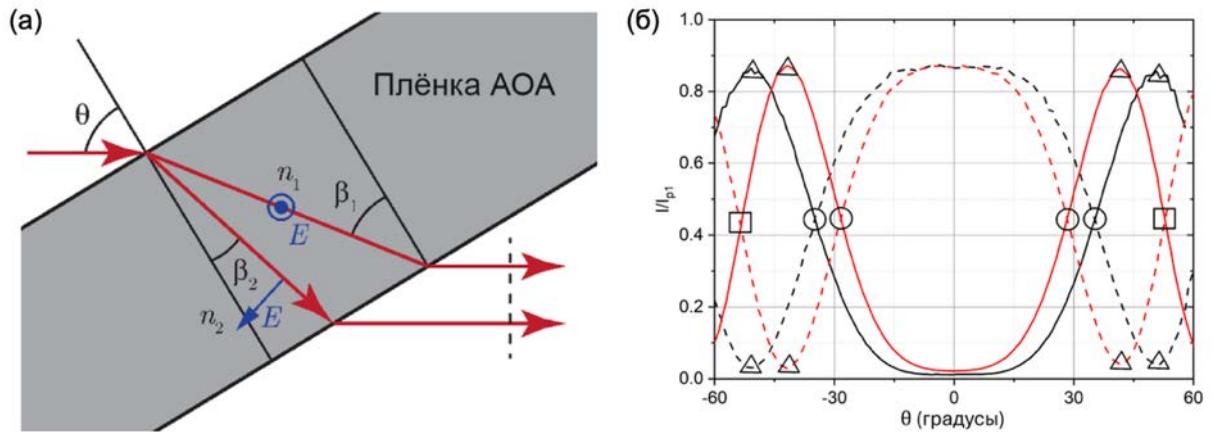
Для экспериментального определения различия между  $n_o$  и  $n_e$  образец пористого АОА размещали между поляризаторами, разрешённые направления которых составляли  $45^\circ$  с плоскостью падения лазерного излучения на образец. В экспериментах измеряли коэффициент пропускания красного лазера ( $\lambda = 659 \pm 1$  нм) как функцию угла падения (рис. 3.1б).

Схема прохождения лазерного луча через плёнку АОА показана на рис. 3.2а. Средний угол преломления  $\beta$ , определяемый законом Снеллиуса, равен:

$$\sin \beta = \frac{\sin \theta}{n}, \quad (18)$$

где  $\theta$  – угол падения,  $n$  – эффективный показатель преломления пористой плёнки АОА. Из-за различия показателей преломления в ортогональных направлениях лазерный луч внутри АОА разделяется на два (рис. 3.2а). Углы распространения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  для двух поляризаций близки, поскольку анизотропия показателя преломления невелика:

$$\Delta n = |n_e - n_o| \ll n_o. \quad (19)$$



**Рис. 3.2.** Схема прохождения монохроматического света через пористую плёнку АОА (а). Угловые зависимости пропускания луча лазера через пористые плёнки АОА (б), полученные в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В до (чёрный цвет линий) и после (красный цвет линий) удаления барьерного слоя. За 100% принята интенсивность лазера, прошедшая через ячейку с образцом, но без второго поляризатора. Измерения проводили при двух положениях поляризаторов: скрещенном (сплошные линии) или параллельном (пунктирные линии). Особые точки с характерным отношением  $\delta/\lambda$ , равным 0,25, 0,50 и 0,75, указаны кругами, треугольниками и квадратами соответственно [35].

Для  $s$ -поляризации света (вектор  $\vec{E}$  перпендикулярен плоскости падения, см. рис. 3.2а), направление его распространения не влияет на показатель преломления:

$$n_1 = n_o \quad (20)$$

Напротив, показатель преломления  $n_2$  для света с  $p$ -поляризацией (вектор  $\vec{E}$  в плоскости падения, см. рис. 3.2а) зависит от угла  $\beta_2$ :

$$\frac{1}{n_2^2} = \frac{\cos^2 \beta_2}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \beta_2}{n_e^2}. \quad (21)$$

С учётом соотношений (19)–(21) можно получить выражение для связи показателей преломления и углов распространения двух волн:

$$n_2 - n_1 = \sin^2 \beta_2 \Delta n. \quad (22)$$

Анализатор проецирует s- и p-компоненты на одно направление, вследствие чего между лучами 1 и 2 возникает интерференция. Оптическая разность хода  $\delta$  пропорциональна толщине оксидной плёнки  $h$ :

$$\delta = h \frac{\sin^2 \beta}{\cos \beta} \Delta n. \quad (23)$$

При скрещенной геометрии пропускание описывается формулой:

$$I_{\perp} = I_0 * \sin^2(\pi\delta/\lambda). \quad (24)$$

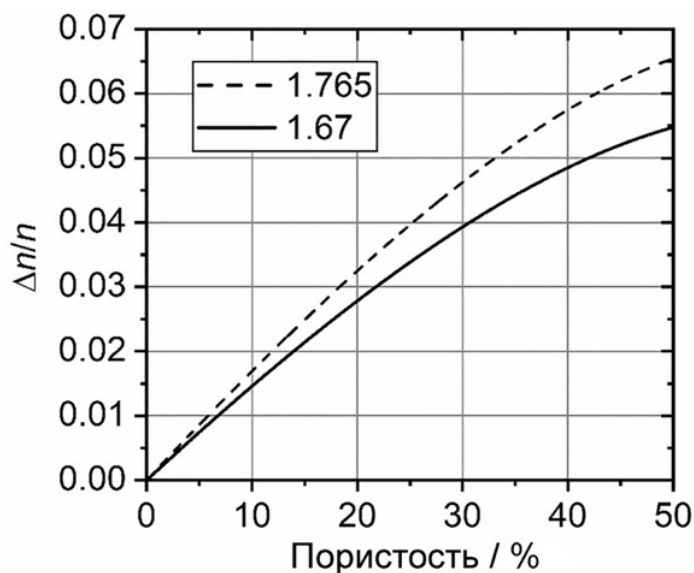
При параллельном расположении поляризаторов регистрируемая интенсивность лазерного луча равняется:

$$I_{\parallel} = I_0 \sin^2(\pi(\delta/\lambda + 1/2)). \quad (25)$$

Экспериментально двулучепреломление измеряли для плёнок АОА толщиной  $52,5 \pm 0,5$  мкм, полученных в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при  $U = 40$  В и температуре  $0$  °С. На рис. 3.2б представлена зависимость относительной интенсивности прошедшего лазерного луча от угла поворота образца при различной ориентации поляризаторов (см. схему на рис. 3.1б): параллельной (пунктирные линии) и скрещенной (сплошные линии). Форма экспериментальных кривых согласуется с выражениями (24) и (25): положения максимумов на одной зависимости соответствуют минимумам на другой. При  $\theta = 0$  оптическая разность хода  $\delta = 0$  и, как следствие, пропускание системы со скрещенными поляризаторами достигает минимума.

Следует подчеркнуть, что полученные зависимости чрезвычайно чувствительны к пористости АОА. Для образца после удаления барьерного слоя (что сопровождается небольшим увеличением диаметра пор) наблюдается сдвиг характерных точек в сторону меньших углов. На графиках отмечены особые точки (экстремумы и точки, в которых интенсивность прошедшего луча совпадает при различных ориентациях поляризаторов). В них величина  $\delta/\lambda$  принимает следующие значения: 0,25 (круги), 0,50 (треугольники) и 0,75 (квадраты). Зная  $\theta$  для этих точек и рассчитанный из положений осцилляций Фабри-Перо эффективный показатель преломления  $n$ , по формуле (18) были найдены значения  $\beta$ . Далее двулучепреломление  $\Delta n/n$  рассчитывали по формуле (23). После нахождения  $\Delta n/n$  среднюю пористость  $p$  и показатель преломления стенок пор  $n_{\text{АОА}}$  определяли из (16) и (17). Для плёнок до и после удаления барьерного слоя величина  $\Delta n/n$  возрастает с

0,0150 до 0,0205, что, при учёте равенства рассчитанного показателя преломления стенок пор 1,67, соответствует увеличению пористости с 10,3% до 14,3% (рис. 3.3). С ростом показателя преломления стенок пор эффект двулучепреломления усиливается (см. пунктирную линию на рис. 3.3 для  $n$  стенок пор, равного показателю преломления сапфира 1,765).



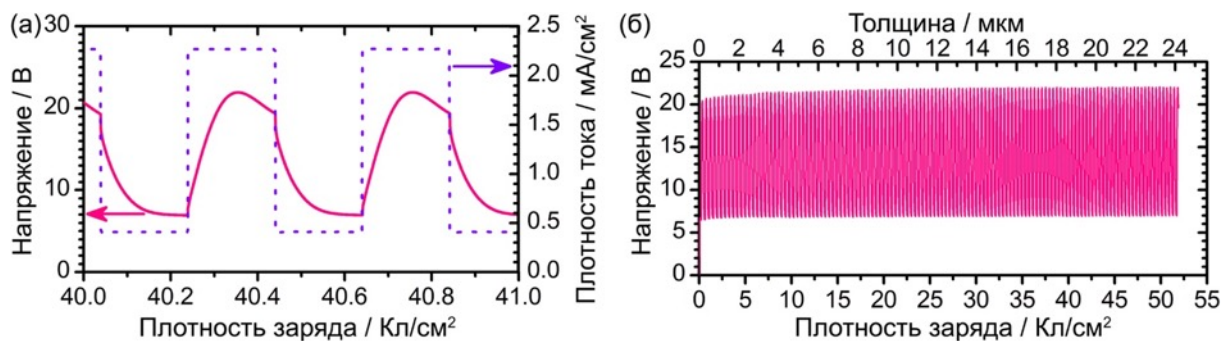
**Рис. 3.3.** Зависимость двулучепреломления  $\Delta n/n$  от пористости АОА. Данные рассчитаны для двух значений показателя преломления стенок пор: 1,765 (пунктир) и 1,67 (сплошная линия).

### 3.2 Фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия

Фотонные кристаллы – материалы с периодическим изменением показателя преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света – привлекают внимание учёных по всему миру благодаря наличию в их спектрах пропускания/отражения фотонных запрещённых зон (ФЗЗ). Запрет на распространение электромагнитного излучения в области ФЗЗ позволяет использовать ФК для управления потоками света. Дополнительная функциональность появляется в случае, если фотонный кристалл имеет пористую структуру. Это позволяет использовать ФК в качестве сенсора параметров среды, заполняющей поры, а также внедрять в структуру ФК активные элементы (например, квантовые точки или люминесцентные молекулы) для контроля их испускания. Создание одномерных (1D) ФК на основе анодного оксида алюминия – новое направление науки и техники с большими перспективами практического использования благодаря дешевизне и лёгкости масштабирования технологии анодирования.

Одномерные фотонные кристаллы на основе АОА были получены с помощью анодирования при циклически изменяющихся условиях (токе или напряжении) [36, 37]. В качестве одного из примеров на рис. 3.4 приведена зависимость напряжения анодирования от плотности заряда при накладываемом прямоугольном профиле тока. Анодирование проводили в 1 М растворе  $H_2SO_4$  при температуре 2 °С. Напряжение

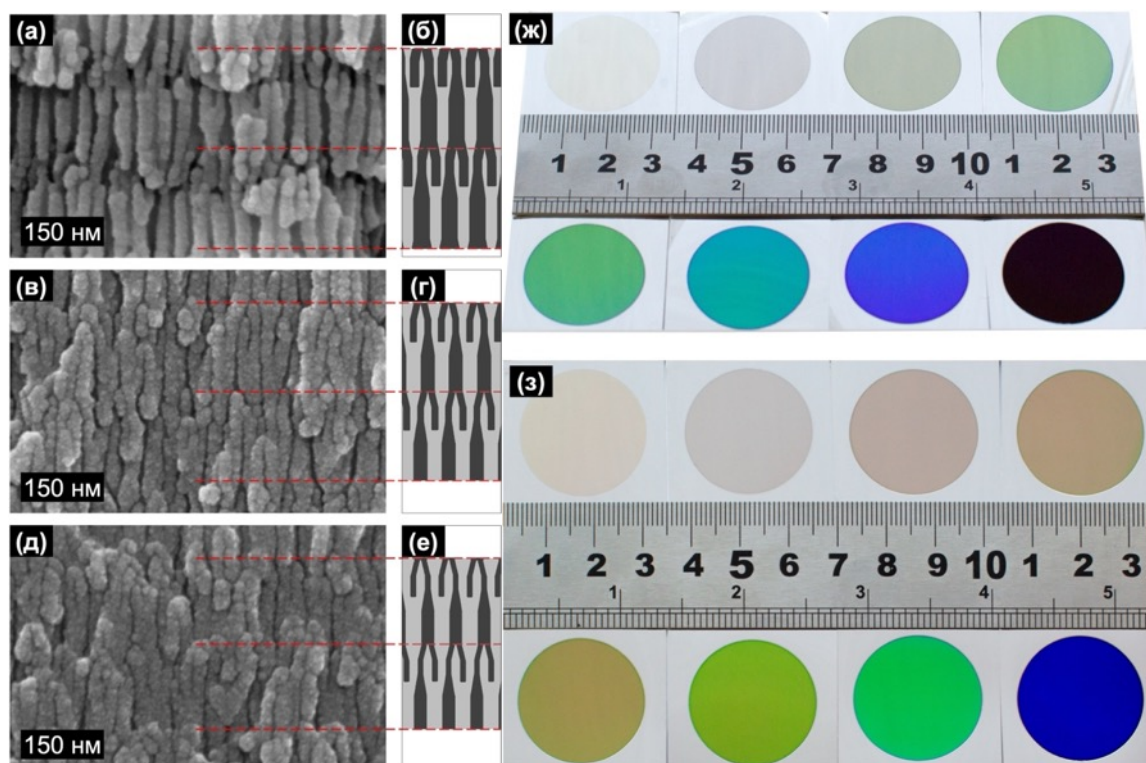
следует за плотностью тока, увеличиваясь на стадии высокой плотности тока и снижаясь на стадии протекания низкой плотности тока. При этом верхняя и нижняя границы напряжения анодирования слабо увеличиваются на первых 10 циклах, а затем стабилизируются на значениях  $21 \pm 1$  и  $7,0 \pm 0,5$  В и не зависят от количества циклов и толщины сформированной плёнки АОА. Такое поведение свидетельствует об анодировании в кинетическом режиме. Отношение напряжений анодирования в конце стадий высокой и низкой плотности тока близко к 3, что значительно выше  $\sqrt{2}$  и обеспечивает условия для ветвления пор при снижении напряжения.



**Рис. 3.4.** (а) Характерный вид изменения напряжения (сплошная линия) при прямоугольном профиле плотности тока анодирования (пунктирная линия) от плотности прошедшего заряда. (б) Зависимость напряжения анодирования от плотности заряда для образца, полученного после 125 периодов.

РЭМ-изображения поперечного скола 1D ФК на основе АОА демонстрируют слоистую структуру полученных плёнок (рис. 3.5а-е). Слои, формируемые при низкой плотности тока (низком напряжении) обладают большей пористостью по сравнению со слоями, сформированными при высокой плотности тока (высоком напряжении). Экспериментальное значение удельной плотности заряда при циклическом анодировании в указанных условиях составило  $0,463 \pm 0,005$  мкм·см<sup>2</sup>·Кл<sup>-1</sup>. Отметим, что разница в пористости этих слоёв возрастает с ростом продолжительности нахождения АОА в электролите из-за химического растворения стенок пор. Вследствие этого, пористость нижней части оксидной плёнки (ближе к Al подложке) оказывается существенно меньше, чем пористость верхней части АОА, сформированной вначале анодирования (рис. 3.5а, в, д). Модуляция пористости соседних слоёв становится едва различима на РЭМ-изображениях нижней части плёнки АОА (рис. 3.5д). Периодическое изменение пористости приводит к модуляции эффективного показателя преломления вдоль нормали к поверхности. Необходимым условием формирования фотонного кристалла является одинаковая длина оптического пути каждого периода. Для компенсации эффекта растворения стенок пор в верхних слоях заряд, затрачиваемый на каждый следующий период, уменьшали в геометрической прогрессии на 0,1%. Период

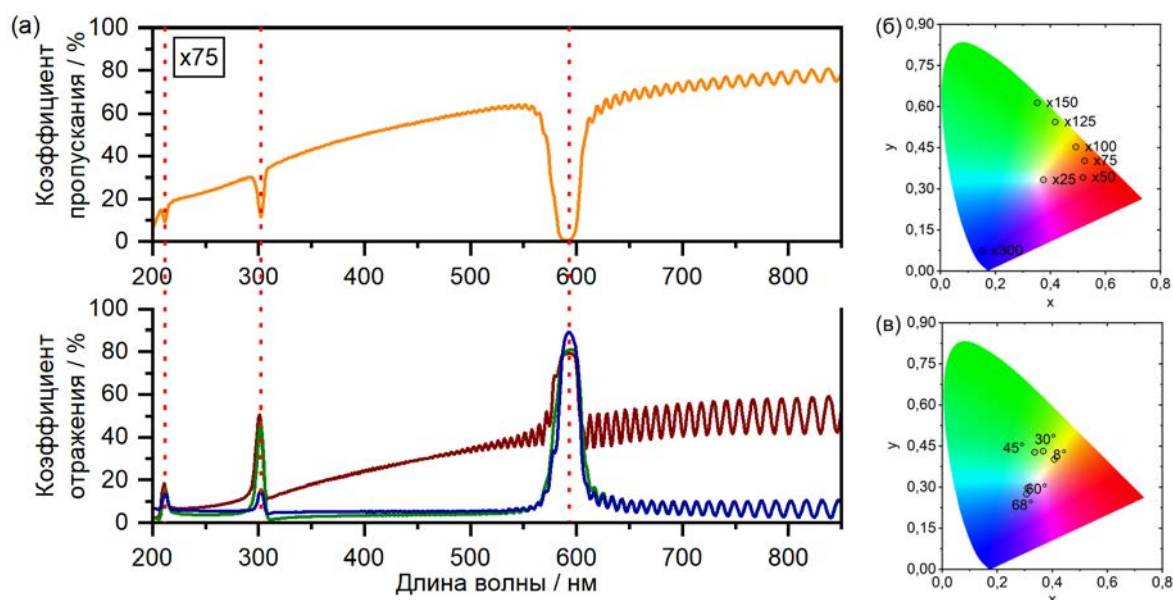
структуры в верхней части плёнок АОА составляет 205 нм, тогда как соответствующее значение в нижней части фотонных кристаллов ниже и зависит от числа циклов анодирования. На границах между слоями с различной пористостью можно наблюдать ветвление пор большого диаметра на несколько пор с меньшим диаметром (рис. 3.5а-е). Напротив, при переходе от слоя с большой плотностью пор к слою с меньшей плотностью пор, то есть бóльшим  $\langle D_{int} \rangle$ , часть пор прекращают свой рост, в то время как остальные расширяются.



**Рис. 3.5.** РЭМ-изображения поперечного скола образца с 300 периодами: (а), (в) и (д) – верхняя, средняя и нижняя части соответственно. Расстояния от верхних краёв изображений (а), (в) и (д) до верхней и нижней поверхностей плёнки АОА составляют 8, 26, 37 мкм и 32, 14, 3 мкм соответственно. Панели (б), (г) и (е) представляют схемы пористой структуры, показанной на панелях (а), (в) и (д) соответственно. Фотографии одномерных фотонных кристаллов АОА на алюминиевых подложках, сделанные под углом к нормали (ж) и близко к нормали к поверхности металла (з). Пористые плёнки состоят из 1, 25, 50, 75 (верхний ряд) и 100, 125, 150, 300 (нижний ряд) периодов структуры.

Дифракция видимого света на слоистой структуре плёнок АОА приводит к появлению окраски оксидных покрытий (рис. 3.5ж, з), вызванной преимущественным отражением света с длинами волн в области фотонной запрещённой зоны (рис. 3.6а). Отметим, что плёнки АОА, полученные в этом же электролите при любом фиксированном напряжении в интервале напряжений, регистрируемых при формировании ФК, оказываются прозрачными. Зависимость иризации одномерных фотонных кристаллов АОА на алюминиевых подложках от количества периодов

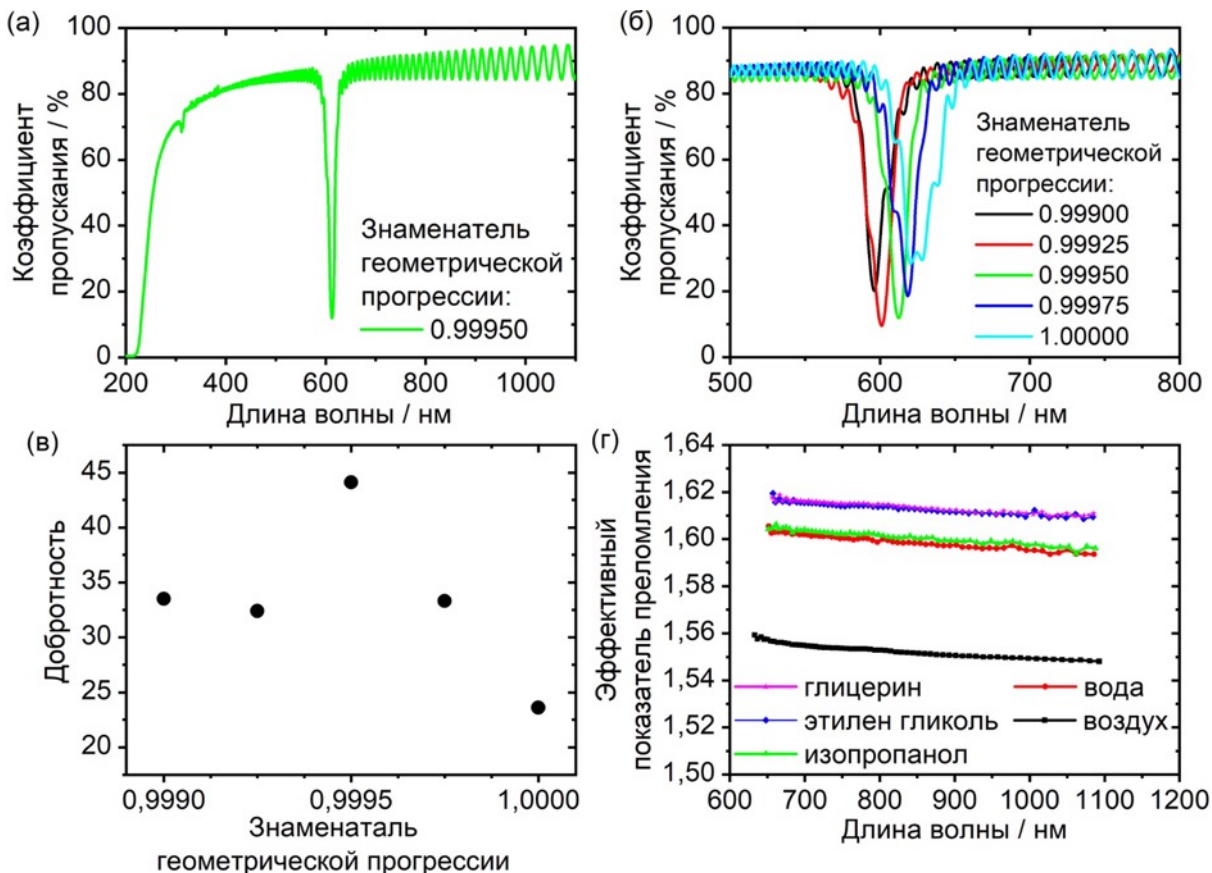
структуры показана на рис. 3.5ж, з. Хотя микроструктура и период структуры полученных образцов по РЭМ одинаковы, насыщенность окраски увеличивается с ростом толщины и количества слоёв в фотонном кристалле, а цвет изменяется от бледно-красноватого до ярко-синего (рис. 3.5з и 3.6б). Синий сдвиг цвета плёнок АОА также наблюдается при увеличении угла наклона (рис. 3.5ж, з и 3.6в).



**Рис. 3.6.** Оптические спектры плёнки АОА, содержащей 75 периодов структуры: спектр пропускания при нормальном падении света на поверхность АОА (сверху), спектры зеркального отражения плёнок АОА на алюминиевой подложке при угле падения света  $8^\circ$  (красная линия), спектры отражения, зарегистрированные с верхней (зелёная линия) и с нижней (синяя линия) сторон после растворения металла (а). Координаты цвета фотонных кристаллов АОА на хроматической диаграмме CIE 1931: (б) плёнка АОА без алюминиевой подложки при угле падения  $8^\circ$ ; (в) влияние угла падения света на цвет образца на алюминиевой подложке, содержащего 100 периодов структуры.

Оптимальный коэффициент сокращения заряда, затрачиваемого на один цикл анодирования, необходимый для формирования ФК с узкими фотонными запрещёнными зонами (ФЗЗ), зависит от растворяющей способности электролита. При анодировании алюминия в  $1,0 \text{ M H}_2\text{SeO}_4$  при  $2 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  при прямоугольном профиле тока от времени/заряда оптимальный знаменатель геометрической прогрессии оказался больше (0,9995), чем 0,999 для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  той же концентрации (рис. 3.7) [38]. Достигнутая при этом добротность ( $Q = \lambda_0/FWHM$ , где  $\lambda_0$  – положение ФЗЗ, FWHM – полная ширина ФЗЗ на полувысоте) составила 44. Для данных условий анодирования отношение толщины к плотности заряда составило  $0,479 \pm 0,003 \text{ мкм}\cdot\text{см}^2\cdot\text{Кл}^{-1}$ . Отличительной особенностью ФК, полученных в селеновой кислоте, является высокая прозрачность плёнок АОА в УФ-диапазоне, что обусловлено малым диаметром пор, формирующихся в используемых условиях. Отметим, что для образцов ФК, синтезированных в электролите на основе  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , закономерно наблюдались высокие значения эффективного

показателя преломления, уменьшающегося с 1,56 до 1,55 в диапазоне длин волн от 650 до 1100 нм на воздухе (рис. 3.7г), что связано с низкой пористостью материала ( $13,3 \pm 0,8\%$ ). Показатель преломления стенок пор АОА равен  $1,64 \pm 0,01$ .



**Рис. 3.7.** (а) Спектр пропускания одномерного фотонного кристалла АОА (коэффициент сокращения 0,9995). (б) Сравнение спектров пропускания в области первой ФЗЗ для образцов, полученных при анодировании с различными коэффициентами сокращения периода. (в) Зависимость добротности (Q-фактора) первой ФЗЗ от коэффициента сокращения. (г) Дисперсия эффективного показателя преломления фотонного кристалла АОА (коэффициент сокращения 0,99975) в различных средах.

Наличие глубоких и узких ФЗЗ в видимом диапазоне у фотонных кристаллов на основе АОА делает этот материал перспективным для создания высокочувствительных датчиков показателя преломления. Показано, что пропитка ФК на основе АОА водно-этанольными и водно-глицериновыми смесями приводит к существенному красному сдвигу максимума отражения [39]. Достигнута высокая чувствительность к показателю преломления:  $\Delta\lambda/\Delta n = 142 \text{ нм} \cdot \text{RIU}^{-1}$ . Таким образом, при известных составляющих двухкомпонентной смеси возможен точный контроль её состава. Отметим, что такой анализ может быть экспрессным для жидкостей с малым поверхностным натяжением (водно-этанольные смеси), тогда как для высоковязких жидкостей, таких как глицерин, полное проникновение требует пропитки ФК на основе АОА в течение нескольких суток [39]. Кроме того, для долгосрочного практического применения ФК из АОА в качестве сенсоров показателя преломления необходимо решить проблему стабильности образцов

при многократной пропитке водой. Повышение химической стабильности АОА возможно с помощью отжига (см. главу 2).

Отметим, что положение ФЗЗ можно точно контролировать, регулируя электрический заряд, пропускаемый за один цикл анодирования, что было продемонстрировано в нашей работе и литературе. Напротив, методы независимого управления коэффициентом пропускания/отражения в области отдельных ФЗЗ освещены скудно. Насколько нам известно, все синтезированные другими научными группами одномерные ФК из АОА обладают примитивной элементарной ячейкой, т.е. зависимость пористости от координаты  $z$  вдоль нормали к поверхности плёнки АОА  $p(z)$  имеет только один минимум и один максимум в каждом структурном периоде. Оптические спектры ФК такого типа содержат строго ограниченное количество ФЗЗ, поскольку запрещённая зона первого порядка ( $\lambda_1$ ) обычно лежит в видимой или ближней инфракрасной области и, если пренебречь дисперсией показателя преломления, положения ФЗЗ более высоких порядков равны:  $\lambda_2 = \lambda_1/2$ ,  $\lambda_3 = \lambda_1/3$  и т.д.

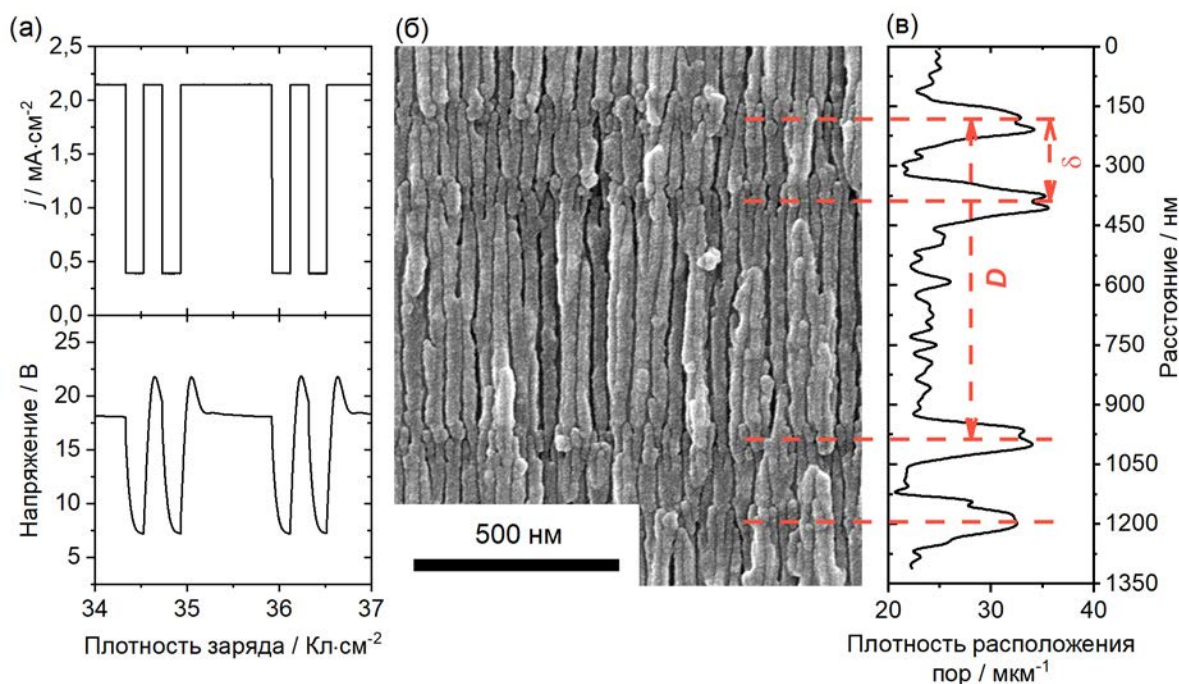
В данной работе продемонстрирован простой и воспроизводимый метод получения нового типа ФК на основе пористых плёнок АОА с несколькими отражающими слоями в элементарной ячейке (рис. 3.8) [40]. Предложена теоретическая модель для расчёта оптических свойств полученных одномерных ФК, согласно которой деструктивная интерференция в области ФЗЗ  $m$ -го порядка возникает, если выполняется следующее условие [40]:

$$m \frac{\delta}{D} = \frac{1}{2} + W, \quad (26)$$

где  $\delta$  – положение отражающего слоя в элементарной ячейке,  $D$  – период структуры,  $W$  – целое число. Таким образом, ФЗЗ с такими значениями  $m$  будут отсутствовать.

Контролируя положение отражающих слоёв в элементарной ячейке ФК (отношение  $\frac{\delta}{D}$ ), удаётся настраивать пропускание и отражение в пределах ФЗЗ высокого порядка. ФК из АОА с предложенной структурой перспективны для использования в качестве многополосных оптических фильтров и оптических штрих-кодов.

Экспериментальные образцы ФК с несколькими отражающими плоскостями в структурном периоде были синтезированы путём анодирования алюминия при прямоугольно-волновом профиле тока от времени. Для сокращения общей продолжительности процесса анодирования лишь тонкие слои с высокой пористостью, расположенные в заданных местах каждого периода структуры оксидной плёнки, получали при низкой плотности тока  $j_n = 0,38 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , а основная часть плёнки АОА была сформирована при  $j_v = 2,15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (рис. 3.8а).

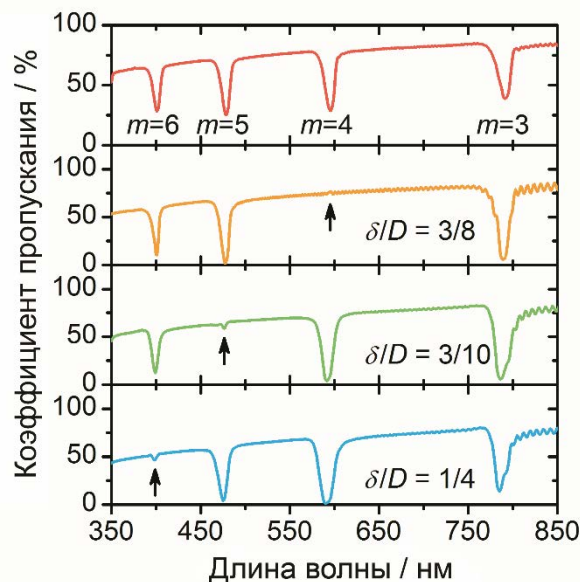


**Рис. 3.8.** Корреляция между параметрами анодирования и морфологией одномерного ФК из АОА с периодом структуры 810 нм и  $\delta/D = 0,25$ . (а) Зависимость плотности приложенного тока (верхний график) и зарегистрированного напряжения (нижний график) от плотности заряда в процессе формирования АОА с двумя отражающими слоями в структурном периоде ФК. (б) РЭМ-изображение поперечного скола ФК на основе АОА. (в) Модуляция плотности пор вдоль нормали к поверхности АОА. Пунктирными линиями указаны слои с большей плотностью пор.

Напряжение анодирования и ток в процессе формирования ФК изменяются периодически. После ступенчатого уменьшения плотности тока напряжение анодирования падает и вскоре стабилизируется на уровне  $7,1 \pm 0,2$  В. Напротив, увеличение плотности тока приводит к росту  $U$  и его стабилизации при  $17,9 \pm 0,3$  В. Напряжение анодирования остаётся практически одинаковым от цикла к циклу, свидетельствуя о том, что АОА формируется в кинетическом режиме, в котором электрохимические отклики не зависят от толщины пористой плёнки. Отношение напряжений анодирования в конце стадий высокой и низкой плотности тока значительно выше  $\sqrt{2}$  и составляет около 2,5, что обеспечивает условия для ветвления пор при снижении напряжения. Количественный анализ РЭМ-изображения поперечного сечения образца с периодом структуры 810 нм и  $\delta/D = 1/4$  (рис. 3.8б) выявил периодическую модуляцию плотности пор вдоль нормали к плёнке (рис. 3.8в). Отчётливо видны две области с большей плотностью пор, сформированные при низкой плотности тока в каждом структурном периоде плёнки АОА. Насколько нам известно, это первая демонстрация ФК из АОА с несколькими отражающими слоями в элементарной ячейке.

Чтобы доказать способность контролировать интенсивность выбранной ФЗЗ, не влияя на интенсивность ближайших порядков отражений, была приготовлена серия

плёнок АОА с периодом структуры  $D = 810$  нм. Для образцов с  $\delta/D$  равными  $3/8$ ,  $3/10$  и  $1/4$  соответственно, согласно уравнению (26), деструктивная интерференция отражённых волн должна наблюдаться на длинах волн, соответствующих положению 4-й, 5-й и 6-й ФЗЗ. Спектры пропускания этих образцов в сравнении со спектром образца с примитивной структурой и тем же  $D$  показаны на рис. 3.9.



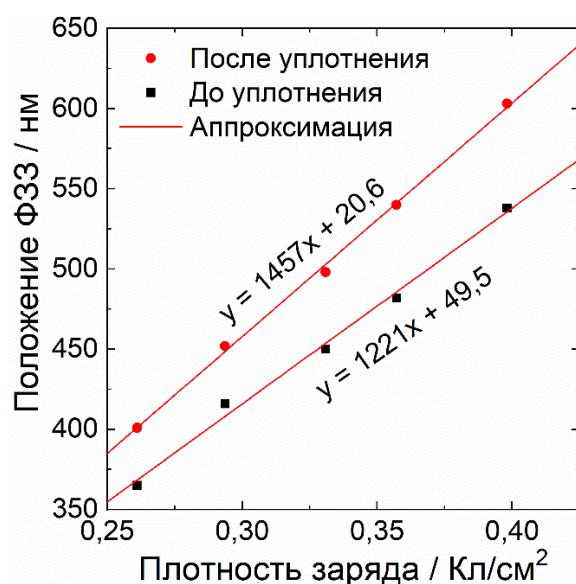
**Рис. 3.9.** Спектры пропускания одномерных фотонных кристаллов АОА с периодом структуры 810 нм, обладающих примитивной структурой (красный) и структурой с различным положением дополнительных отражающих слоёв  $\delta/D$ :  $3/8$  (оранжевый),  $3/10$  (зелёный),  $1/4$  (синий). Спектры зарегистрированы при нормальном падении света. Стрелками отмечены ФЗЗ, подавленные за счёт деструктивной интерференции.

Четыре хорошо разрешённых минимума пропускания при 401, 478, 595 и 792 нм, соответствуют ФЗЗ 6-го, 5-го, 4-го и 3-го порядков для образца с примитивной структурой. Нетрудно заметить, что 4-я, 5-я и 6-я ФЗЗ существенно подавлены для образцов с  $\delta/D$ , равным  $3/8$ ,  $3/10$  и  $1/4$ , как и следует из уравнения (26).

Таким образом, применение профиля анодирования с несколькими максимумами тока или напряжения в каждом периоде позволяет изменять распределение пористости в структурном периоде одномерных ФК из АОА и, как следствие, контролировать условия конструктивной/деструктивной интерференции отражённых или прошедших волн света. Предложенный подход позволяет контролировать интенсивность ФЗЗ высокого порядка.

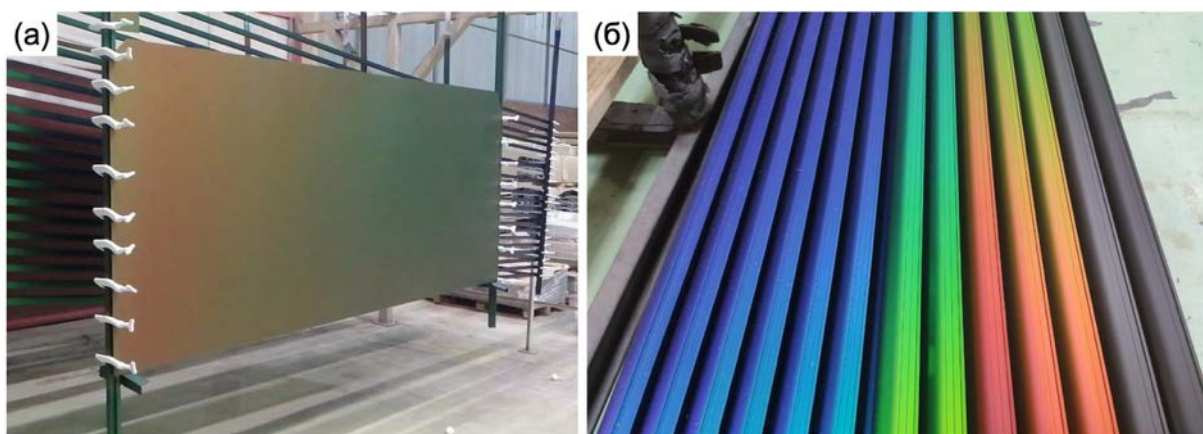
Для демонстрации применимости техники импульсного анодирования не только для высокочистого алюминия, но и алюминиевых сплавов были проведены эксперименты с АМг1. ФК на подложках из сплава АМг1 получали путём синусоидальной модуляции напряжения в диапазоне 8–17 В от плотности заряда  $q$ . В качестве электролита использовали смесь  $1,850 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,167 \text{ M Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , наиболее приближённую к составу электролита анодирования в промышленности. Положение

ФЗЗ у полученных покрытий на поверхности сплава АМг1 линейно возрастает с величиной заряда, протекающего за каждый цикл анодирования (рис. 3.10). Стоит отметить, что в рассматриваемом диапазоне длин волн положение ФЗЗ в зависимости от плотности заряда на период хорошо описывается прямой линией ( $R^2 > 0,999$ ) и для уплотнённых образцов, что позволяет проводить направленный синтез ФК с необходимым положением ФЗЗ, определяющим цвет покрытия. В процессе уплотнения АОА в деионизованной воде при температуре 95–98 °С происходит заполнение пор  $\text{AlOOH}$ , увеличение эффективного показателя преломления и, как следствие, красный сдвиг положения ФЗЗ. Согласно анализу спектров отражения, полученных при разных углах, эффективный показатель преломления увеличивается на 8–15%, в то время как периодичность структуры сохраняется.



**Рис. 3.10.** Положение ФЗЗ на спектрах зеркального отражения (угол падения света 8°) фотонных кристаллов на подложках из АМг1 в зависимости от плотности заряда, затраченной на один цикл анодирования. Приведены значения для образцов до (чёрные квадраты) и после (красные круги) стадии уплотнения.

Разработанная в лабораторных условиях методика получения одномерных ФК на поверхности высокочистого алюминия и алюминиевых сплавов была успешно адаптирована под заводские условия анодирования с целью создания изменяющих цвет декоративных покрытий. На рис. 3.11 приведены фотографии различных изделий из алюминиевых сплавов после формирования на их поверхности одномерных ФК с помощью анодирования при циклически изменяющихся условиях и последующей стадии уплотнения. Отчётливо видно изменение цвета в зависимости от угла наблюдения. Эффективность уплотнения плёнок АОА определяли путём измерения потери массы после травления в азотной кислоте и последующего выдерживания в смеси хромовой и фосфорной кислот согласно международному стандарту ISO 3210. Потеря массы составила менее  $15 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-2}$  при рекомендуемом пределе  $30 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-2}$ .



**Рис. 3.11.** Фотографии фотоннокристаллических декоративных покрытий, полученных в промышленных условиях на поверхности различных изделий: (а) лист из сплава АМГ1 с размером  $3 \times 1,2 \text{ м}^2$ ; (б) профили из алюминиевого сплава 6063 длиной 6 м.

Таким образом, предложенный подход создания декоративных покрытий дополняет достоинства традиционно получаемых плёнок АОА, такие как высокая твёрдость и коррозионная стойкость, возможностью получать неограниченное множество цветов, зависящих от условий анодирования.

## 4 Формирование анизотропных металлических наноструктур методом темплатного электроосаждения с использованием анодного оксида алюминия

Важное направление нанотехнологий связано с применением АОА в качестве темплата для формирования анизотропных наноструктур [R4]. В случае проводящих материалов, наиболее перспективным методом заполнения пор требуемым веществом является темплатное электроосаждение, позволяющее получать анизотропные наноструктуры, форма которых точно повторяет форму пустот в АОА. Актуальной материаловедческой задачей в этой области является поиск режимов электроосаждения, приводящих к однородному заполнению пор металлом [R8].

### 4.1 Темплатное электроосаждение одномерных наноструктур

В ходе выполнения работы были получены анизотропные наноструктуры из различных металлов (Fe [41–44], Co [45–49], Ni [49–56], Cu [57–60], Ni/Cu [61, 62], Rh [63], Ag [64, 65], In [66], Au [67–77], Au/Ni [78–83], Au/Cu [84]), полуметалла Bi [85, 86], а также гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [87]. Вопросы темплатного электроосаждения были рассмотрены как экспериментально, так и теоретически [88, 89]. Для электроосаждения металлов в темплат из АОА предварительно проводили отделение оксидной плёнки от алюминия, химическое растворение барьерного слоя и напыление токоусъёмника, материалом которого в большинстве экспериментов выступало Au (рис. 4.1). В случаях, когда требовалось минимизировать пористость темплата, барьерный слой удаляли ионным травлением [76].

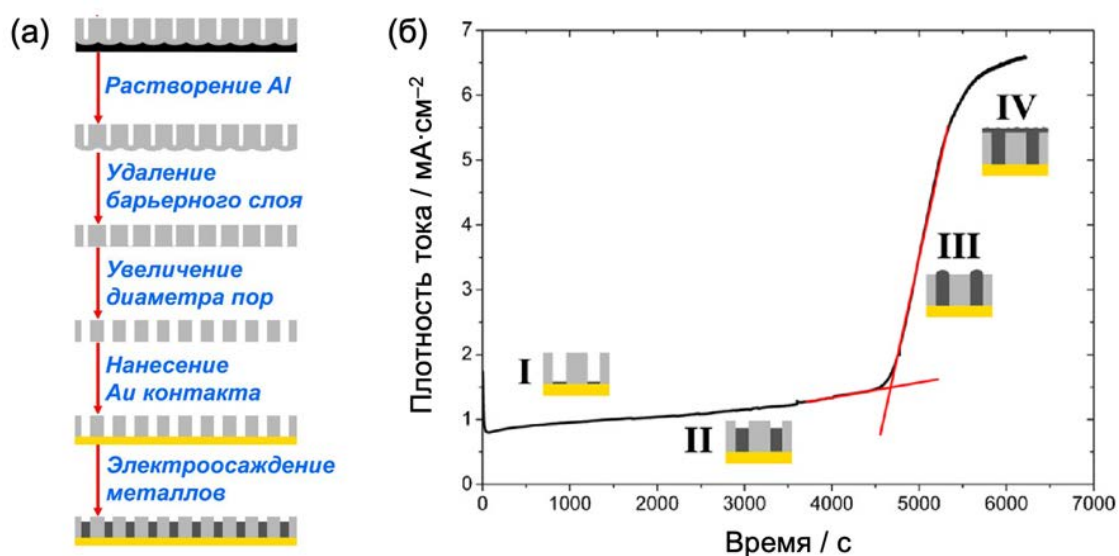


Рис. 4.1. Принципиальная схема получения металлических нанонитей методом темплатного электроосаждения с использованием пористых плёнок АОА (а). Типичный транзистент тока при потенциостатическом темплатном электроосаждении металлов в АОА (б).

#### 4.1.1 Влияние ветвлений пор на темплатное электроосаждение нанонитей

В процессе роста АОА при постоянном напряжении, соответствующем условиям самоупорядочения пористой структуры в используемом электролите, перестройка пористой структуры происходит за счёт образования ветвящихся и тупиковых пор. Слияние пор в процессе анодирования не происходит; все ветвления ориентированы в сторону роста пор. Поэтому геометрия темплата определяется тем, с какой стороны АОА нанесён токосъёмник. Если проводящий слой формируют на нижней стороне АОА (со стороны исходного барьерного слоя), то при электроосаждении рост металла возможен во всех порах. При нанесении токосъёмника на верхнюю сторону рост в тупиковых порах невозможен, и доля незаполненных пор возрастает с увеличением толщины АОА и зависит от условий анодирования. Так, для темплатов, полученных в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при  $U = 40$  В, при толщине 43 мкм незаполненными остаются около 8% пор, а при толщине 60 мкм – около 13%.

Теоретическое описание темплатного электроосаждения в каналах плёнки АОА с учётом ветвлений выполнено в рамках модели, предложенной Д. Бограчёвым и соавторами [R9, R10]. Данная модель позволяет свести случай электроосаждения в смешанном режиме к осаждению на предельном диффузионном токе за счёт введения зависящей от перенапряжения  $\eta$  эффективной «кинетической длины»  $\delta_k$ :

$$\delta_k = \frac{nFC_0D}{j_0} \exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right). \quad (27)$$

Расшифровка обозначений переменных приведена в разделе «Список сокращений и условных обозначений».

Можно показать, что режим смешанной кинетики эквивалентен режиму с диффузионными ограничениями, если считать, что все поры удлинены на  $\delta_k$ . Тогда скорость роста металла в прямой поре равна:

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{nFD}{d} \frac{C_\phi(t)}{L + \delta_k}, \quad (28)$$

где  $L$  – незаполненная металлом часть поры,  $C_\phi(t)$  – концентрация электроактивных частиц у устьев пор,  $d$  – плотность металла. Предполагается, что в каждый момент времени концентрация ионов металла у устьев всех пор одинакова (пространственно однородна), хотя может изменяться во времени.

Введём безразмерную (относительную) кинетическую длину  $K$ :

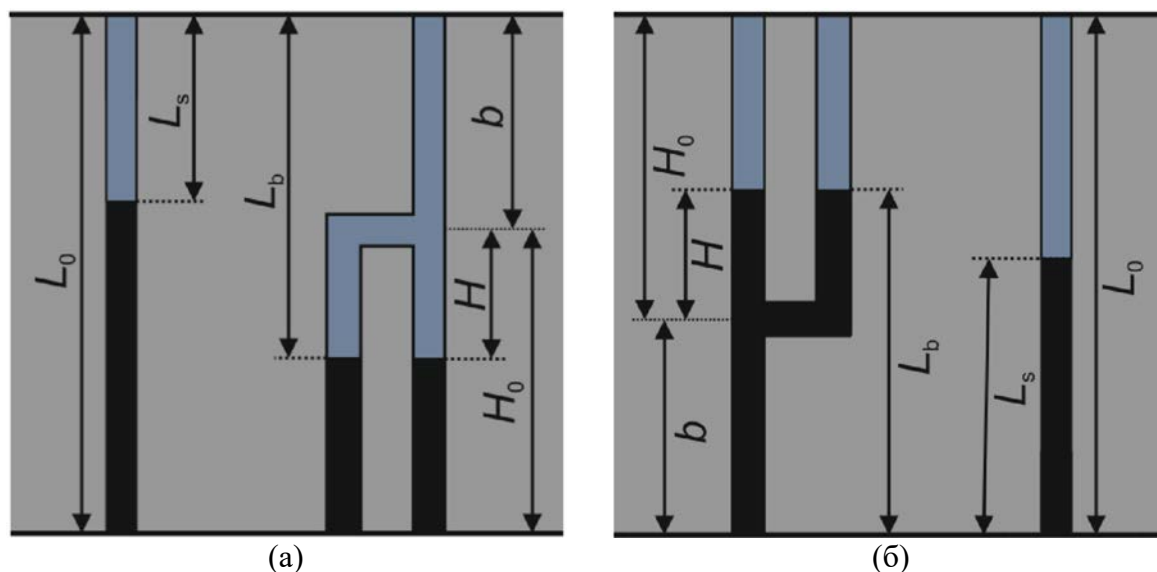
$$K = \frac{\delta_k}{L_0}, \quad (29)$$

где  $L_0$  – толщина темплата. При  $K = 0$  реализуется диффузионный режим осаждения, а при  $K \gg 1$  – кинетический.

Далее рассмотрены различные конфигурации пористого электрода, определяемые взаимной ориентацией ветвлений пор в структуре АОА относительно направления роста осаждаемого вещества.

1) *Рабочий электрод напылён на нижнюю сторону АОА*

Если токосъёмник был напылён на нижнюю часть пористого темплата АОА, ветвления пор оказываются ориентированы вниз (рис. 4.2а). В такой геометрии нанонити в ветвящихся каналах растут медленнее, чем в прямых, вследствие бóльших диффузионных ограничений, но при росте снизу вверх могут срастаться. При дальнейшем рассмотрении мы ограничились лишь порами без или с одним двоением. Формирование каналов с большим количеством двоений, во-первых, происходит с меньшей вероятностью, а во-вторых, из-за более медленной скорости роста металла в них такие нанонити сложно наблюдать на поперечном срезе нанокompозита на фоне более длинных наноструктур, сформированных в каналах АОА с меньшим количеством двоений.



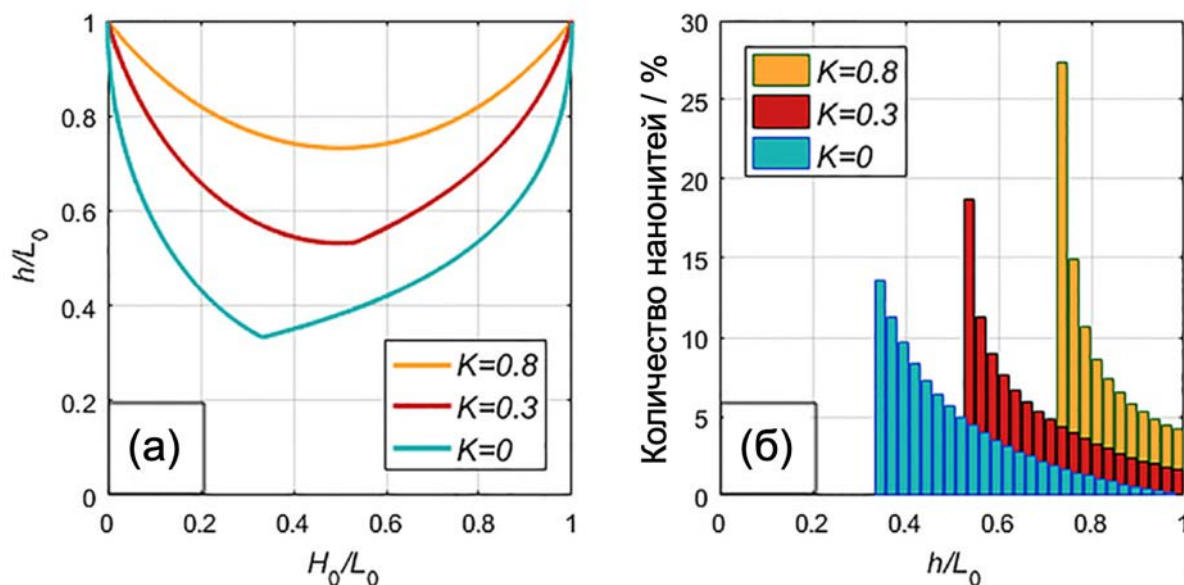
**Рис. 4.2.** Две возможные ориентации пористого АОА при темплатном электроосаждении: (а) ветвления пор направлены вниз, (б) ветвления пор направлены вверх. Обозначения:  $L_0$  – толщина темплата,  $H_0$  – положение точки двоения от поверхности АОА, на которой располагался барьерный слой,  $H$  – расстояние от места двоения поры до фронта роста металла.

Из-за разницы в скоростях роста первыми поверхности достигают нанонити, формирующиеся в каналах без ветвлений. Целесообразно этот момент считать за окончание процесса темплатного электроосаждения, так как в дальнейшем вышедший металл начинает экранировать рост металла в соседних порах и/или, разрастаясь по поверхности, и вовсе блокировать доступ электролита к ним. Высота металла в

ветвящихся порах  $h$  в момент достижения поверхности темплата нанонитями в прямых порах зависит от высоты  $H_0$ , на которой расположено ветвление. Показано, что зависимость  $h(H_0)$  описывается следующей кусочно-заданной функцией:

$$\begin{aligned} \text{если } \frac{H_0}{L_0} \leq \frac{1+2K}{3}, \quad \frac{h}{L_0} &= (1+K) - \sqrt{1+K^2 - \left(1 - \frac{H_0}{L_0}\right)^2 - \left(\frac{H_0}{L_0}\right)^2}; \\ \text{если } \frac{H_0}{L_0} > \frac{1+2K}{3}, \quad \frac{h}{L_0} &= \left(2 - \frac{H_0}{L_0} + K\right) - \sqrt{\left(2 - \frac{H_0}{L_0} + K\right)^2 - (1+2K)}. \end{aligned} \quad (30)$$

В модели было сделано предположение, что высоты расположения ветвлений в различных порах равномерно распределены по всей толщине темплата. В связи с тем, что зависимость  $h(H_0)$  имеет минимум (рис. 4.3а), на распределении нанонитей в ветвящихся порах по высотам наблюдается выраженный максимум (рис. 4.3б).



**Рис. 4.3.** (а) Зависимость длины нанонитей в ветвящихся порах от высоты расположения двоения в момент достижения металлом внешней поверхности темплата в прямых порах. Обе шкалы нормированы на толщину темплата. (б) Распределение нанонитей в ветвящихся порах по длине. Представлены результаты на момент достижения нанонитей в прямых порах верхней поверхности темплата. Расчёты выполнены для различных значений параметра  $K$ .

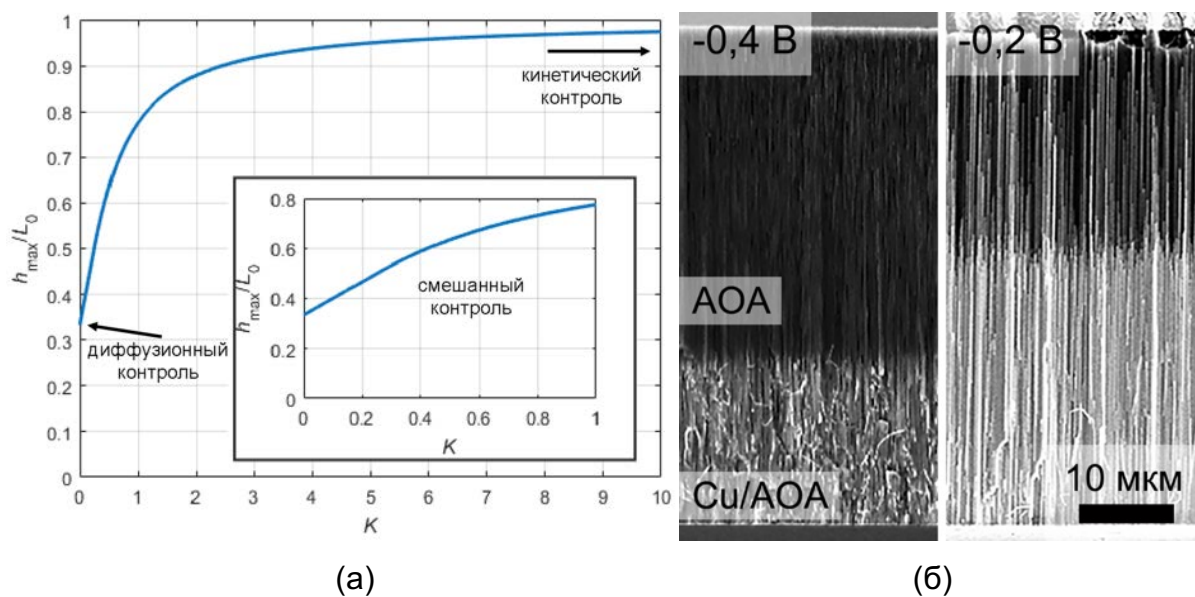
Введём обозначение  $h_{max}$  для высоты нанонитей, соответствующей максимуму распределения. Показано, что  $h_{max}$  определяется выражением:

$$\text{если } K \leq 0,25, \text{ то } \frac{h_{max}}{L_0} = \frac{1+2K}{3}; \quad (31)$$

$$\text{если } K > 0,25, \text{ то } \frac{h_{max}}{L_0} = (1+K) - \sqrt{0,5 + K^2}.$$

Графическая иллюстрация зависимости (31) приведена на рис. 4.4а. Если скорость осаждения лимитируется лишь кинетикой переноса заряда, металл в ветвящихся порах

осаждается с той же скоростью, что и в прямых. Во всех других случаях, в которых диффузионной составляющей тока нельзя пренебречь, на сколе нанокompозита металл/АОА заметны два фронта роста. Более высокие нанонити формируются в прямых каналах и образуют фронт роста металла, который первым достигает внешней поверхности АОА. При потенциостатическом осаждении в этот момент на зависимости  $j(t)$  наблюдается резкое увеличение тока (рис. 4.1б), являющееся сигналом к необходимости завершения темплатного электроосаждения. Нанонити в ветвящихся порах формируются медленнее и образуют второй фронт. При осаждении на предельном диффузионном токе отношение высот двух фронтов роста металла составляет 3. Данные растровой электронной микроскопии со сколов нанокompозитов Cu/АОА, рост металла в которых остановлен после выхода меди на поверхность темплата, подтверждают расчёты (рис. 4.4б). В диффузионном режиме осаждения (при потенциале  $-0,4$  В) длина нанонитей, образующих второй фронт не превышает  $1/3$  толщины АОА. В смешанном режиме при потенциале осаждения  $-0,2$  В большее количество нанонитей достигает поверхности темплата, из-за чего второй фронт роста металла становится менее выражен, а длина нанонитей в нём составляет больше половины толщины АОА.

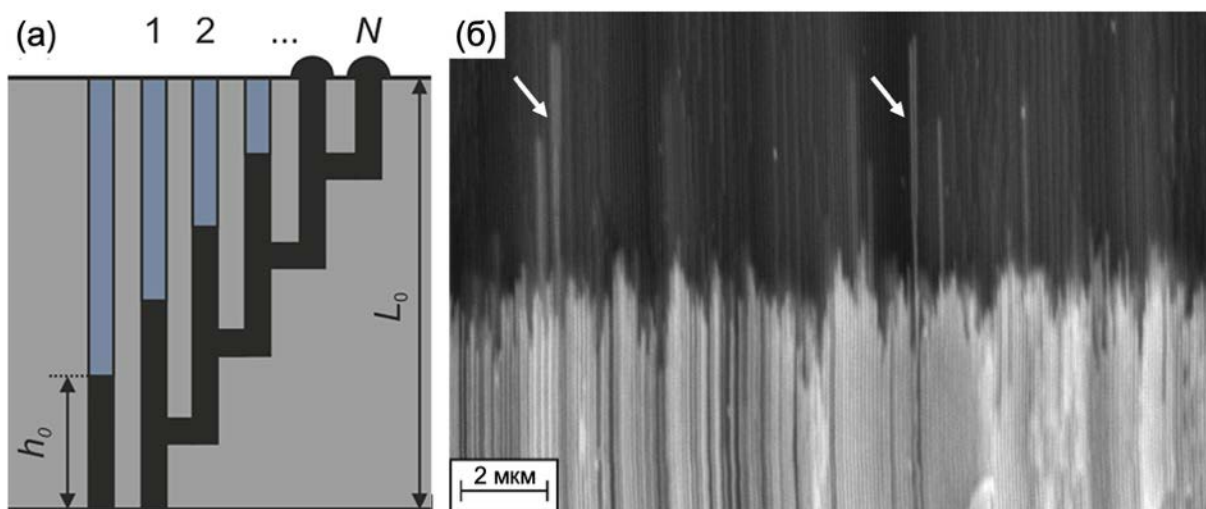


**Рис. 4.4.** Влияние величины относительной кинетической длины  $K$  на длину нанонитей, сформированных в ветвящихся порах, в момент достижения металлом в прямых порах верхней поверхности темплата (а). РЭМ-изображения сколов нанокompозитов Cu/АОА, полученных электроосаждением меди при потенциалах  $-0,4$  В (слева) и  $-0,2$  В (справа) из электролита, содержащего  $0,1$  М  $\text{CuSO}_4$  и  $0,1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 1,08$ ), в темплату толщиной  $60$  мкм (б).

## 2) Рабочий электрод напылён на верхнюю сторону АОА

При напылении токосъёмника на верхнюю сторону АОА ветвления пор оказываются ориентированы вверх (рис. 4.5а). В такой конфигурации в смешанном

режиме электроосаждения металл в ветвящихся порах растёт быстрее, чем в прямых. При этом возможно образование пор с несколькими ветвлениями ( $N$ ). РЭМ-изображение скола нанокompозита Pt/AOA (рис. 4.5) демонстрирует, что ветвящиеся нанонити (указаны стрелками) действительно опережают основной фронт роста [R11].



**Рис. 4.5.** (а) Схема поперечного сечения нанокompозита с токосъёмником на верхней стороне АОА в момент достижения металлом поверхности темплата. Ветвления пор ориентированы вдоль направления роста нанонитей.  $N$  – количество пор в одной ветвящейся поре,  $h_0$  – конечная длина нанонити в прямой поре. (б) РЭМ-изображение скола нанокompозита Pt/AOA; стрелками отмечены нанонити в ветвящихся порах.

Выражение для высоты нанонитей  $h_0$  в прямых порах в момент выхода металла на поверхность темплата из ветвящихся пор задаётся следующей формулой:

$$\frac{4}{3\sqrt{N}} = 2 \frac{h_0}{L_0} - \left(\frac{h_0}{L_0}\right)^2. \quad (32)$$

В одном из предельных случаев (если  $\sqrt{N} \gg 1$  и, как следствие,  $h_0 \ll L_0$ ) выражение (32) упрощается:

$$\frac{h_0}{L_0} = \frac{2}{3\sqrt{N}} \quad (33)$$

Стоит отметить, что в стационарном режиме роста АОА при постоянном напряжении, двоения пор сопровождаются одновременной остановкой роста соседних каналов. Поэтому при напылении токосъёмника на верхнюю сторону АОА зарождение и рост металла возможны лишь в части пор, достигающих нижней стороны АОА (рис. 4.5). Напротив, при напылении токосъёмника на нижнюю сторону АОА металл может зарождаться во всех порах, так как они все соединены с противоположной стороной темплата (рис. 4.2). Важно подчеркнуть, что двоения или заблокированные поры можно создавать целенаправленно, понижая или повышая напряжение анодирования в процессе формирования АОА более чем в  $\sqrt{2}$  раз. В настоящей работе для получения функциональных нанокompозитов были использованы оба подхода:

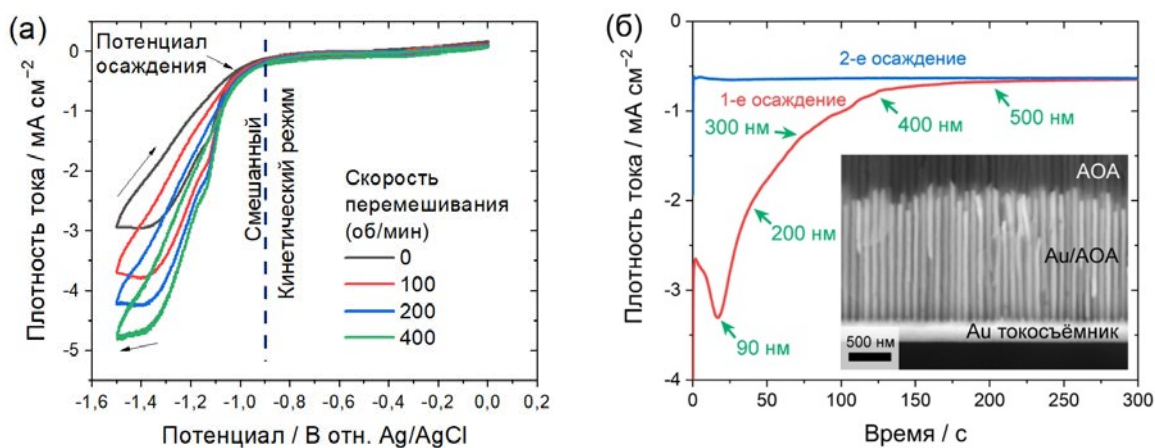
- 1) понижение напряжения анодирования применяли для синтеза темплатов с мелкопористым слоем в случае дальнейшего формирования анизотропных наноструктур  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [87] методом фильтрации коллоидного раствора через АОА;
- 2) повышение напряжения анодирования использовали для направленного снижения количества доступных для электроосаждения пор, тем самым контролируя объёмную долю металла в нанокompозитах Au/АОА, проявляющих свойства гиперболических метаматериалов [68].

#### 4.1.2 Эволюция морфологии и микроструктуры

На примере темплатного электроосаждения Au в матрицы АОА, полученные анодированием алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В, была продемонстрирована эволюция микроструктуры металла по мере увеличения длины нанонитей. В качестве электролита золочения применяли слабокислый (pH = 6) коммерчески доступный раствор с концентрацией 0,05 М цианида золота  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  в цитратном буфере.

Согласно данным ЦВА (рис. 4.6а), при потенциалах рабочего электрода положительнее  $-0,9$  В конвекция не оказывает влияния на величину регистрируемого тока, что говорит о преимущественно кинетическом контроле процесса электроосаждения в этих условиях. В более отрицательной области потенциалов ток быстро возрастает с увеличением как перенапряжения, так и интенсивности принудительной конвекции. Плато при  $E < -1,3$  В не может быть связано с предельным диффузионным режимом осаждения, так как регистрируемый ток существенно превышает расчётную величину предельного диффузионного тока осаждения Au из используемого электролита. Вероятной причиной является частичное блокирование пор и/или внешней поверхности темплата пузырьками водорода, образующимися в побочной реакции восстановления  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В области  $E \approx -1,15$  В наблюдается перегиб кривой  $j(E)$ , согласующийся с достижением предельного диффузионного тока осаждения золота. В пользу этого свидетельствуют зависимость тока от скорости перемешивания и близость рассчитанного значения предельного тока ( $1,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) наблюдаемому при коэффициенте диффузии  $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Плато выражено слабо из-за параллельного протекания реакции выделения водорода. Отметим, что уже при  $E = -1$  В выход по току для осаждения Au составляет  $(49,3 \pm 0,5)\%$ .

Для последующих экспериментов выбран потенциал осаждения  $-1$  В. В этих условиях восстановление Au протекает с достаточно высокой скоростью преимущественно за счёт прямого переноса электрона на анион  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .

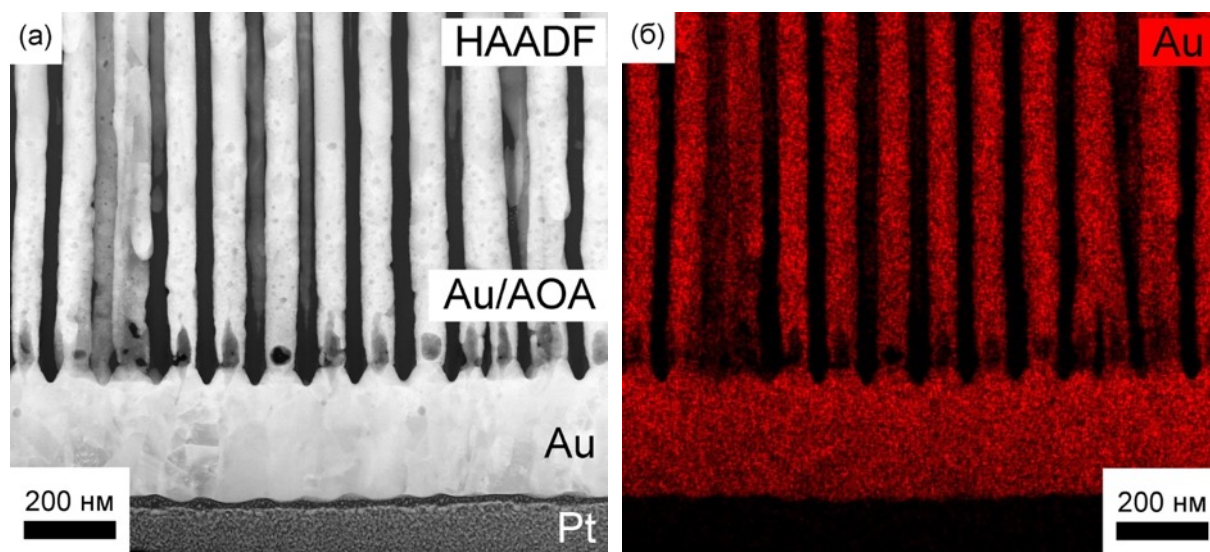


**Рис. 4.6.** (а) ЦВА, зарегистрированные на электроде с толщиной АОА 50 мкм и пористостью 20% в электролите золочения с концентрацией  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  0,05 моль·л<sup>-1</sup>. Скорость развёртки потенциала 20 мВ·с<sup>-1</sup>. Представлены данные с третьего цикла вольтамперограмм, полученных при различных скоростях перемешивания электролита в диапазоне от 0 до 400 об·мин<sup>-1</sup> (см. легенду). (б) Транзиенты тока, зарегистрированные при потенциостатическом ( $E = -1$  В) электроосаждении золота в один и тот же темплат АОА толщиной 35 мкм (пористость 40%). Скорость перемешивания электролита составляла 300 об·мин<sup>-1</sup>. Второе осаждение начинали после пятиминутной выдержки при разомкнутой цепи. Указаны расчётные длины нанонитей на разных стадиях осаждения; на врезке – РЭМ-изображение скола нанокompозита Au/АОА.

Хроноамперограмма потенциостатического темплатного электроосаждения Au в каналы АОА представлена на рис. 4.6б. После начального падения тока (первые секунды) наблюдается его рост и локальный максимум при  $t \approx 20$  с. Далее плотность тока уменьшается и выходит на стационарный уровень после  $t \approx 200$  с (красная кривая на рис. 4.6б). Если процесс прервать на 5 мин и затем возобновить при тех же параметрах, ток быстро достигает значения, близкого к стационарному (синяя кривая на рис. 4.6б), соответствующего стационарному току осаждения в первом эксперименте.

Начальное резкое снижение тока можно связать с обеднением приэлектродной области, в то время как природа максимума тока менее очевидна. Он обнаруживает сходство с нуклеационным максимумом тока при электроосаждении на гладкий электрод. Согласно уравнению Коттрелла [R12], диффузионные зоны внутри поры диаметром 70 нм перекрываются через  $\sim 1$  мкс после начала осаждения, а диффузионные зоны соседних пор при их длине 35 мкм – через  $\sim 1$  с. Таким образом, модель Шарифкера-Хиллса [R13] не может объяснить появление максимума тока при  $t \sim 20$  с, а также она не описывает случай 1D диффузии, который преимущественно реализуется в порах АОА при не очень малых временах осаждения. Возможной причиной медленной нуклеации может быть медленная кинетика, однако с учётом данных ЦВА (рис. 4.6а) данная гипотеза также не выглядит применимой к используемым условиям осаждения металла.

Для корректной интерпретации хроноамперограмм важно иметь информацию о морфологии токосъёмника вблизи устьев пор. На рис. 4.7 представлено ПЭМ-изображение тонкой ламели, вырезанной с помощью фокусированного ионного пучка из нанокompозита Au/AOA.

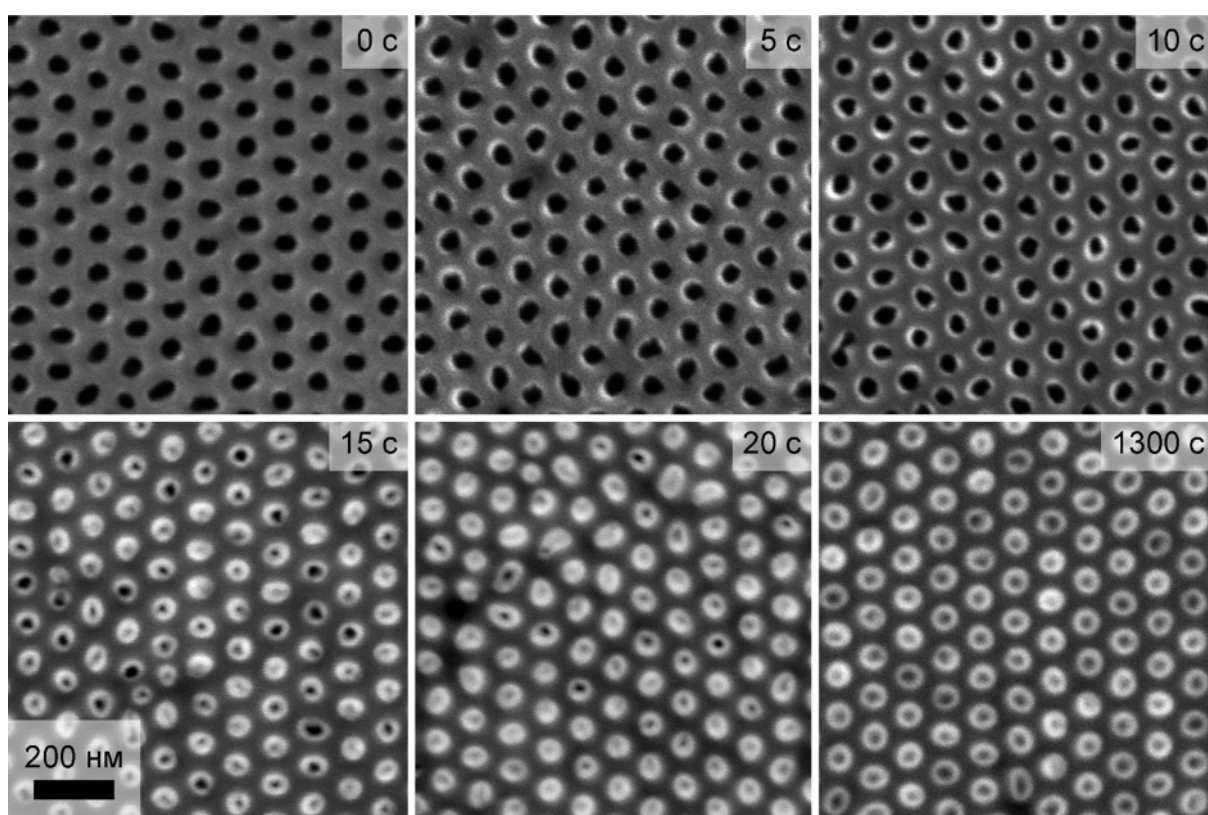


**Рис. 4.7.** Данные просвечивающей электронной микроскопии (а) и элементного картирования (б) с ламели, вырезанной из нанокompозита Au/AOA с помощью фокусированного ионного пучка.

На микрофотографии (рис. 4.7а) в структуре нанонитей можно заметить поры с формой, близкой к сферической. Они образуются в связи с интенсивным выделением газообразного водорода в процессе электроосаждения металла. Также стоит обратить внимание на то, что сначала металл растёт в виде нанотрубок, внутренняя полость которых смыкается лишь через  $\sim 100$  нм. Отметим, что величины заряда осаждения в области максимума тока на транзiente соответствуют характерным длинам участков нанонитей с пустотами.

Начало роста металла в форме нанотрубок является результатом частичного запыления материала токосъёмника на стенки пор при его нанесении методом магнетронного распыления. Напылённый слой обладает мелкокристаллической структурой, а зародышеобразование и рост золота на нём приводит к преимущественному осаждению металла вдоль стенок пор, вызывая увеличение площади поверхности электрода и тока осаждения. В диффузионном или смешанном режиме верхние части стенок нанотрубок утолщаются быстрее вследствие лучшей доступности для реагента  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  по сравнению с нижней частью пор. Соответственно, внутренний диаметр трубки в верхней части постепенно уменьшается, что в свою очередь приводит к снижению тока. В определённый момент стенки нанотрубок смыкаются, и реальная площадь осаждаемого металла достигает стационарного

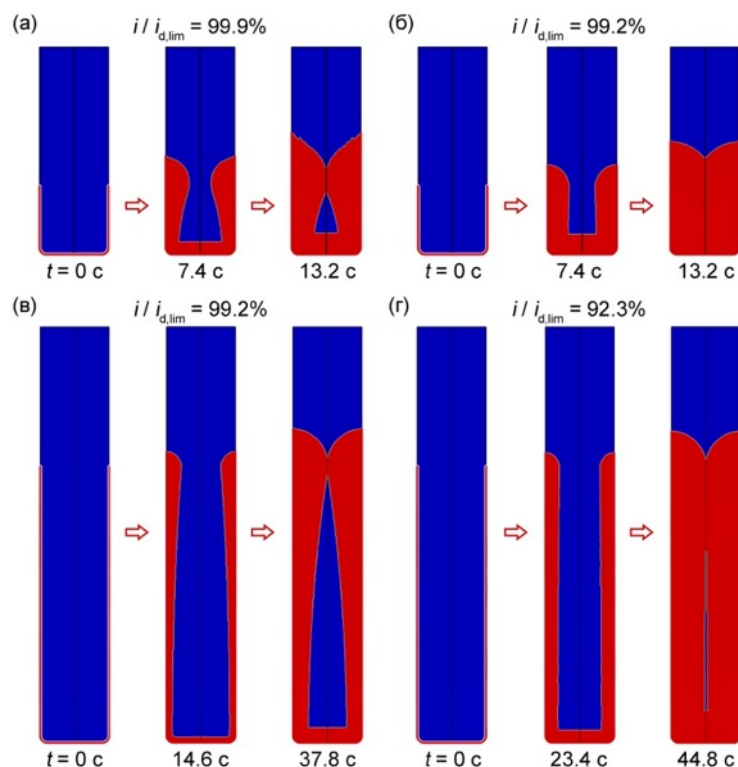
значения, определяемого площадью торцов растущих наноструктур. Второе осаждение после прерывания процесса начинается уже на сформированной поверхности металла, которая не меняется во времени и поэтому плотность тока с первых минут осаждения близка к стационарному значению (см. синюю кривую на рис. 4.6б). Отметим, что по данным РЭМ с нижней поверхности нанокомпозитов, полученных осаждением золота в течение различных промежутков времени (рис. 4.8), отчётливо видно, что металл растёт практически во всех порах одновременно. Количество неактивных пор составляет менее 1%, а, следовательно, рост тока осаждения в начале осаждения не может объясняться прогрессирующей активацией пор. Толщина стенок нанотрубок постепенно увеличивается, достигая максимального значения примерно к 20 с (соответствует положению максимума тока) и существенно не изменяется вплоть до 1300 с.



**Рис. 4.8.** Морфология поверхности образцов Au/AOA, полученных путём темплатного электроосаждения металла в течение различного времени и последующего стравливания слоя токосъёмника в аргоновой плазме. Представлены данные растровой электронной микроскопии.

Для того чтобы понять, какие диффузионные ограничения у основания пор необходимы для постепенной трансформации нанотрубки в нанонить при росте металла, было проведено численное моделирование в программе COMSOL Multiphysics. Результаты показывают, что если глубина запыления металла на стенки пор равна диаметру пор, то формирование нанотрубок возможно исключительно при осаждении в диффузионном режиме (рис. 4.9а). Пустот в нижней части наноструктур не образуется,

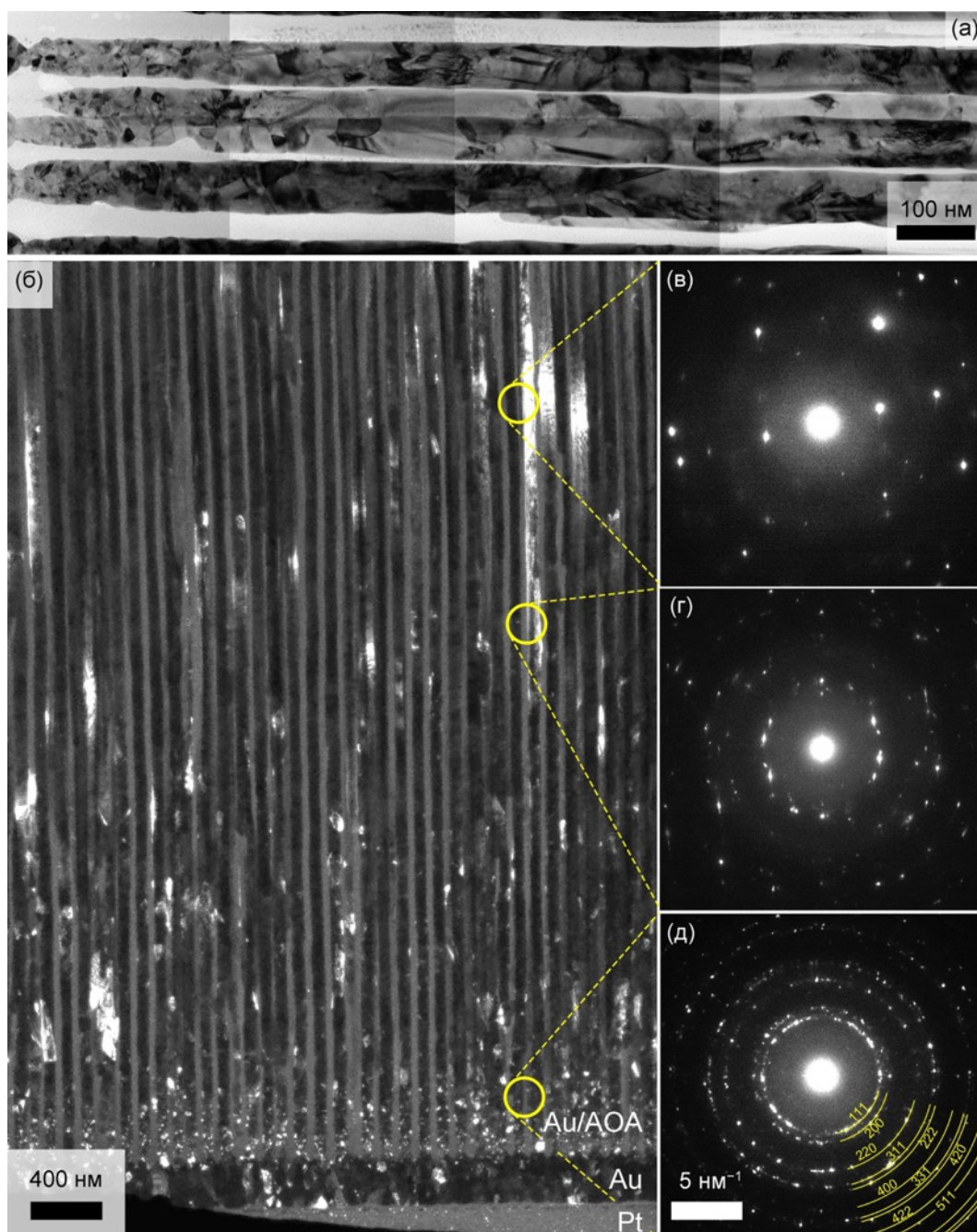
если ток меньше 99% от величины предельного диффузионного тока (рис. 4.9б). Морфология, близкая к экспериментально наблюдаемой, может формироваться в случае глубины запылнения металла выше нескольких диаметров пор (рис. 4.9в).



**Рис. 4.9.** Результаты численного моделирования эволюции морфологии металла на начальной стадии темплатного электроосаждения. Рассматриваются варианты глубины запылнения материала токосъёмника в поры, равной одному диаметру пор (а, б) и четырём диаметрам пор (в, г). Отношение тока осаждения к предельному диффузионному току приведено в процентах около каждой панели.

Отметим, что при глубине запылнения металла на стенки пор, равной  $4D_p$ , ток осаждения должен составлять не менее 90% от предельного диффузионного тока (рис. 4.9в, г). В эксперименте ток осаждения оказывался лишь около 12% от предельного диффузионного тока. Кроме того, модель предсказывает монотонное снижение тока, в то время как в эксперименте наблюдается зависимость с максимумом. Таким образом, модель демонстрирует принципиальную возможность перехода от нанотрубок к нанонитям, но количественного согласия параметров осаждения не наблюдается.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции свидетельствуют, что по мере роста нанонитей изменяется не только их морфология, но и микроструктура металла (рис. 4.10). У основания нанонитей электроосаждённый металл наследует микроструктуру напылённого на поверхность АОА материала токосъёмника и формируется в виде полностью разориентированных мелких зёрен нанометрового размера (рис. 4.10б,д).



**Рис. 4.10.** Анализ тонкой ламели из нанокompозита Au/AOA методами просвечивающей электронной микроскопии (а,б) и электронной дифракции (в-д) с выбранных участков диаметром 180 нм (обозначены окружностями на панели (б)). На панелях (а) и (б) представлены светлопольное и темнопольное ПЭМ-изображения соответственно.

С ростом длины нанонитей происходит «отбор» направлений роста, сопровождающийся укрупнением зёрен Au. На расстоянии несколько микрометров от нижней части темплата размер монокристаллических зёрен, образующих нанонить, оказывается больше диаметра области регистрации электронной дифракции (180 нм), о чём свидетельствует точечный вид дифрактограммы (рис. 4.10в). Наиболее значимое изменение микроструктуры нанонитей происходит в первые ~500 нм, что, по-видимому, приводит к уменьшению площади поверхности торцов наноструктур. Наблюдаемая

эволюция микроструктуры объясняет длительный спад тока на начальном этапе электроосаждения.

Отметим, что в случае использования условий электроосаждения, приводящих к образованию крупнокристаллического осадка, аналогичную картину (формирование нанотрубок у основания и постепенное увеличение размеров зёрен с ростом длины нанонитей) экспериментально наблюдали и для других металлов, например, в случае Ni наноструктур. Однако в условиях формирования нанокристаллического осадка (в частности, при электроосаждении Pt [R11], Rh [63], Pd из хлоридных электролитов) микроструктура нанонитей оставалась постоянной с увеличением их длины.

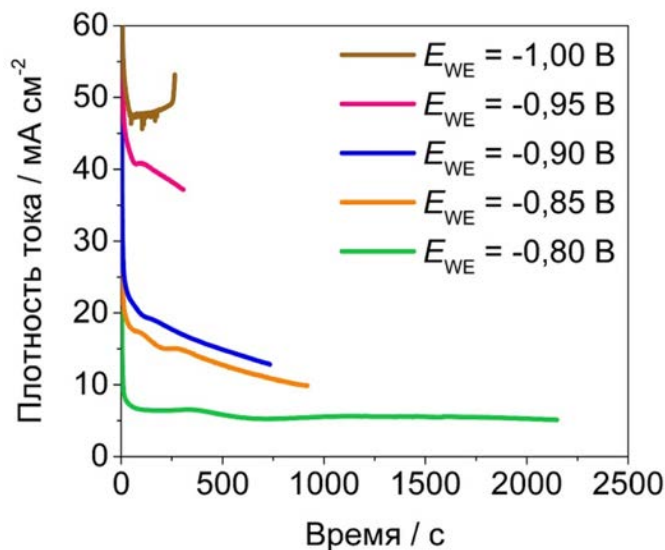
#### **4.1.3 Управление текстурой металла при темплатном электроосаждении**

Темплатное электроосаждение массивов анизотропных наноструктур из различных металлов проводили в потенциостатическом режиме, используя потенциал осаждения в качестве инструмента, управляющего микроструктурой и текстурой металла. Потенциалы осаждения указаны относительно насыщенного (KCl) Ag/AgCl электрода сравнения.

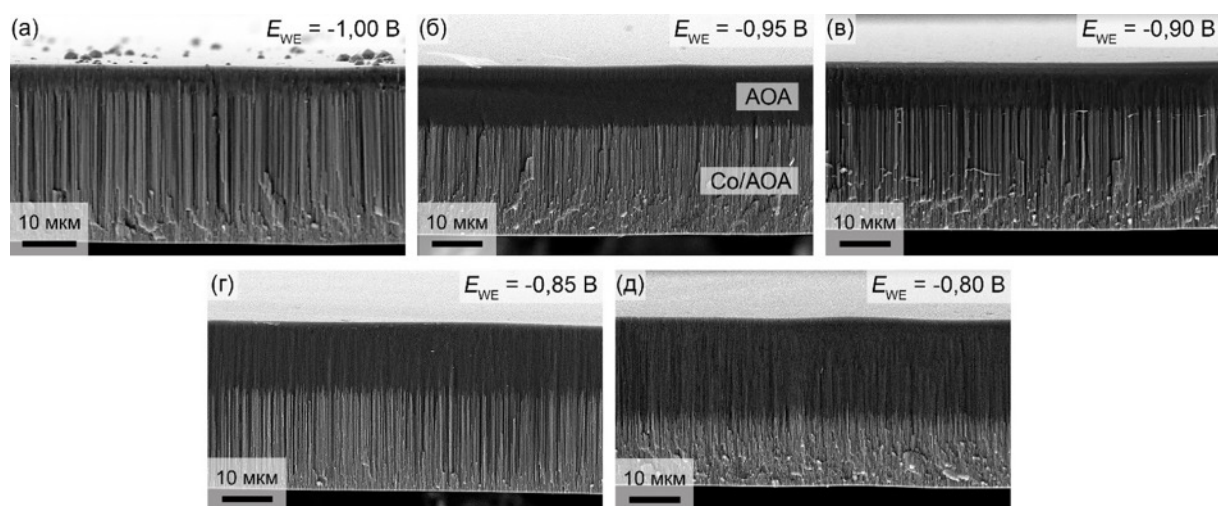
Хроноамперограммы потенциостатического осаждения Co в пористый АОА при разных потенциалах рабочего электрода показаны на рис. 4.11. При наиболее отрицательном потенциале осаждения ( $-1,0$  В) ток со временем увеличивается по мере уменьшения длины незаполненной части каналов в АОА, что говорит о существовании диффузионных ограничений. Напротив, если перенапряжение низкое ( $E_{WE} = -0,8$  В), то ток постоянен, что указывает на кинетический контроль процесса электроосаждения. В промежуточной области значений потенциалов рабочего электрода реализуется область смешанной кинетики.

Влияние перенапряжения на равномерность длины получаемых нанонитей исследовано методом РЭМ на поперечных сколах нанокompозитов Co/АОА (рис. 4.12). На всех микрофотографиях виден фронт роста нанонитей по границе между более светлой (заполненной металлом) и тёмной (пустой) частями темплата. При низком перенапряжении вследствие продолжительного зародышеобразования нанонити начинают расти не одновременно, что приводит к значимой дисперсии их длины. С увеличением перенапряжения разброс длины нанонитей уменьшается, вероятно, благодаря переходу к мгновенному зародышеобразованию на начальной стадии роста осадка. Отметим, что несмотря на равный заряд, затраченный на формирование нанонитей в каждом образце ( $12,5$  Кл·см<sup>-2</sup>), при увеличении перенапряжения средняя длина нанонитей, рассчитанная по РЭМ-изображениям сколов нанокompозитов, росла. Это свидетельствует об уменьшении доли заполненных пор, что в свою очередь вызвано

возрастанием интенсивности выделения водорода при сдвиге потенциала в более отрицательную область. Параметры режима электроосаждения и характеристики формирующихся нанонитей Co обобщены в табл. 4.1.



**Рис. 4.11.** Временные зависимости плотности тока при темплатном электроосаждении кобальта в порах АОА, зарегистрированные при различных перенапряжениях с использованием  $iR$ -компенсации. Величина скомпенсированного сопротивления 60 Ом. Плотность прошедшего заряда  $12,5 \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}$ .



**Рис. 4.12.** Поперечные срезы наноконструкций Co/АОА. Представлены РЭМ-изображения для образцов, полученных при различных потенциалах рабочего электрода. Плотность заряда, затраченного на электроосаждение, равнялась  $12,5 \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}$ .

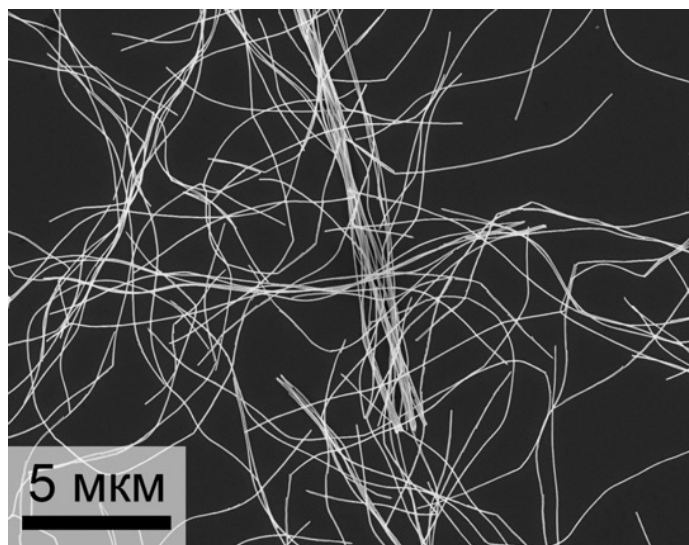
**Таблица 4.1.** Влияние потенциала электроосаждения на рост нанонитей Co в матрице АОА, полученной в  $0,3 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 40 В.

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

Качественно сходное поведение наблюдалось и при темплатном электроосаждении Au. При малых перенапряжениях ( $E_{WE} = -0,7 - -0,8 \text{ В}$ ) длины золотых нанонитей имели значительную дисперсию; с увеличением перенапряжения нанонити

становились всё более однородными по длине. При ещё более высоком перенапряжении ( $E_{WE} = -1,1$  В), увеличение средней длины нанонитей при фиксированном заряде осаждения указывало на неполное заполнение пор металлом. Оптимальным потенциалом осаждения Au был выбран  $-1,0$  В [75].

В качестве примера типичной морфологии нанонитей после их извлечения из темплата и нанесения на подложку на рис. 4.13 приведено РЭМ-изображение Co наноструктур. Для растворения темплата АОА использовали водный раствор NaOH с добавкой поливинилпирролидона в количестве  $4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , предотвращающей агрегацию металлических наноструктур.



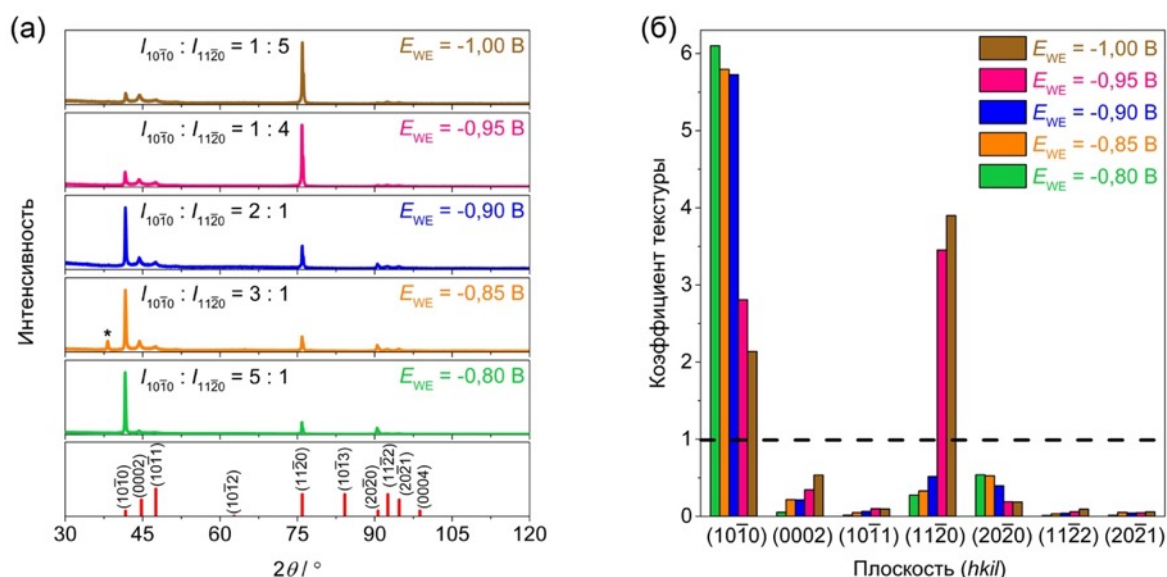
**Рис. 4.13.** Нанонити кобальта после их извлечения из темплата и нанесения на кремниевую подложку. Селективное растворение АОА было выполнено в водном растворе NaOH с добавлением  $4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  поливинилпирролидона.

Важной особенностью изучаемых объектов – массивов нанонитей в АОА – является то, что, находясь в матрице, все нити ориентированы параллельно нормали к поверхности образца. Это позволяет из данных рентгеновской дифракции в случае наблюдения текстуры судить о преимущественном направлении роста нанонитей. Для этой цели в данной работе рентгенограммы регистрировали с нижней стороны нанокомпозитов (ближней к токосъёмнику) после селективного травливания в Ar плазме Au токосъёмника. Съёмка рентгенограмм с верхней стороны нанокомпозитов менее предпочтительна по нескольким причинам: 1) при неполном заполнении пор в АОА металлом сигнал от нанонитей ослаблен поглощением падающего излучения верхней пустой частью темплата; 2) содержание металла в верхней части темплата существенно ниже, чем в нижней; 3) на верхней поверхности темплата может находиться металл в объёмном виде из-за достижения единичными нанонитями поверхности АОА гораздо раньше, чем основной фронт достигнет её. Рентгенограммы нанокомпозитов, содержащих Co нанонити, представлены на рис. 4.14а. При использованных потенциалах осаждения от  $-0,8$  до  $-1,0$  В кобальт кристаллизуется в пространственной группе  $R\bar{6}_3/mmc$  (ICDD PDF2, [5-727]). Высокие интенсивности отражений  $\text{Co}(10\bar{1}0)_{hcp}$  при

$2\theta = 41,6^\circ$  и  $\text{Co}(11\bar{2}0)_{hcp}$  при  $75,9^\circ$ , их малая ширина, а также низкая интенсивность рефлекса  $\text{Co}(10\bar{1}1)_{hcp}$ , который для нетекстурированного порошка  $\text{Co}$  обладает наибольшей интенсивностью, являются явными признаками наличия текстуры. Отметим, что преимущественное направление роста нанонитей плавно изменяется с  $[10\bar{1}0]$  на  $[11\bar{2}0]$  при увеличении перенапряжения (см. на рис. 4.14а соотношение интенсивностей наиболее ярких отражений). Количественный анализ текстуры  $\text{Co}$  нанонитей был выполнен с помощью расчёта и сопоставления коэффициентов текстуры по формуле Харриса [R14]:

$$F_{hkil} = \frac{N \times I(hkil) / I_0(hkil)}{\sum_{hkil} (I(hkil) / I_0(hkil))} \quad (34)$$

$N$  – количество рефлексов, по которому производится расчёт текстурных коэффициентов,  $I(hkil)$  и  $I_0(hkil)$  – интенсивность отражений  $(hkil)$  в нанокompозите  $\text{Co}/\text{AOA}$  и в нетекстурированном порошке кобальта соответственно.

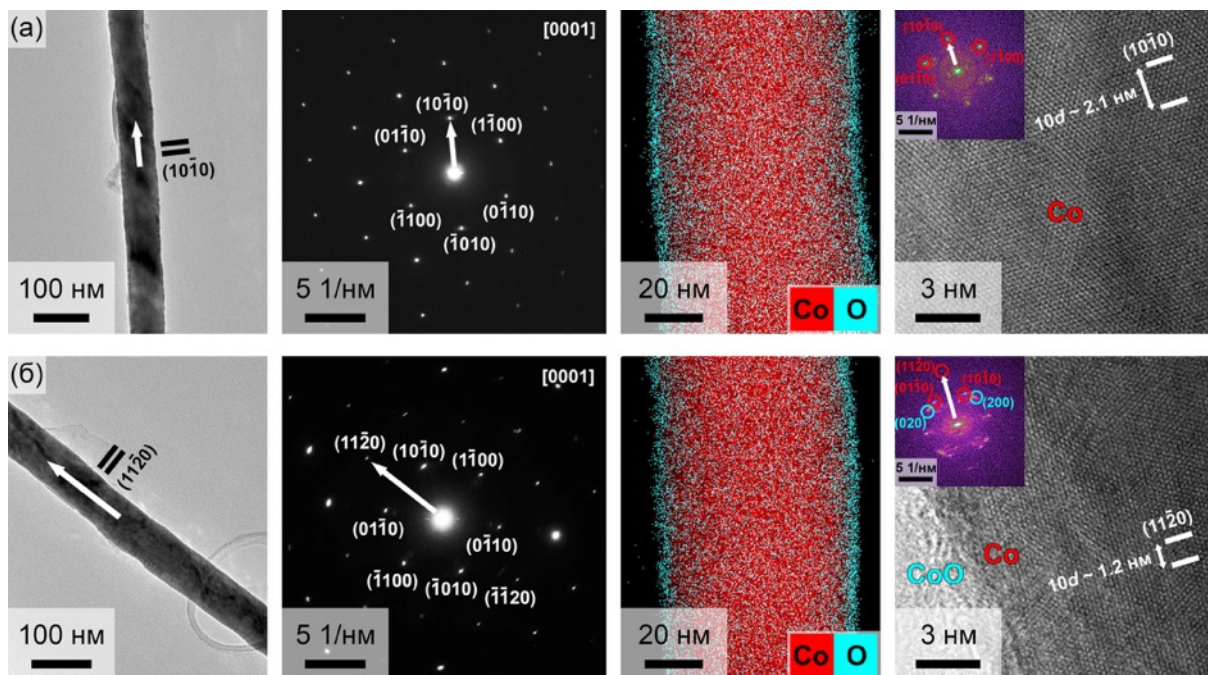


**Рис. 4.14.** Данные рентгеновской дифракции для  $\text{Co}/\text{AOA}$  нанокompозитов, полученных при потенциостатическом электроосаждении металла с использованием  $iR$ -коррекции и кулонометрического контроля (заряд осаждения –  $12,5 \text{ Кл}\cdot\text{см}^{-2}$ ). (а) Рентгенограммы массивов  $\text{Co}$  нанонитей, осаждённых при различных потенциалах рабочего электрода. Положения дифракционных максимумов для кобальта с ГПУ структурой (ICDD PDF 2, [5-727]) обозначены вертикальными линиями в нижней части панели (а). (б) Влияние потенциала осаждения на текстуру массивов  $\text{Co}$  нанонитей.

Значения  $F_{hkil} > 1$  свидетельствуют о наличии текстуры вдоль направления  $[hkil]$ . Учитывая, что все нанонити в нанокompозите сонаправлены и располагаются перпендикулярно плоскости образца, это равносильно тому, что длинная ось нанонитей совпадает с  $[hkil]$ . Рассчитанные коэффициенты Харриса для семи дифракционных максимумов для образцов, полученных при различных потенциалах осаждения  $E_{WE}$ ,

приведены на рис. 4.14б в виде столбчатой диаграммы. В диапазоне от  $-0,8$  до  $-0,9$  В наблюдается одноосная текстура  $(10\bar{1}0)$ , наиболее выраженная для меньшего перенапряжения ( $E_{WE} = -0,8$  В). При  $E_{WE} \leq -0,95$  В появляется второе преимущественное направление роста  $[11\bar{2}0]$  металла в порах АОА, которое начинает преобладать над  $[10\bar{1}0]$  с ростом перенапряжения. Отметим, что изменение характера текстуры наблюдается на фоне уменьшения выхода по току в связи с увеличением скорости выделения газообразного водорода.

Микроструктура Co нанонитей после извлечения из матрицы АОА была изучена с помощью ПЭМ (рис. 4.15). Наноструктуры обладают узким распределением по диаметру ( $67 \pm 3$  нм), их поверхность ровная, без видимых границ кристаллитов. Данные электронной дифракции свидетельствуют, что, по крайней мере на размере области регистрации сигнала (300 нм), нанонити имеют монокристаллическую структуру. При потенциале осаждения  $E_{WE} = -0,8$  В предпочтительное направление роста совпадает с  $[10\bar{1}0]$  (рис. 4.15а), тогда как при  $E_{WE} = -1,0$  В – с направлением  $[11\bar{2}0]$  (рис. 4.15б). Эти результаты согласуются с данными рентгеновской дифракции.



**Рис. 4.15.** Структура Co нанонитей, полученных при различных условиях темплатного электроосаждения, по данным ПЭМ. Верхний ряд (а): электроосаждение кобальта при потенциале  $-0,8$  В (преимущественное направление роста  $[10\bar{1}0]$ ). Нижний ряд (б): электроосаждение кобальта при потенциале  $-1,0$  В (преимущественное направление роста  $[11\bar{2}0]$ ).

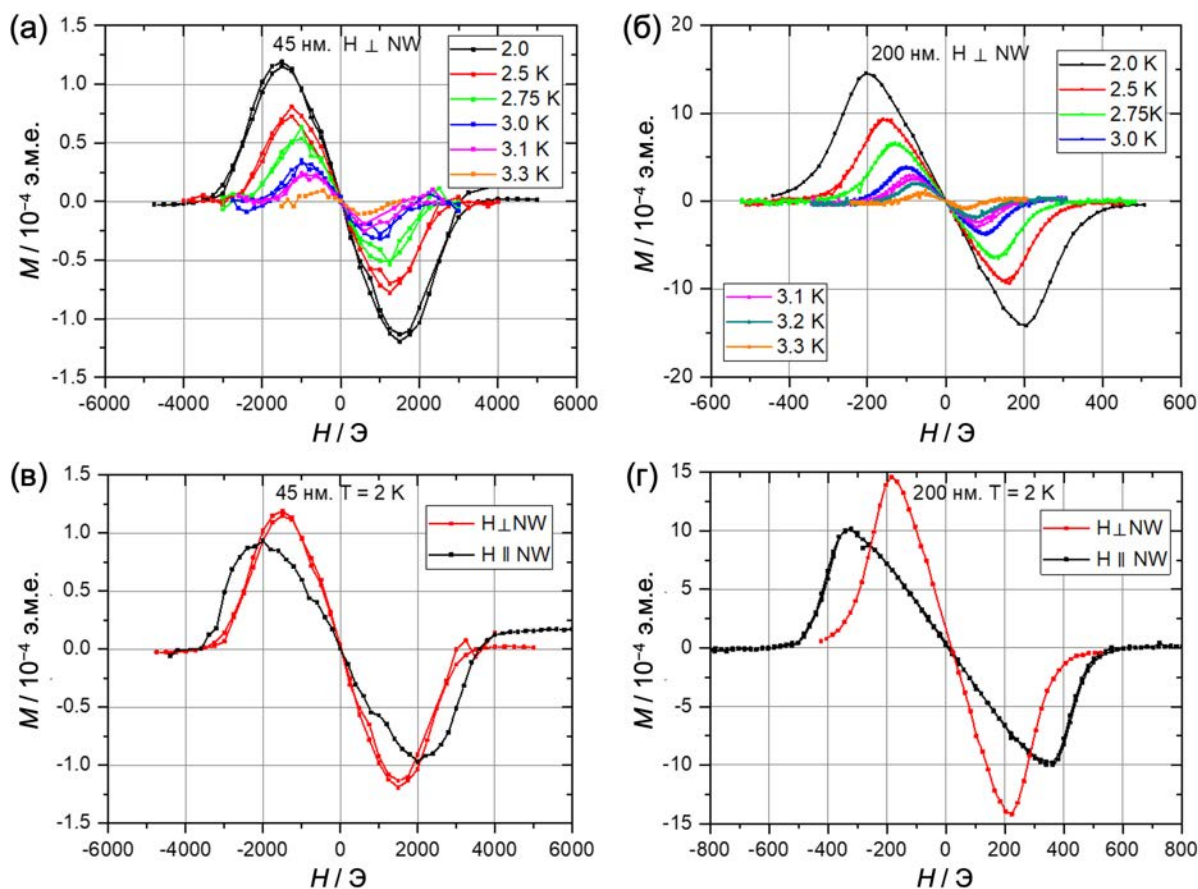
В обоих случаях установлено наличие поверхностного оксидного слоя толщиной около 3 нм. Совокупность микроскопических и рентгеноструктурных данных подтверждает, что применение  $iR$ -компенсации в процессе темплатного

электроосаждения позволяет корректно установить зависимость между предпочтительным направлением роста нанонитей и величиной потенциала осаждения.

## 4.2 Электронно-транспортные свойства металлических нанонитей

### 4.2.1 Магнитные характеристики массивов In нанонитей

Зависимости намагниченности  $M$  от напряжённости магнитного поля  $H$  для массивов нанонитей In диаметром 45 нм и 200 нм приведены на рис. 4.16. Данные значения диаметров наноструктур сопоставимы с глубиной проникновения магнитного поля  $\lambda_{0b} = 53$  нм и длиной когерентности  $\xi_{0b} = 264$  нм для In в объёмном состоянии.



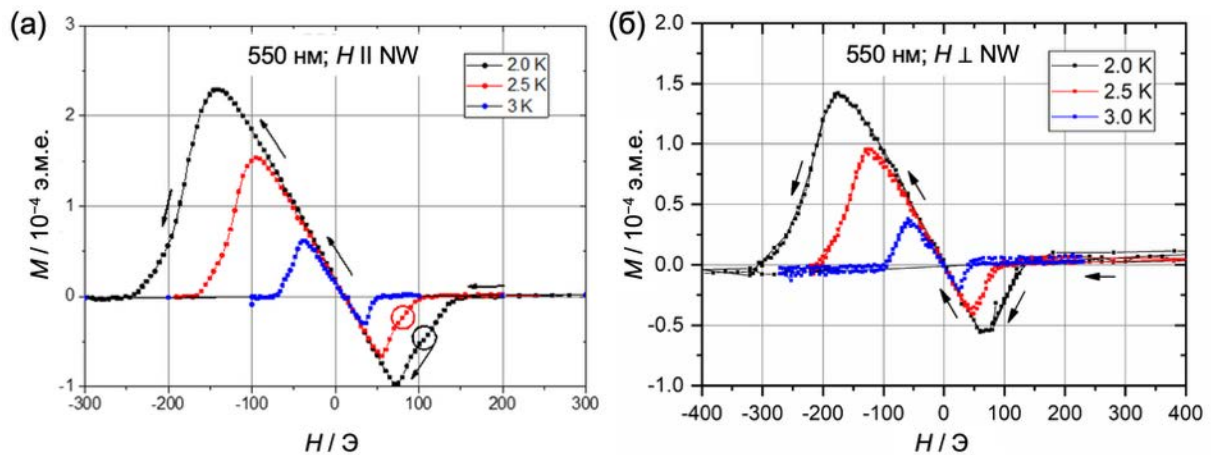
**Рис. 4.16.** Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$ , зарегистрированные в поперечном магнитном поле при температурах от 2,0 до 3,3 К, для наноконпозитов In/АОА с диаметром нанонитей 45 нм (а) и 200 нм (б). Влияние направления магнитного поля (указано в легендах) на кривые  $M(H)$  при температуре 2,0 К для массивов In нанонитей с диаметром 45 нм (в) и 200 нм (г) в матрице АОА.

Для формирования нанонитей были использованы темплаты АОА, полученные в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 40 В и в 0,1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 195 В. Магнитные измерения проводили при температурах 2,0–3,3 К. Для обоих значений диаметров In наноструктур во всех использованных условиях измерений (направление магнитного поля, температура) кривые  $M(H)$  полностью обратимы, что говорит о проникновении магнитного поля лишь с поверхности без формирования вихревых состояний. Отметим, что слабый

диамагнитный сигнал для нанокompозита с In нанонитями диаметром 200 нм регистрировали даже выше критической температуры объёмного индия ( $T_{cb} = 3,408$  К) – при 3,5 К.

В случае магнитного поля, направленного перпендикулярно длинной оси нанонитей (вдоль поверхности нанокompозита In/AOA), максимальный магнитный момент оказывается выше (рис. 4.16в,г), что связано с большим размагничивающим фактором в этой конфигурации (1/2 против 0 для направления поля, параллельного оси цилиндрических частиц).

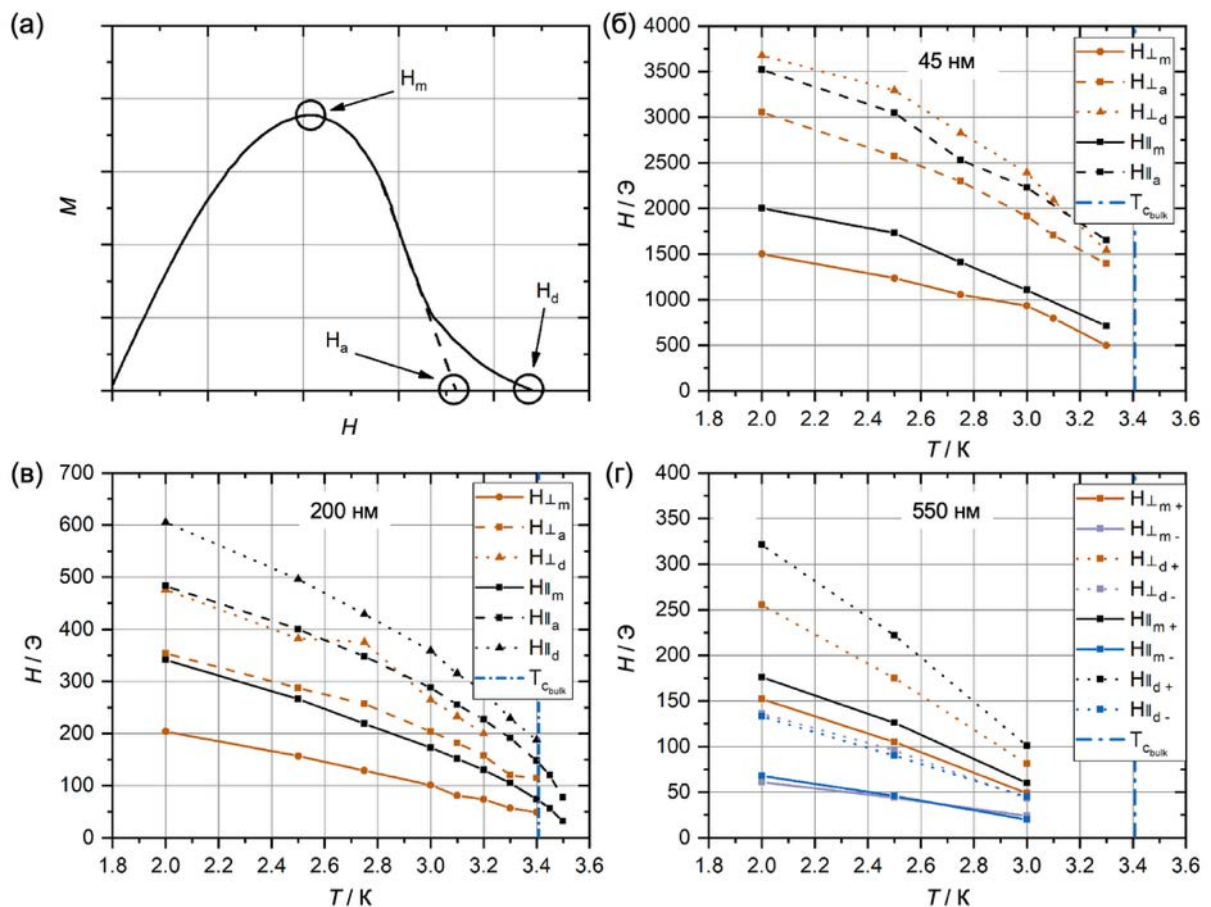
При увеличении диаметра нанонитей In до 550 нм на полевых зависимостях намагнитченности массива наноструктур появляется выраженный гистерезис (рис. 4.17). Магнитный момент оказывается выше на прямом ходе при увеличении напряжённости магнитного поля, в то время как на обратном ходе  $M$  системы отклоняется от нуля лишь в узком диапазоне полей малой напряжённости. Качественно картина сохраняется для различных температур в диапазоне от 2 до 3 К, при которых были проведены измерения. Наблюдаемое поведение типично для случая затруднённого выхода магнитного потока из объёма наноструктур. Можно предположить образование вихревого магнитного состояния и поверхностного барьера для выхода вихрей из нанонитей. Не исключён также пиннинг вихрей Абрикосова на межзёрненных границах в нанонитях.



**Рис. 4.17.** Полевые зависимости намагнитченности массива In нанонитей диаметром 550 нм, зарегистрированные в поперечном (а) и продольном (б) магнитных полях.

Из полевых зависимостей намагнитченности массивов In нанонитей различного диаметра были получены три значения критических магнитных полей:  $H_m$ ,  $H_d$  – поля достижения максимального и нулевого магнитных моментов системы соответственно;  $H_a$  – экстраполяция линейного участка убывающей части зависимости  $M(H)$  на ось абсцисс (рис. 4.18а). В связи с наличием гистерезиса на кривых  $M(H)$  для нанонитей максимального диаметра 550 нм, критические поля были измерены для обоих направлений изменения поля – при увеличении  $H$  (обозначены нижним индексом +) и

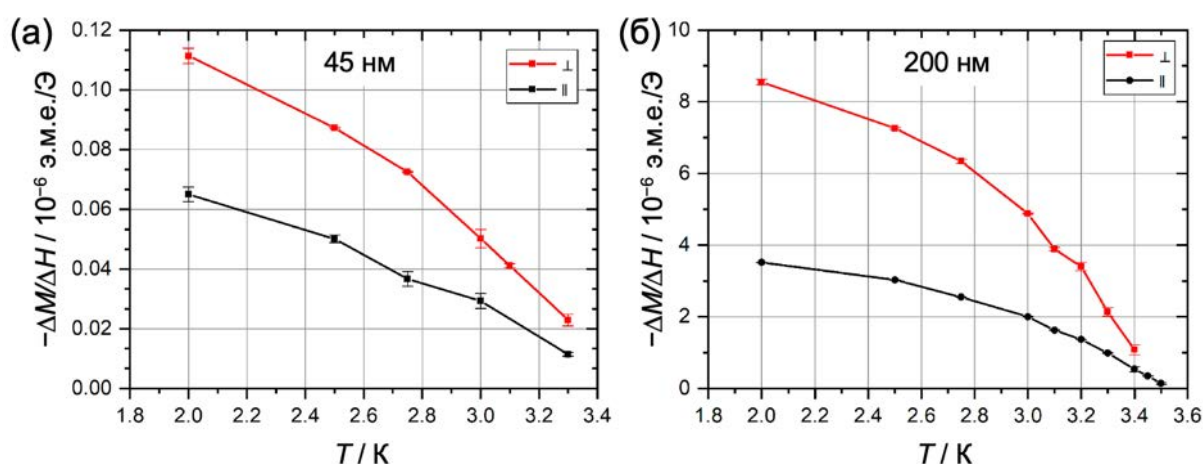
при его уменьшении (обозначены нижним индексом –). По сравнению с массивным In, сверхпроводимость в нанонитях сохраняется при гораздо больших магнитных полях, причём с уменьшением диаметра наноструктур значения критических полей возрастают (рис. 4.18б–г). Так, для нанонитей самого большого диаметра значение  $H_m$  близко к критическому значению поля для массивного индия 180 Э, наблюдаемому при температуре 2 К, а  $H_d$  массива наноструктур превышает это значение. Для массива нанонитей диаметром 45 нм  $H_m$  в поперечном поле составляет уже 1500 Э. Диамагнитный отклик продолжает наблюдаться при полях выше 3500 Э, что больше  $H_{cB}$  в 15 раз.



**Рис. 4.18.** Критические магнитные поля для массивов In нанонитей различного диаметра: (а) схематичное обозначение критических полей на зависимости  $M(H)$ ; (б) 45 нм; (в) 200 нм; (г) 550 нм. Вертикальной штрих-пунктирной линией на панелях (б–г) указана критическая температура объёмного In. Нижние индексы «+» и «-» на панели (г) обозначают данные, полученные при росте и уменьшении напряжённости магнитного поля соответственно.

Несмотря на схожее объёмное содержание индия в нанокompозитах, угловой коэффициент начального участка полевой зависимости намагничённости для массива In нанонитей диаметром 200 нм на два порядка больше, чем соответствующая величина для массива 45-нм нанонитей (рис. 4.19). Для объёмного In, согласно различным источникам, глубина проникновения магнитного поля  $\lambda_0$  лежит в диапазоне 25–70 нм. Следовательно,

магнитное поле проникает практически по всему объёму нанонитей малого диаметра и лишь частично для 200-нм нанонитей. С ростом температуры  $\lambda_0$  увеличивается, что приводит к более глубокому проникновению  $H$  в нанонити и, как следствие, к уменьшению углового коэффициента экспериментально наблюдаемой зависимости  $M(H)$ . Напротив, для нанонитей с диаметром 550 нм углы наклона кривых  $M(H)$  в малых полях при различных температурах совпадают (рис. 4.17). За счёт большого диаметра нанонити проявляют эффект Мейснера с полным вытеснением магнитного поля, поэтому угловой коэффициент зависит лишь от объёма сверхпроводящей фазы в нанокompозите.



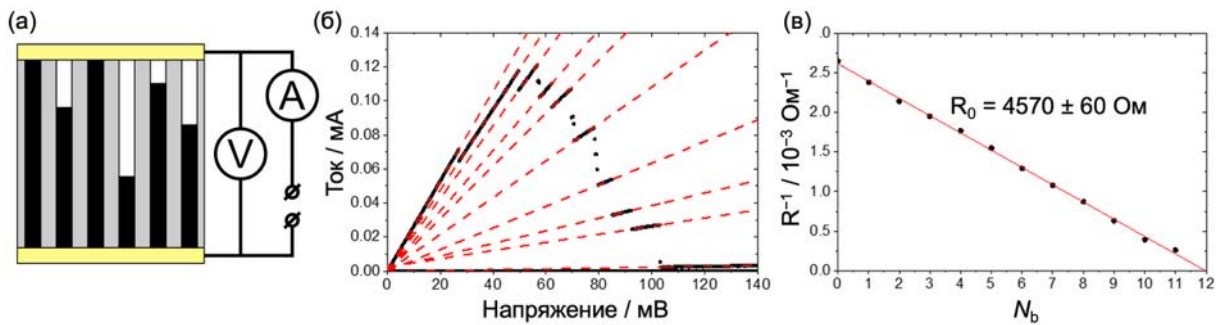
**Рис. 4.19.** Наклон начального участка полевых зависимостей намагниченности нанокompозитов In/AOA с различным диаметром нанонитей: (а) 45 нм; (б) 200 нм. Эксперименты проведены в поле, вектор напряжённости которого направлен вдоль (красные кривые) или поперёк (чёрные кривые) длинной оси нанонитей.

#### 4.2.2 Сопротивление единичных нанонитей в массиве

В данной работе предложен метод измерения сопротивления индивидуальных нанонитей без извлечения их из диэлектрической матрицы. Этот подход прост в реализации и не требует использования литографических методов для изготовления контактов. Кроме того, нанонити, находясь в твёрдой матрице, защищены от окисления, что позволяет применять данный метод для широкого круга материалов, в том числе не устойчивых на воздухе в свободном состоянии.

Эксперименты были проведены с использованием массива In нанонитей диаметром 40–200 нм, часть из которых доходила до верхней поверхности темплата. После завершения процесса темплатного электроосаждения индий в объёмном состоянии сошлифовывали с поверхности нанокompозита. Затем методом магнетронного распыления золота формировали верхний электрод (рис. 4.20а). Поскольку точное число нанонитей, соединяющих нижний и верхний золотые электроды, заранее неизвестно, для разных образцов с одинаковым диаметром нанонитей значения полного сопротивления,

рассчитанные по вольт-амперным характеристикам (ВАХ), различались более чем на два порядка. Отметим, что в диапазоне от  $-1$  мВ до  $+1$  мВ ВАХ оставались линейными.



**Рис. 4.20.** Схема измерения сопротивления массива нанонитей в темплате АОА (а). ВАХ массива  $I_n$  нанонитей диаметром 50 нм (б). Линеаризованный по формуле (32) график зависимости обратного сопротивления от числа сгоревших нанонитей (в).

В более широком диапазоне напряжений зависимости  $I(U)$  содержат разрывы (рис. 4.20б), причём кривые оказываются необратимыми как при уменьшении, так и при циклировании  $U$ . Было обнаружено, что участки ВАХ между соседними разрывами описываются прямыми, проходящими через начало координат с уменьшающимся угловым коэффициентом после каждого разрыва на ВАХ. Таким образом, массив нанонитей подчиняется закону Ома, а общее сопротивление системы постепенно увеличивается. Данные особенности на ВАХ вызваны перегоранием отдельных нанонитей при протекании через них высокой плотности тока и локального разогрева наиболее узких участков наноструктур.

Отметим, что линейность зависимости  $I(U)$  указывает на отсутствие существенного нагрева всего массива нанонитей. Поэтому можно предположить, что температура образца близка к комнатной ( $\sim 298$  К). Отключение отдельных нанонитей приводит к ступенчатому увеличению суммарного сопротивления системы. Для каждого прямолинейного участка ВАХ рассчитывали угловой коэффициент и соответствующее сопротивление массива нанонитей  $R$ . Так как все нанонити, участвующие в транспорте тока соединены параллельно, имеет место равенство:

$$R = \frac{R_0}{N_0 - N_b}, \quad (35)$$

где  $R_0$  – сопротивление одной нанонити,  $N_0$  – первоначальное число участвующих в электронном транспорте нанонитей в массиве,  $N_b$  – количество перегоревших нанонитей.

Выражение (35) можно преобразовать к виду:

$$\frac{1}{R} = -\frac{1}{R_0} N_b + \frac{N_0}{R_0}. \quad (36)$$

Легко видеть, что зависимость  $1/R$  линейно связана с  $N_b$ . Количество перегоревших нанонитей можно определить по числу скачков на ВАХ. Линеаризованная

зависимость обратного сопротивления от числа перегоревших нанонитей показана на рис. 4.20в. Расчётные величины сопротивления отдельных нанонитей различных диаметров представлены в табл. 4.2. Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  рассчитывали по формуле для проводника цилиндрической формы длиной  $L$  и диаметром  $D$ :

$$\rho = R \frac{\pi D^2}{4L} \quad (37)$$

Удельное сопротивление наноструктур оказывается больше величины  $\rho_0$  для In в объёмном состоянии ( $8,0 \cdot 10^{-8}$  Ом·м при 273 К [R15]) и систематически увеличивается с уменьшением диаметра нанонитей (табл. 4.2).

**Таблица 4.2.** Влияние диаметра In нанонитей на их удельное сопротивление.

Диаметр, нм	Длина, мкм	$R_0$ , Ом	$\rho / \rho_0$
$40 \pm 3$	$43,5 \pm 0,5$	$4570 \pm 60$	$1,60 \pm 0,25$
$50 \pm 3$	$44,0 \pm 0,5$	$2550 \pm 30$	$1,36 \pm 0,16$
$200 \pm 5$	$52,5 \pm 0,5$	$155 \pm 27$	$1,10 \pm 0,20$

На сопротивление нанонитей могут влиять два основных фактора: размерный (малый диаметр проводника) и микроструктура материала. Согласно данным рентгеновской и электронной дифракции, а также ПЭМ, все исследованные в данной работе In нанонити характеризуются выраженной одноосной текстурой и состоят из крупных кристаллитов. Поэтому наиболее вероятно, что решающую роль играет именно геометрический фактор [R16]:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{4}(1 - \gamma) \frac{l_e}{D}, \quad (38)$$

где  $\gamma \in (0; 1)$  – коэффициент зеркального отражения электронов от стенок цилиндра,  $l_e$  – длина свободного пробега электронов. Оценка  $l_e$ , выполненная на основе линейной аппроксимации зависимости  $\frac{\rho}{\rho_0}$  от  $1/D$ , дала значение  $53 \pm 16$  нм, что сопоставимо с диаметрами исследованных нанонитей.

#### 4.2.3 Джозефсоновские контакты на основе единичных нанонитей

Единичные нанонити после их извлечения из темплата АОА были использованы в качестве слабой связи в гибридных SNS-, SFS- и SNFNS-структурах, где S – сверхпроводник в виде напылённой плёнки, N – нормальный металл, F – ферромагнетик в виде сегмента нанонити соответствующего состава. Для формирования гибридных структур суспензию нанонитей накапывали на Si/SiO<sub>2</sub> подложку, а затем с помощью комбинации методов электронной литографии, магнетронного напыления и ионного травления изготавливали сверхпроводящие Nb планарные электроды. С помощью такого

метода были получены и затем всесторонне изучены системы на основе единичных нанонитей Cu [57], Au [71–73], Ni [55, 56], Co [48], Au/Ni [82]. Эффект близости удалось наблюдать для единичных нанонитей Cu [57], Au [71–73] и сегментированных нанонитей Au/Ni [82], в то время как ферромагнитные нити между Nb электродами оставались в нормальном состоянии для всех исследованных длин участков нанонитей между электродами при всех использованных температурах.

#### *SNS-контакты на основе единичных нанонитей*

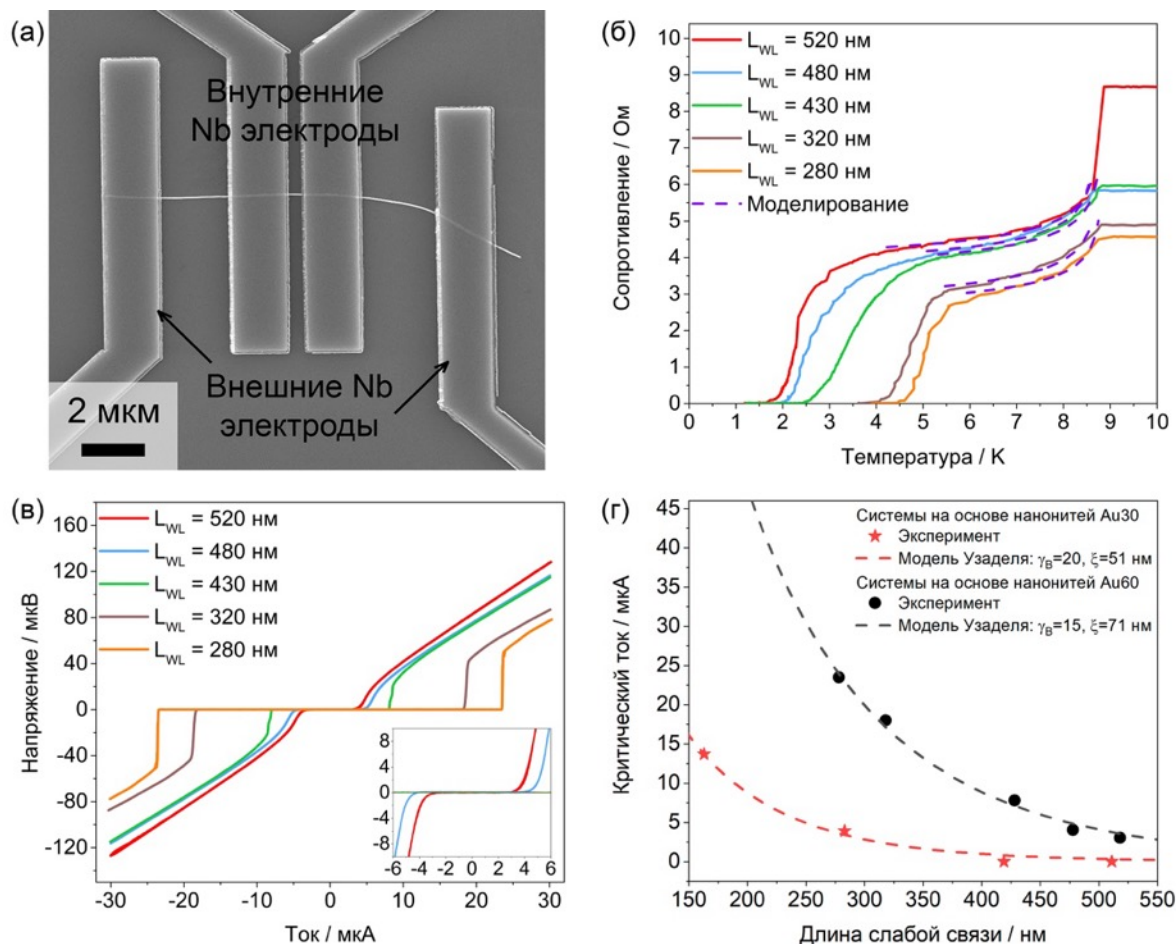
Пример гибридного SNS-перехода с планарными Nb контактами и единичной металлической нанонитью Au диаметром 60 нм представлен на рис. 4.21а. В настоящей работе было продемонстрировано, что из-за слабого теплового контакта нанонити с подложкой при использовании классической четырёхэлектродной схемы измерения наблюдаются неравновесные эффекты, сопровождающиеся перегревом электронной подсистемы и приводящие к снижению экспериментально наблюдаемых значений критического тока джозефсоновского перехода. Применение инвертированной схемы подключения, в которой внутренние контакты являются токовыми, а внешние – потенциальными, позволяет минимизировать эффект уменьшения критического тока, вызванный инжектированием носителей заряда в нормальном состоянии в область перехода из токоподводов [71]. При малой длине слабой связи экспериментально наблюдается гистерезис на кривой  $I(U)$  с меньшим значением критического тока на обратной ветви (при уменьшении тока).

На рис. 2.21б собраны зависимости сопротивления SNS-переходов от температуры для участков Au нанонитей различной длины. Все кривые получены в инвертированной четырёхэлектродной схеме измерения. Нетрудно заметить ступенчатое уменьшение сопротивления системы при уменьшении температуры ниже 8,8 К. В этой области происходит переход напылённых Nb электродов в сверхпроводящее состояние, но Au нанонить всё ещё находится в нормальном состоянии. Ниже  $T_c$  для Nb температурные зависимости сопротивления можно описать (см. пунктирные линии на рис. 2.21б) функцией следующего вида [56]:

$$R(T) = R_{NW} + A * (1 - T/T_c)^{-1/4}, \quad (39)$$

где  $R_{NW}$  – сопротивление расположенного между Nb электродами участка нанонити,  $A$  – феноменологический параметр,  $T_c$  – критическая температура ниобия. Величины удельного сопротивления золота, рассчитанные из параметров аппроксимации экспериментальных кривых выражением (39), для разных образцов близки друг к другу (см. табл. 4.3) и на порядок ниже, чем у аналогичных систем, описанных в литературе [R17]. Среднее значение удельного сопротивления при 9 К составило  $1,6 \pm 0,1$  мкОм·см.

Сходные величины параметра  $A$  для каждой серии образцов свидетельствуют о том, что применяемый метод изготовления контактов обеспечивает воспроизводимо высокую прозрачность границы Nb/нормальный металл.



**Рис. 4.21.** (а) Пример гибридной структуры из единичной нанонити Au и планарных контактов Nb. Характеристики SNS-контактов с различной длиной слабой связи: (б) зависимости  $R(T)$ , зарегистрированные при токе 1 мкА; (в) кривые  $U(I)$ , измеренные при 1,2 К. Часть температурных зависимостей ниже температуры сверхпроводящего перехода Nb электродов описана (пунктирные линии фиолетового цвета) согласно формуле (39). (г) Зависимости критического тока SNS-переходов со слабой связью из единичных нанонитей Au диаметром 30 нм (красные звёзды) и 60 нм (чёрные круги) от длины слабой связи. Экспериментальные значения аппроксимированы расчётными кривыми по модели Узаделя (пунктирные линии).

При охлаждении до определённой температуры все изученные SNS-контакты со слабой связью длиной от 280 до 520 нм в виде единичной нанонити Au диаметром 60 нм демонстрируют эффект Джозефсона. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние снижается с 4,5 до 1,7 К с ростом длины слабой связи в указанном диапазоне (рис. 4.21б).

Транспортные измерения при  $T = 1,2$  К демонстрируют типичный вид ВАХ для SNS-контактов (рис. 4.21в): нулевая разность потенциалов наблюдается вплоть до некоторого критического тока, превышение которого переводит систему в резистивное

состояние с омическим поведением. Критический ток закономерно возрастал с 3,0 до 23,4 мкА при уменьшении расстояния между центральными Nb контактами с 520 до 280 нм. С учётом площади поперечного сечения нанонитей, выступающих в роли слабой связи, полученные значения  $I_c$  соответствуют максимальной плотности критического тока  $8,3 \cdot 10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ , что в 2,5 раза больше соответствующей величины, опубликованной ранее для SNS-структур на основе Al планарных контактов и Au нанонити с близкими геометрическими размерами [R17]. Рекордные значения  $I_c$  в созданных в настоящей работе SNS-переходах можно объяснить монокристаллической структурой нанонитей диаметром 60 нм, подтверждённой данными ПЭМ на масштабах длины слабой связи. Сегмент Au нанонити диаметром 60 нм и длиной 510 нм в SNS-переходе при температуре 1,2 К перегорел при токе 13,4 мА, что соответствует  $j = 4,7 \cdot 10^8 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . Экспериментально наблюдаемое значение близко к литературным данным для Au нанонитей того же диаметра –  $3 \cdot 10^8 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  [R18].

В случае SNS-переходов на основе нанонитей Au меньшего диаметра (серия Au30) эффект близости при 1,2 К наблюдался не для всех созданных структур, а лишь для длин слабой связи 284 нм и менее. При уменьшении длины участка Au нанонити диаметром 33 нм с 284 до 165 нм величина  $I_c$  увеличивалась с 3,8 до 13,7 мкА. Максимальная плотность критического тока составила  $1,6 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . Оценки удельного сопротивления нанонитей этой серии из аппроксимации зависимостей  $R(T)$  ниже критической температуры Nb контактов приводят к разным значениям в зависимости от длины слабой связи. Вероятной причиной является поликристаллическая структура нанонитей. Согласно ПЭМ, размер зёрен металла (около 100 нм) меньше расстояния между сверхпроводящими электродами в созданных SNS-контактах. Это приводит к росту вероятности нахождения границ зёрен с ростом длины слабой связи и, как следствие, уменьшению экспериментально наблюдаемых значений удельного сопротивления с 3,4 мкОм·см для участков нанонитей длиной около 500 нм до 1,7 мкОм·см для сегмента длиной 165 нм. Отметим, что для самого короткого (165 нм) исследованного участка Au нанонити малого диаметра удельное сопротивление близко к среднему значению  $\rho$  для 60-нм нанонитей (1,6 мкОм·см). По-видимому, данный участок нанонити является монокристаллическим, подобно изученным нанонитям большего диаметра. Ток разрушения для нанонитей Au диаметром 33 нм составил 1,9 мА и оказался в семь раз ниже соответствующей величины для наноструктур диаметром 60 нм.

В табл. 4.3 сведены основные характеристики SNS-переходов на основе единичных нанонитей золота. Исходя из экспериментальных данных можно сделать

следующие оценки: среднее значение длины свободного пробега электронов  $l_e = 54 \pm 4$  нм, среднее значение коэффициента диффузии носителей заряда  $D = 250 \pm 20$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>, энергия Таулесса для SNS-структур с различной длиной слабой связи лежит в диапазоне от 60 до 545 мкэВ.

**Таблица 4.3.** Параметры гибридных SNS-переходов со слабой связью в виде единичных нанонитей Au и планарных Nb контактов.

Серия образцов	$d_{NW}$ , нм	$L_{wl}$ , нм	$I_c$ , мкА	$T_c^*$ , К	$A$ , Ом	$R_{NW}$ , Ом ( $T = 9$ К)	$\rho$ , мкОм·см ( $T = 9$ К)	$l_e$ , нм	$D$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E_{Th}$ , 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

$d_{NW}$  – диаметр нанонити,  $L_{wl}$  – длина участка нити между Nb электродами,  $I_c$  – критический ток при 1,2 К,  $T_c^*$  – температура, при которой нанонить переходит в сверхпроводящее состояние. Сопротивление нанонити  $R_{NW}$ , удельное сопротивление Au  $\rho$  и феноменологический параметр  $A$  определены из аппроксимации зависимостей  $R(T)$ .  $l_e$  – длина свободного пробега электрона,  $D$  – коэффициент диффузии,  $E_{Th}$  – энергия Таулесса. Знак “–” означает, что переход нанонити в сверхпроводящее состояние при минимальной температуре измерения (1,2 К) не наблюдался.

Вне зависимости от диаметра Au нанонитей, выступающих в роли слабой связи гибридных джозефсоновских контактов, критический ток монотонно уменьшается с ростом длины слабой связи (рис. 4.21г). Экспериментальные точки удалось описать в рамках модели длинных SN-N-NS структур с помощью уравнений Узалея [R19] для диффузных металлов. Подгоночными параметрами являлись эффективная длина когерентности  $\xi$  и прозрачность границ сверхпроводник/нормальный металл  $\gamma_V$ , влияющая на скачок параметра порядка на них. Для обеих серий образцов  $\gamma_V$  имеет близкое значение 15–20, что свидетельствует о воспроизводимости использованной технологии изготовления планарных Nb контактов к единичным нанонитям. Длина когерентности увеличивается с 51 до 71 нм с ростом диаметра нанонитей от 33 до 61 нм. Наблюдаемая тенденция коррелирует с результатами РФА, ЭД и ПЭМ, указывающими на уменьшение размера зёрен в нанонитях меньшего диаметра. Оба фактора – уменьшение размера зёрен и уменьшение диаметра – приводят к дополнительному

рассеянию электронов и, как следствие, к снижению  $\xi$  и росту удельного сопротивления. Отметим, что полученные значения длины когерентности близки к расчётной величине  $\xi = \sqrt{\hbar D / (2\pi k_B T_c)} \sim 60$  нм для диффузных нормальных металлов при  $D = 250 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $T_c = 8,8 \text{ К}$ , что подтверждает правомерность описания созданных SNS-джозефсоновских контактов в режиме диффузного электронного транспорта.

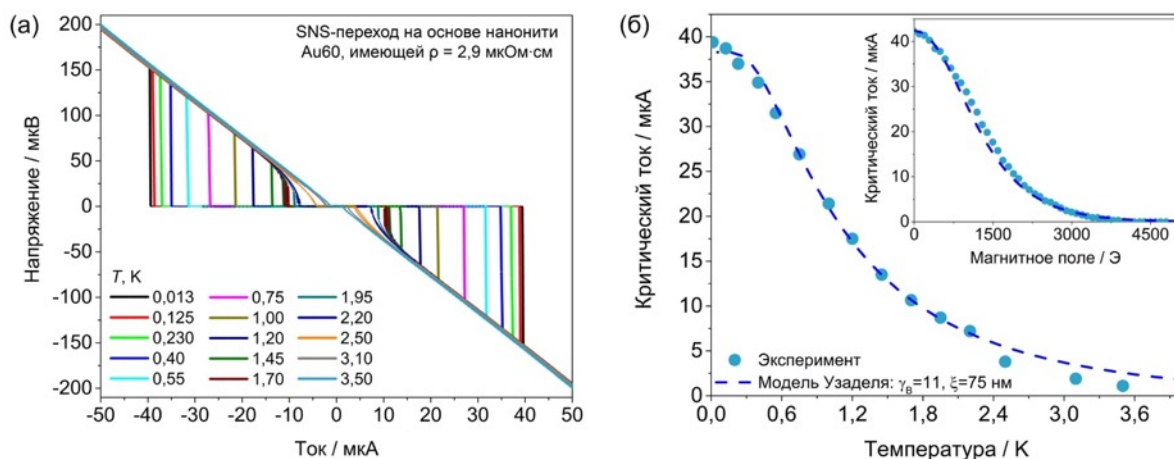
Влияние внешних параметров ( $T$ ,  $H$ ) на критический ток SNS-контакта, созданного на базе единичной нанонити Au с диаметром 60 нм и удельным сопротивлением  $\rho = 2,9 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ , показано на рис. 4.22. При минимальной температуре 13 мК критический ток в изученном SNS-переходе составил 39,4 мкА. Зависимость  $I_c$  от температуры в нулевом магнитном поле была получена по восходящим ветвям ВАХ, а от напряжённости внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно длинной оси нанонити – при температуре 26 мК. На рис. 4.22б пунктирными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных рассчитанными по модели Узалея зависимостями. Наилучшее совпадение сразу двух (температурной и полевой) аппроксимаций наблюдалось при следующих параметрах:  $\xi = 75$  нм и  $\gamma_B = 11$ . Отметим, что полученные значения эффективной длины когерентности  $\xi$  и прозрачности границ сверхпроводник/нормальный металл близки к ранее найденным значениям этих параметров для другой SNS-структуры на основе Au нанонити такого же диаметра, измеренной по четырёхконтактной схеме (см. рис. 4.21г).

В рамках настоящей работы при внешних полях вплоть до  $H = 4000$  Э магнитная длина превышает 72 нм, что больше диаметра нанонитей. Поэтому наблюдается монотонное уменьшение  $I_c$  с ростом  $H$  (см. вставку на рис. 4.22б). Полное подавление критического тока происходит при магнитном поле  $\sim 4000$  Э.

SNS-структуры на основе медных нанонитей диаметром  $114 \pm 6$  нм с длиной слабой связи  $609 \pm 112$  нм продемонстрировали критический ток 30 мкА при температуре 1,2 К [57]. Однако, в отличие от золота, нанонити Cu окисляются в течение нескольких дней хранения на воздухе, что затрудняет их применение в длительных экспериментах.

Резюмируя полученные результаты исследования, можно заключить, что оптимизация условий темплатного электроосаждения нанонитей и изготовления гибридных структур на их основе позволили получить монокристаллические нанонити на масштабах характерных длин слабой связи и прозрачные границы между материалом слабой связи (Cu, Au) и сверхпроводящими планарными контактами (Nb) [57, 72]. Совершенство кристаллической структуры стало причиной достижения рекордных

функциональных характеристик гибридных SNS-контактов – критического тока и тока разрушения.



**Рис. 4.22.** (а)  $U(I)$  зависимости, зарегистрированные по двухточечной схеме, для SNS-перехода длиной 320 нм на основе 60-нм нанонити Au. Температуры в диапазоне 0,013 – 3,5 К, при которых проводились измерения, указаны в легенде. (б) Влияние температуры и магнитного поля (направлено перпендикулярно длинной оси нанонити) на  $I_c$  SNS-перехода.

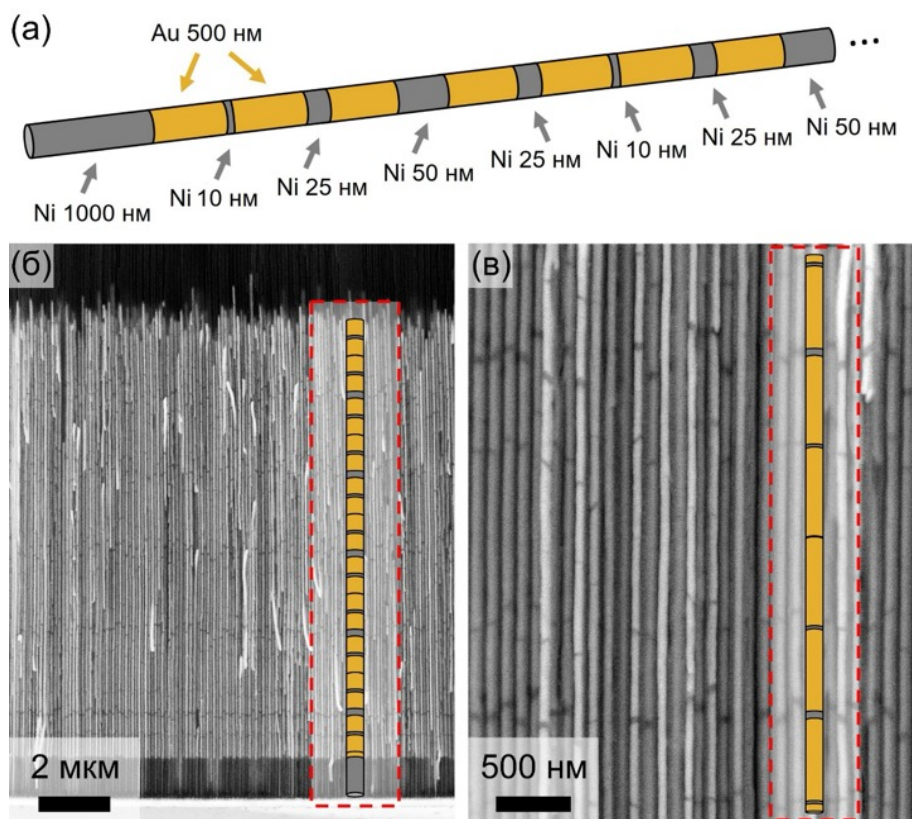
Гибридные структуры на основе единичных нанонитей из ферромагнитных материалов (Co, Ni) с Nb планарными электродами не демонстрировали эффект близости для всех изученных диаметров и длин слабой связи при всех использованных температурах. Например, структура Nb/Co-нанонить/Nb с самой короткой длиной слабой связи ( $L_{NW} = 155$  нм) и диаметром нанонити  $50 \pm 5$  нм оставалась резистивной вплоть до температуры 13 мК [48].

#### *SFS-контакты на основе единичных сегментированных нанонитей*

Дополнительный контроль функциональных свойств джозефсоновских переходов возможен при замене сегмента из нормального металла в SNS-структурах на ферромагнетик. В отличие от SNS-контактов, в SFS-переходах наведённый сверхпроводящий параметр порядка не монотонно убывает с расстоянием, а изменяется по осциллирующему закону. Разность фаз на интерфейсах F-слоя со сверхпроводником оказывается зависима от толщины F-слоя и, при определённой напряжённости внешнего магнитного поля, достигает величины  $\pi$  [R20]. Такие структуры получили название инвертор сверхпроводящей фазы или  $\pi$ -контакт. В настоящей работе для создания SFS-контактов использованы сегментированные нанонити с чередующимися участками Au и Ni.

В работе предложено получать в составе нанонити ферромагнитные слои трёх различных толщин (10 нм, 25 нм и 50 нм), разделённые золотыми сегментами постоянной длины 500 нм. Такая конфигурация одномерных наноструктур позволяет

исследовать эффект близости на участках с разной толщиной F-слоя в пределах одной и той же нанонити. Первый Ni сегмент имел отличную от всех остальных ферромагнитных сегментов толщину – 1 мкм, что было предложено для удобства определения концов наноструктур при их аттестации методами РЭМ и ПЭМ, а также при изготовлении гибридных структур для физических измерений. Конфигурацию чередующихся сегментов в нанонитях (см. схему на рис. 4.23а) можно представить следующим образом:  $Ni_{1000} - [Au_{500} - Ni_{10} - Au_{500} - Ni_{25} - Au_{500} - Ni_{50} - Au_{500} - Ni_{25}]_n$ , где числа обозначают длину сегментов в нанометрах.

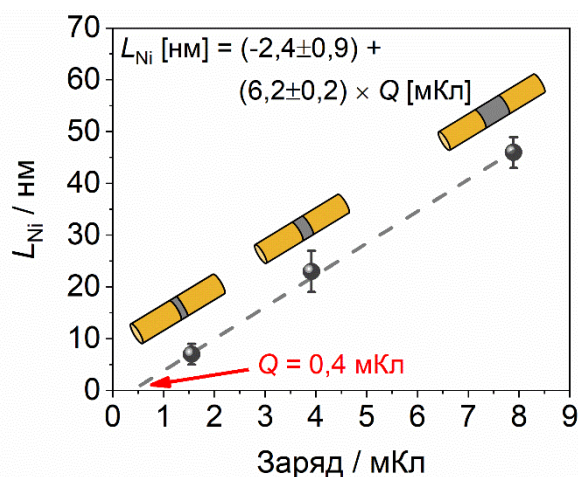


**Рис. 4.23.** (а) Схема чередования сегментов Ni и Au в нанонитях, полученных для направленного создания SFS-джозефсоновских переходов. (б) Скол нанокompозита Au/Ni/Au/AOA. В пунктирной рамке схематическое изображение нанонити дано для указания высот, на которых располагаются сегменты из ферромагнитного металла. (в) Фрагмент поперечного скола при большем увеличении. Светлые участки соответствуют слоям Au, тёмные – сегментам Ni.

Поочерёдное электрохимическое осаждение Ni и Au в темплаты АОА проводили с помощью роботизированной трёхэлектродной электрохимической ячейки, позволяющей по заданной программе погружать сборку электродов в ёмкости с различными растворами. Данные РЭМ подтверждают послойное осаждение никеля и золота в каналы пористого темплата АОА при использованных условиях (рис. 4.23б, в). Благодаря Z-контрасту, стартовый сегмент Ni длиной 1000 нм отчётливо различим на РЭМ-изображении. Также можно увидеть ферромагнитные прослойки меньшей

толщины – 50 и 25 нм (рис. 4.23в). Поскольку все золотые сегменты имеют одинаковую длину, посередине между 25-нм никелевыми сегментами располагаются очень тонкие (~10 нм) Ni слои, почти незаметные по изменению Z-контраста. При детальном рассмотрении их легче увидеть в нижней части массива, где сегменты расположены на одинаковой высоте. С ростом длины нанонитей фронт роста металла становится всё менее однородным, и положение одинаковых сегментов в различных нанонитях становится различным (рис. 4.23б).

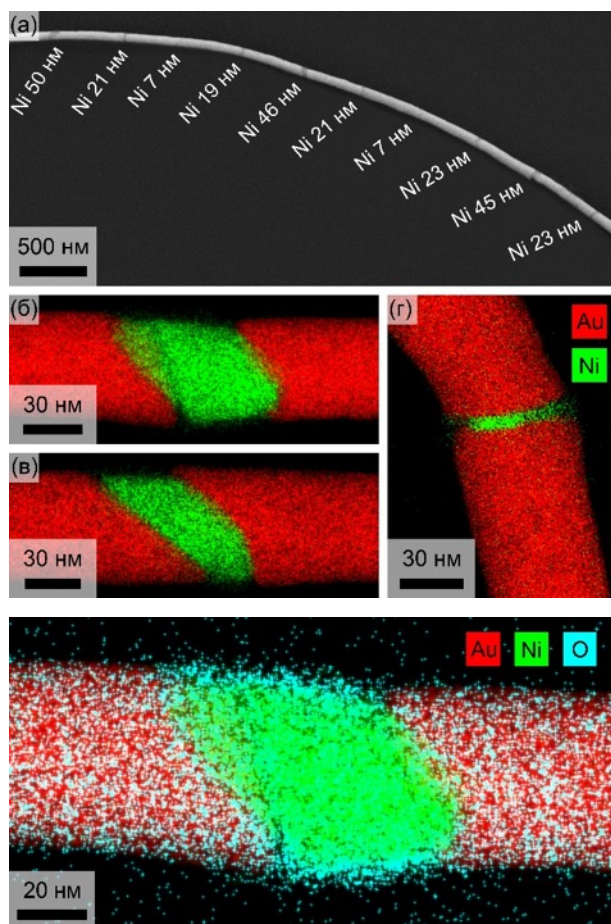
Согласно статистическому анализу данных РЭМ и ПЭМ, геометрические параметры полученных сегментированных наноструктур были следующие: диаметр нанонитей –  $62 \pm 5$  нм, длина золотых сегментов –  $530 \pm 50$  нм, толщины трёх типов никелевых прослоек –  $7 \pm 1$  нм,  $23 \pm 4$  нм и  $46 \pm 3$  нм. На рис. 4.24 показана линеаризованная зависимости длины Ni сегментов от заряда, прошедшего при их осаждении. Зависимость близка к линейной, хотя и имеет отличное от нуля начальное значение, свидетельствующее о вкладе токов заряжения и несколько меньшем выходе по току на начальной стадии осаждения никеля. Используя полученную градуировочную зависимость (рис. 4.24), методом темплатного электроосаждения с использованием кулонометрического контроля можно формировать наноструктуры с требуемой толщиной ферромагнитных слоёв. Оценка минимально достижимой толщины сегмента из заряда отсечки на оси абсцисс составляет ~4 нм.



**Рис. 4.24.** Зависимость длины Ni сегмента от величины заряда, прошедшего при электроосаждении. Серая пунктирная линия – линейная аппроксимация экспериментальных точек.

Изображение единичной сегментированной нанонити, полученной после растворения АОА в водном растворе, содержащем NaOH и поливинилпирролидон, представлено на рис. 4.25а. Просвечивающая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ (рис. 4.25б–г) демонстрируют чёткую границу между сегментами Au и Ni даже в случае сверхтонкого (7 нм) ферромагнитного слоя. Расслоения металлов на границе сегментов не наблюдается. Важно отметить, что при длительном хранении суспензии нанонитей в изопропанолe боковая поверхность

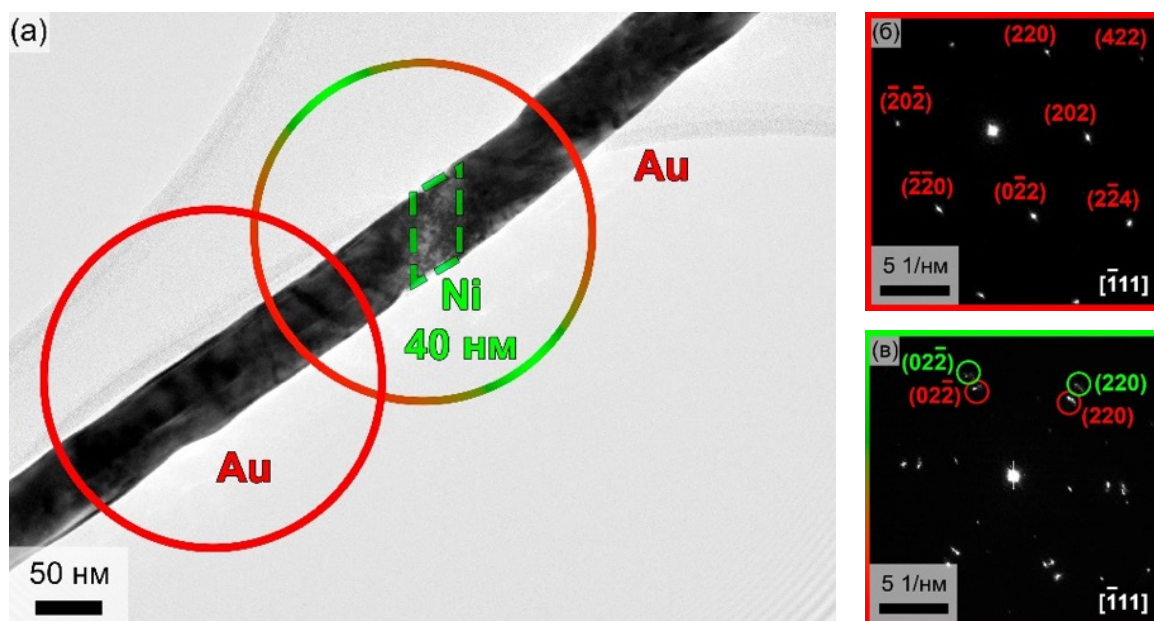
никелевых сегментов окисляется. Однако даже спустя год толщина оксидного слоя не превышает  $5 \pm 1$  нм (рис. 4.26). Основная часть никеля сохраняется в металлическом состоянии и проявляет ферромагнитные свойства. Полученные данные свидетельствуют об устойчивости сегментированных наноструктур и возможности их исследования в течение длительного времени без защиты от окисления кислородом воздуха.



**Рис. 4.25.** Морфология и элементный состав сегментированной нанонити  $\text{Ni}_{1000} - [\text{Au}_{500} - \text{Ni}_{10} - \text{Au}_{500} - \text{Ni}_{25} - \text{Au}_{500} - \text{Ni}_{50} - \text{Au}_{500} - \text{Ni}_{25}]_n$ . Данные РЭМ (а), ПЭМ и элементного картирования участков Au/Ni/Au с длиной ферромагнитной прослойки (б) 46 нм, (в) 23 нм и (г) 7 нм.

**Рис. 4.26.** Картирование сегментированной нанонити в области границ 46-нм ферромагнитного слоя Ni с сегментами Au. Анализ выполнен после длительного хранения суспензии нанонитей в изопропанолe.

Карты электронной дифракции с ограниченных областей, в которых оказывается Ni сегмент с прилегающими к нему концами Au сегментов или же только часть золотого участка нанонити, свидетельствуют об эпитаксиальном росте слоёв различных металлов (рис. 4.27). Золото кристаллизуется в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре (ICDD PDF 2, карточка [4-784]), образуя монокристаллические зёрна с поперечным размером, ограниченным стенками пор, и длиной более 250 нм (рис. 4.27б). Согласно рис. 4.27в, рефлексы от никеля на электронной дифракции соответствуют ГЦК фазе (ICDD PDF 2, карточка [4-850]), индексируются в той же зоне  $[\bar{1}11]$  и наблюдаются при тех же азимутальных углах (см. семейство отражений (220)).



**Рис. 4.27.** (а) Данные просвечивающей электронной микроскопии Au/Ni/Au участка сегментированной нанонити. Выделены области, с которых были зарегистрированы картины электронной дифракции для золотого сегмента (б) и Ni слоя между двумя Au сегментами (в).

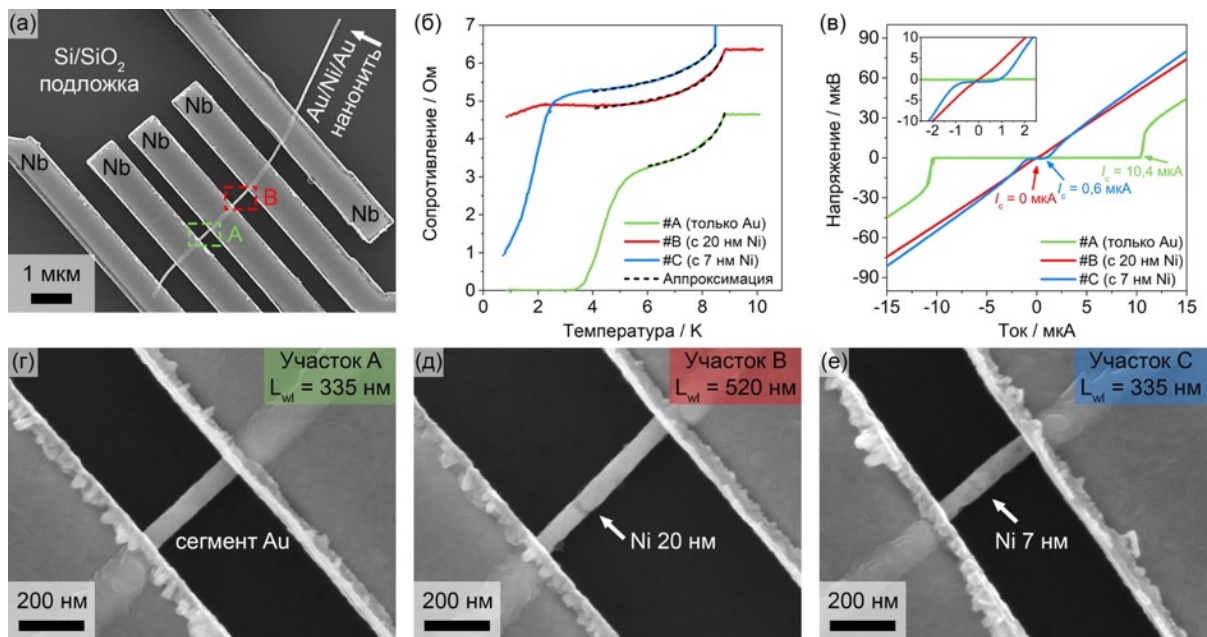
Типичное РЭМ-изображение гибридной SNFNS-структуры на основе сегментированной Au/Ni/Au нанонити и планарных напылённых Nb электродов приведено на рис. 4.28. Температурные зависимости сопротивления и ВАХ джозефсоновских переходов с различным расстоянием между Nb контактами и толщиной F-слоя представлены на рис. 4.28б и 4.28в соответственно. Джозефсоновские переходы А и В основаны на участках одной нанонити (рис. 4.28а), а третий переход С – другой сегментированной нанонити схожего диаметра 65 нм. Фрагмент нанонити А имеет длину 335 нм и состоит только из Au (рис. 4.28г). Фрагмент В с длиной 520 нм является продолжением той же самой сегментированной нанонити и содержит прослойку Ni толщиной 20 нм (рис. 4.28д). Джозефсоновский контакт С с длиной слабой связи 335 нм включает 7-нм прослойку Ni (рис. 4.28е).

Излом на кривых  $R(T)$  при температуре  $\sim 8,8$  К вызван переходом Nb контактов в сверхпроводящее состояние (рис. 4.28б). Дальнейшее охлаждение образца приводит к постепенному наведению сверхпроводимости в части нанонитей, находящиеся под контактами. Анализ участка кривых  $R(T)$  вблизи критической температуры Nb (см. пунктирные линии на рис. 4.28б) согласно уравнению (39) показывает, что параметр  $A$  лежит в достаточно узком диапазоне  $1,5 \pm 0,2$  Ом для всех трёх участков нанонитей А, В и С, свидетельствуя о схожих свойствах границ Nb/Au.

При  $T < 3,3$  К переход А обладает нулевым сопротивлением, что свидетельствует о наведении сверхпроводимости в Au сегмент длиной 335 нм (зелёная кривая на рис.

4.28б). Сопротивление участка В, в состав которого входит 20-нм прослойка Ni, остаётся постоянным до 2,2 К, а при дальнейшем снижении температуры начинает уменьшаться (красная кривая на рис. 4.28б). Сопротивление гибридной SNFNS структуры с F-слоем толщиной 7-нм (участок С) снижается практически до нуля при охлаждении до 1,2 К (синяя кривая на рис. 4.28б).

На ВАХ, зарегистрированных при температуре 1,2 К, участок А демонстрирует типичную для сверхпроводящего контакта зависимость  $U(I)$  с  $I_c = 10,4$  мкА. Участок В проявляет чисто омическое поведение. На ВАХ для участка С, содержащего самую тонкую 7-нм прослойку Ni, заметно изменение величины  $dU/dI$  в области малых токов, вызванное проявлением эффекта Джозефсона (рис. 4.28в). Критический ток для данной структуры составил 0,6 мкА. Стоит обратить внимание, что длины (335 нм) и диаметры (65 нм) нанонитей, выступающих слабой связью в переходах А и С близки друг к другу, в то время как значение критического тока для участка А более чем в 17 раз выше. Это связано с частичным подавлением наведённой сверхпроводимости в нормальном металле участка С ферромагнетиком.

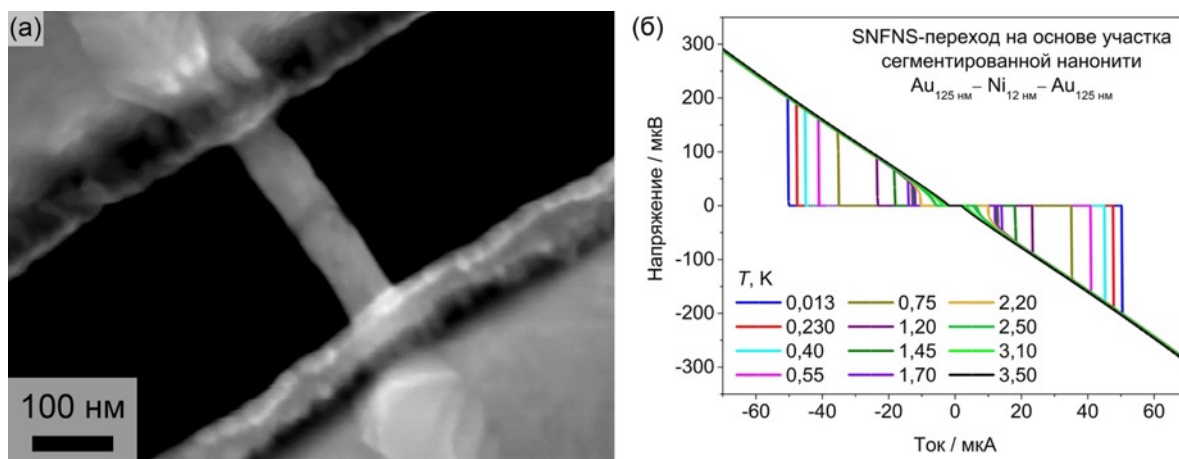


**Рис. 4.28.** (а) Микрофотография единичной сегментированной нанонити с планарными Nb электродами. Стрелкой показан длинный никелевый сегмент, указывающий на начало нанонити. Зависимости  $R(T)$  в нулевом магнитном поле (б) и  $U(I)$  при 1,2 К (в) для гибридных систем Nb/Au/Ni/Au/Nb с различной толщиной Ni сегмента. РЭМ-изображения слабых связей: (г) участок А – длина 335 нм, без Ni сегмента; (д) участок В – длина 520 нм, Ni сегмент толщиной 20 нм; (е) участок С – длина 335 нм, Ni сегмент толщиной 7 нм.

Для наведения сверхпроводимости на всю длину слабой связи были проведены эксперименты с гибридным SNFNS-джозефсоновским переходом на базе 262-нм участка сегментированной Au/Ni/Au нанонити с 12-нм ферромагнитной прослойкой (рис. 4.29).

Критический ток такого джозефсоновского контакта увеличивался с 1,5 мкА до 50,0 мкА с понижением температуры от 3,5 К до 13,0 мК (рис. 4.29б).

Таким образом, созданные гибридные джозефсоновские переходы, объединяющие планарные Nb контакты, полученные методами электронной литографии, магнетронного распыления и ионного травления, с сегментированными анизотропными наноструктурами, синтезированными методом темплатного электроосаждения, являются первой в мире демонстрацией SFS-джозефсоновских переходов на основе единичных нанонитей. Предложенные подходы к формированию джозефсоновских контактов расширяют спектр перспективных методов нанотехнологий, пригодных для создания миниатюрных квантовых и спинтронных устройств.



**Рис. 4.29.** Морфология (а) и ВАХ (б) гибридного SNFNS-джозефсоновского перехода с планарными Nb контактами и слабой связью из сегментированной Au/Ni/Au нанонити. Длина слабой связи 262 нм, толщина Ni слоя – 12 нм.

### 4.3 Гиперболические метаматериалы на основе упорядоченных массивов металлических наностержней

#### 4.3.1 Численный расчёт оптических свойств

Оптические свойства нанокompозитов, содержащих упорядоченные массивы металлических наностержней в диэлектрической матрице АОА, могут быть описаны с применением модели эффективной анизотропной среды Максвелла-Гарнетта [R21]. Для рассматриваемого случая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  принимает тензорный вид:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon'_\perp + \varepsilon''_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_\perp + \varepsilon''_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_\parallel + \varepsilon''_\parallel \end{pmatrix}. \quad (40)$$

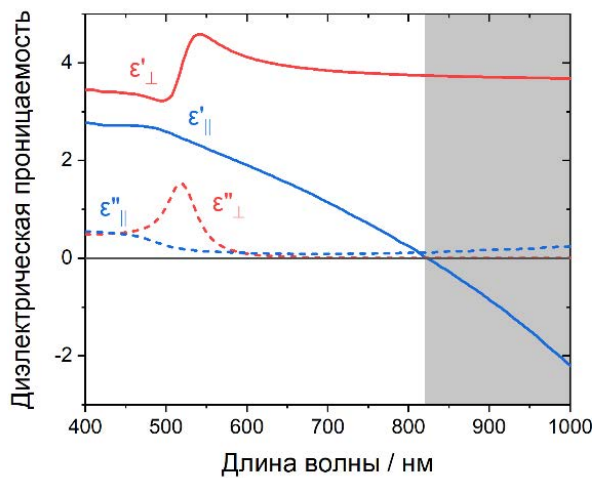
В данном случае ось  $z$  сонаправлена с длинной осью наностержней ( $\varepsilon_\parallel = \varepsilon_{zz}$ ,  $\varepsilon_\perp = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ ). В качестве исходных данных использовали диэлектрические проницаемости сапфира и золота, взятые из справочника [R22].

Рассчитанные спектры действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей диэлектрической проницаемости приведены на рис. 4.30. В поперечном направлении ( $\epsilon'_{\perp}$ ) действительная часть диэлектрической проницаемости проходит через полюс (далее Epsilon Near Pole или ENP) в области  $\lambda \approx 520$  нм, тогда как в продольном направлении ( $\epsilon'_{\parallel}$ ) наблюдается пересечение нуля (далее Epsilon Near Zero или ENZ) при 820 нм.

В случае немагнитного материала с  $\mu = 1$ , обладающего одноосной анизотропией, для  $p$ -поляризованного света закон дисперсии имеет следующий вид:

$$\frac{k_x^2 + k_y^2}{\epsilon_{\parallel}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{\perp}} = \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (41)$$

где  $k_{x,y,z}$  – соответствующие компоненты волнового вектора,  $\omega$  и  $c$  имеют своё обычное значение. В спектральной области, где выполняется условие  $\epsilon_{\parallel} \cdot \epsilon_{\perp} < 0$  (при длинах волн, превосходящих  $\lambda_{ENZ}$ ), наблюдается уникальное свойство рассматриваемых нанокomпозитных материалов – изочастотная поверхность приобретает форму двуполостного гиперboloида, что не свойственно обычным материалам, для которых характерна эллиптическая дисперсия. Поэтому рассматриваемые нанокomпозиты, содержащие упорядоченные массивы металлических наностержней в диэлектрической матрице АОА, относят к гиперболическим метаматериалам (ГММ).



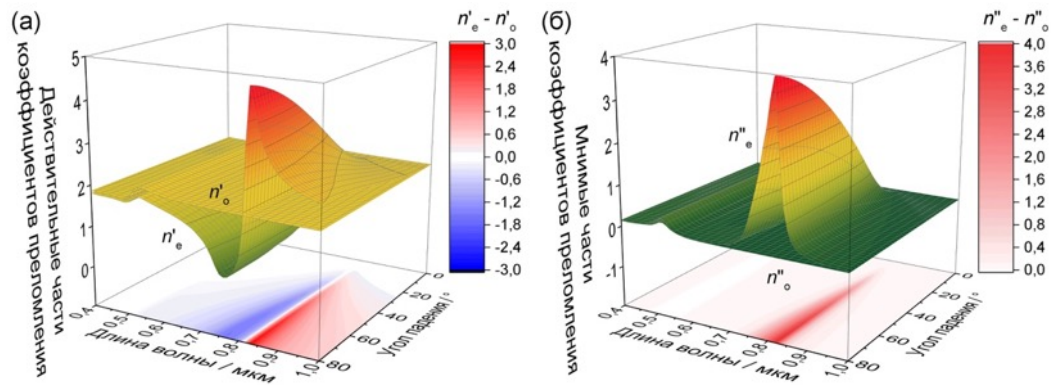
**Рис. 4.30.** Расчётные спектры компонент тензора  $\epsilon$  в модели эффективной анизотропной среды для ГММ с долей золота 8 об. % и длиной наностержней 190 нм. Серым показана область гиперболической дисперсии света.

Анизотропия структуры пористого АОА и нанокomпозитов на его основе является причиной возникновения двулучепреломления – разделения проходящего через материал света с произвольной поляризацией на обыкновенную ( $s$ -поляризация, вектор  $\vec{E}$  перпендикулярен плоскости падения) и необыкновенную волны ( $p$ -поляризация, вектор  $\vec{E}$  лежит в плоскости падения). Показатели преломления для  $s$ - и  $p$ -поляризованных волн рассчитывали следующим образом [R21]:

$$n_o = \sqrt{\epsilon_{\perp}}, \quad (42)$$

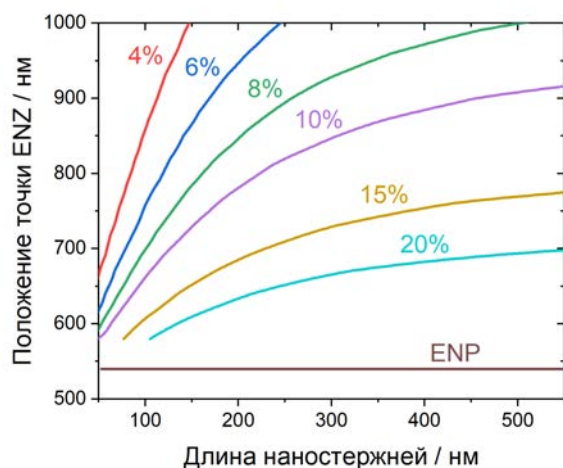
$$n_e = \sqrt{\varepsilon_{\perp} + \sin^2 \theta (1 - \varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{\parallel})}, \quad (43)$$

где  $\theta$  – угол падения света на плоскость пористой плёнки АОА. В окрестности точки ENZ разность действительных частей показателей преломления  $n'_e - n'_o$  достигает  $\sim 3$  (рис. 4.31а), более чем в 100 раз превышая типичные значения для природных кристаллов (например, для кварца данная величина равняется  $\sim 0,01$  при  $\lambda = 820$  нм [R22]). Коэффициент поглощения зависит от мнимой части показателя преломления  $n''$  следующим образом:  $\mu = 2\omega n''/c$ . Поэтому в обеих особых точках ГММ (ENZ и ENP) наблюдаются минимумы пропускания света, что подтверждено как теоретическим расчётом (рис. 4.31б), так и экспериментально. Отметим, что вблизи ENP выраженное поглощение характерно как для  $s$ -, так и для  $p$ -компоненты, тогда как в области ENZ преимущественно поглощается  $p$ -поляризованный свет; при этом поглощение усиливается с увеличением угла падения.



**Рис. 4.31.** Расчётные частотно-угловые спектры показателя преломления для обыкновенной ( $n_o$ ) и необыкновенной ( $n_e$ ) волн: (а) действительная часть; (б) мнимая часть. Расчёты проведены в модели эффективной анизотропной среды для нанокompозита Au/AOA с долей золота 8 об. % и средней длиной наностержней 190 нм. На проекциях показаны разности компонент показателя преломления для необыкновенной и обыкновенной волн.

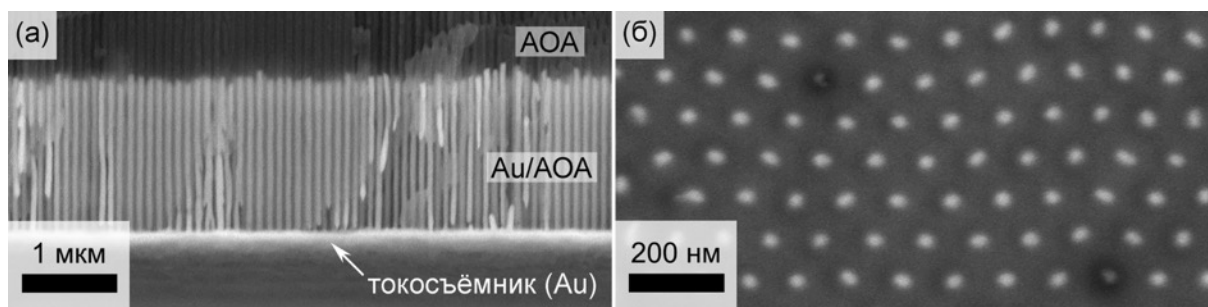
Положение ENP практически не чувствительно к геометрическим параметрам ГММ и определяется главным образом его фазовым составом. Напротив, спектральная позиция ENZ зависит от длины наностержней и объёмной доли металла ( $\zeta$ ); причём при меньших  $\zeta$  влияние длины металлических наноструктур выражено сильнее (рис. 4.32). Из этого следует, что темплат должен обладать не только упорядоченным расположением пор, но и низкой пористостью.



**Рис. 4.32.** Влияние длины наностержней для ГММ на основе АОА на спектральное положение точек ENP и ENZ. Расчет выполнен для различных объемных долей Au в нанокompозите.

### 4.3.2 Оптические свойства гиперболических метаматериалов на основе упорядоченных массивов наностержней

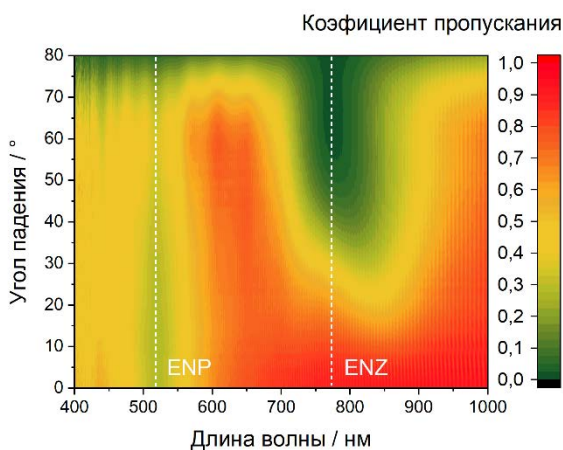
Пример морфологии ГММ на основе массива Au наностержней в диэлектрической матрице АОА представлен на рис. 4.33. Оптимальные условия формирования темплата и последующего электроосаждения плазмонного металла позволяют получить упорядоченный массив наностержней с узкими распределениями по длине и диаметру.



**Рис. 4.33.** Морфология нанокompозита Au/АОА по данным РЭМ: (а) поперечный срез; (б) нижняя поверхность ГММ, слой токосъёмника предварительно удалён селективным травлением Ag плазмой.

На рис. 4.34 представлены спектры пропускания *p*-поляризованного света через массив Au наностержней длиной 188 нм в диэлектрической матрице АОА. На спектре наблюдаются два минимума, соответствующие возбуждению плазмонных резонансов: поперечного (коротковолновая полоса) и продольного (длинноволновая полоса) относительно длинной оси наностержней. Добротность и положение поперечного резонанса практически не зависят от угла падения и поляризации и в основном определяются химическим составом композитного материала. Продольный резонанс, наблюдаемый при больших длинах волн, проявляется только при наклонном падении *p*-поляризованного света: с ростом угла падения увеличивается компонента вектора  $\vec{E}$  вдоль оси наностержней, что приводит к уменьшению пропускания. Положение продольного резонанса определяется одновременно длиной наностержней, объёмной

долей металла и фазовым составом нанокомпозита. Отметим совпадение положений экспериментально наблюдаемых полос плазмонных резонансов с рассчитанными положениями точек ENP и ENZ. В указанных областях длин волн наблюдаются максимумы на спектре мнимой части показателя преломления, пропорциональной поглощению (рис. 4.31б).



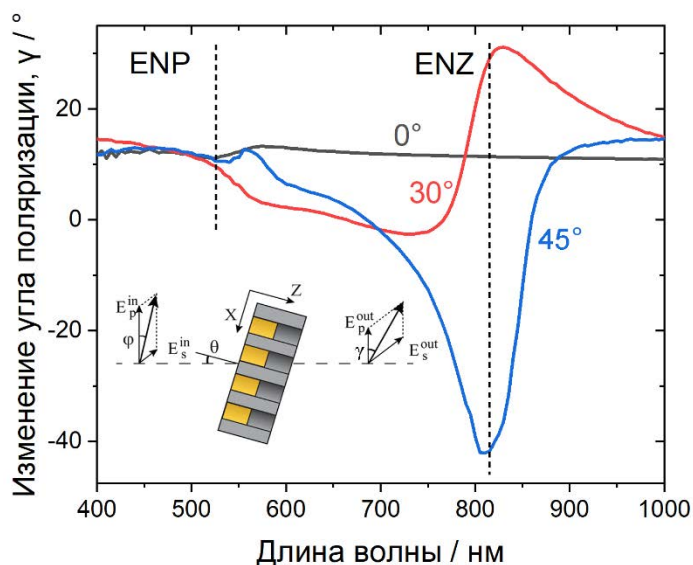
**Рис. 4.34.** Пропускание  $p$ -поляризованного света для упорядоченного массива Au наностержней длиной 188 нм, находящихся в диэлектрической матрице АОА. Доля металла в заполненной части темплата 8 об. %.

Следовательно, массивы Au наностержней демонстрируют поведение ГММ, а резонансное поглощение связано с особенностями в окрестностях ENP и ENZ. При  $\lambda > \lambda_{ENZ}$  распространение света описывается гиперболическим законом дисперсии.

Спектры изменения угла поворота плоскости поляризации света, прошедшего через ГММ, приведены на рис. 4.35. При нормальном падении ( $\theta = 0^\circ$ ) показатели преломления для  $s$ - и  $p$ -поляризованной волн совпадают (ур. (42), (43); рис. 4.31), поэтому значимого изменения поляризации не наблюдается (чёрная кривая на рис. 4.35). При наклонном падении падающий пучок разделяется на две волны (обыкновенную и необыкновенную), которые из-за различия действительных частей  $n$  (рис. 4.31а) распространяются с разными фазовыми скоростями. В результате к выходу из ГММ набегает разность фаз, приводящая к эллиптичности поляризации. Дополнительно поворот поляризации вызывает преимущественное поглощение необыкновенной волны (рис. 4.31б). Поэтому спектры изменения угла поворота главных осей поляризационного эллипса  $\gamma$  для ГММ на основе Au/АОА нанокомпозита вблизи ENZ демонстрируют знакопеременное поведение, а максимальное значение модуля угла поворота превышает  $40^\circ$  (рис. 4.35).

Отметим, что при облучении ГММ на основе массива наностержней только  $p$ - или  $s$ -поляризованным светом двулучепреломление не происходит. Однако даже небольшая добавка ортогональной компоненты поляризации может существенно усиливаться в ГММ. Характерный пример – усиление гиротропных эффектов при модификации гиперболических метаматериалов ферромагнетиком. В работе синтезированы и изучены

два типа магнитных ГММ структур: (i) массивы наностержней с напылённой на поверхность нанокомпозита металл/АОА тонкой ферромагнитной плёнкой [67, 69, 79] и (ii) массивы биметаллических Au/Ni наностержней (рис. 4.36а) [78–81].



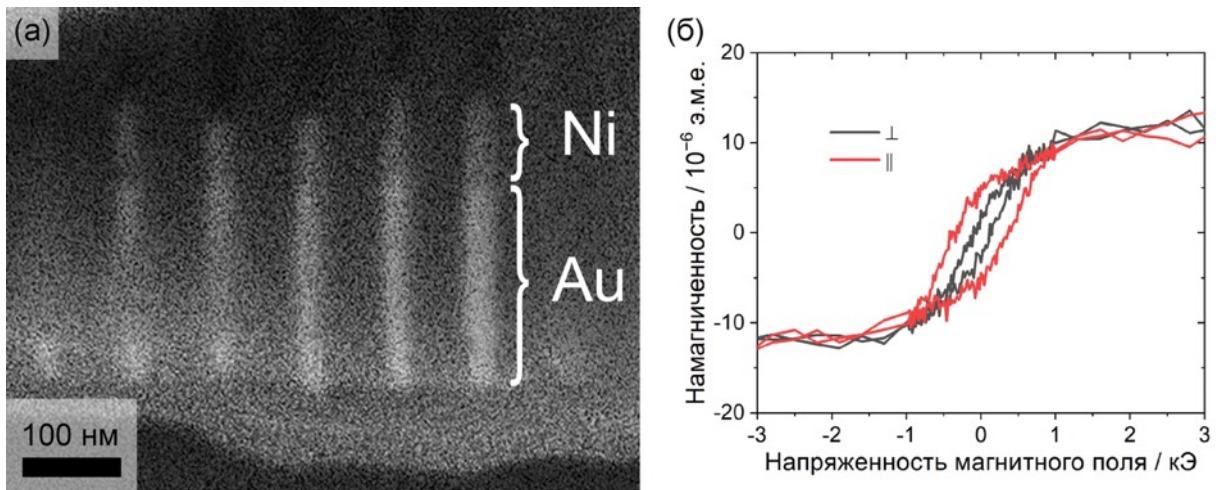
**Рис. 4.35.** Спектры изменения угла поворота главных осей поляризационного эллипса нанокомпозита Au/АОА при различных углах падения света  $\theta$ :  $0^\circ$  (чёрная линия),  $30^\circ$  (красная линия) и  $45^\circ$  (синяя линия).

Биметаллические Au/Ni наностержни формировали последовательным электроосаждением плазмонного (Au, длина  $188 \pm 8$  нм) и ферромагнитного (Ni, длина  $70 \pm 3$  нм) сегментов из индивидуальных электролитов. Доля металла в заполненной части диэлектрической матрицы АОА составляла 8 об. %. Кривые перемагничивания нанокомпозита Au/Ni/АОА для двух направлений внешнего магнитного поля относительно длинных осей нанонитей представлены на рис. 4.36б. Выраженная геометрическая анизотропия ферромагнитных сегментов приводит к различию размагничивающих факторов в разных направлениях и, как следствие, ось лёгкого намагничивания оказывается направлена вдоль нанонитей. При приложении магнитного поля в этом направлении коэрцитивная сила оказывается выше. Поле насыщения близко для обоих направлений и составляет  $\sim 1,5$  кЭ. Для более длинных ферромагнитных сегментов и монометаллических ферромагнитных нанонитей Ni данные особенности были выражены сильнее [49–56, 61, 62].

Магнитооптические свойства ГММ измеряли при приложении поля вдоль и поперёк направления распространения света и количественно описывали с помощью расчёта магнитного контраста ( $C$ ):

$$C = \frac{T_+ - T_-}{T_+ + T_-} \quad (44)$$

Здесь  $T_+$  и  $T_-$  – коэффициенты пропускания, измеренные при противоположных направлениях внешнего насыщающего магнитного поля.

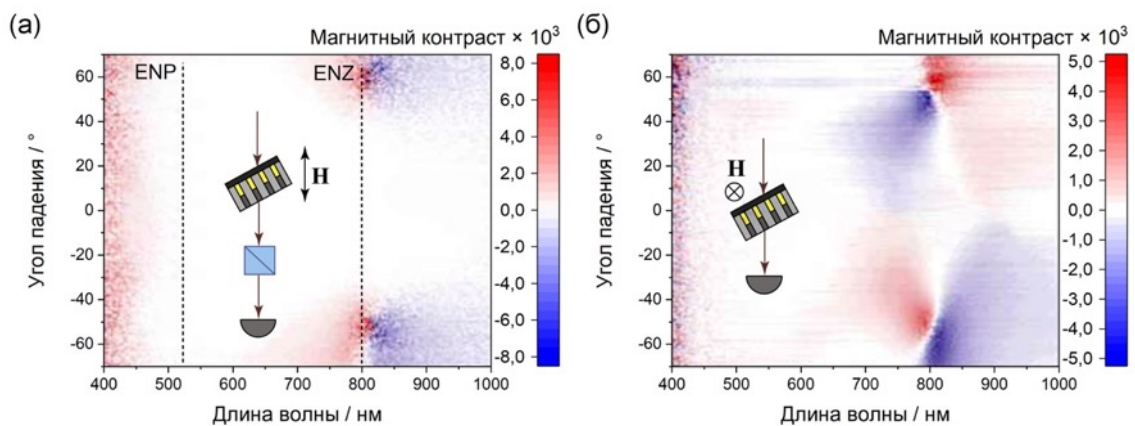


**Рис. 4.36.** Морфология и магнитные свойства ГММ, основанного на упорядоченном массиве бисегментных Au/Ni наностержней, расположенных в диэлектрической матрице АОА. (а) РЭМ-изображение поперечного сечения нанокомпозита; (б) петли магнитного гистерезиса, зарегистрированные в продольном (красная кривая) и поперечном (чёрная кривая) полях.

Для ГММ на основе массивов бисегментных наностержней наибольшие значения  $C$  наблюдались при углах падения 50–55° вблизи ENZ и составляли 0,25% для геометрии Фохта и 0,6% – в геометрии Фарадея (рис. 4.37).

Несмотря на различия в геометрии, для магнитных ГММ обоих типов характерен одинаковый механизм формирования магнитного контраста [79, 81]. В геометрии Фарадея на пути света от образца до детектора был установлен анализатор под углом 45° к плоскости падения  $p$ -поляризованного света. Согласно закону Малюса, магнитный контраст в данной геометрии пропорционален углу поворота главных осей поляризационного эллипса  $\gamma$ :

$$C \approx \frac{\cos^2(45^\circ - \gamma) - \cos^2(45^\circ + \gamma)}{\cos^2(45^\circ - \gamma) + \cos^2(45^\circ + \gamma)} = \sin 2\gamma \approx 2\gamma. \quad (45)$$



**Рис. 4.37.** Магнитный контраста ГММ-структур на основе массивов бисегментных Au/Ni наностержней. Измерения проведены в геометрии Фарадея (а) и Фохта (б).

Магнитные ГММ рассматривали в виде двухслойных структур (рис. 4.37):

- 1) ферромагнитный слой (Ni плёнка на поверхности нанокompозита Au/АОА или часть АОА, заполненная Ni) практически не вносит вклад в двулучепреломление, но из-за гиротропии среды вызывает поворот плоскости поляризации на небольшой угол;
- 2) слой нанокompозита с плазмонными (Au или Ag) наностержнями существенно усиливает поворот поляризационного эллипса из-за большой разницы действительных и мнимых компонент  $n$  для обыкновенной и необыкновенной волн, падающих на образец (рис. 4.31).

Сравнение величины фарадеевского вращения для различных структур подтверждает предложенный механизм: Ni плёнка на поверхности АОА с пустыми порами вращает плоскость поляризации менее чем на  $0,1^\circ$ , тогда как на поверхности ГММ плёнка такой же толщины приводит к усилению эффекта на два порядка [69]. Чем ближе длина волны к ENZ, тем больше разности  $n'_e - n'_o$  и  $n''_e - n''_o$ , вследствие чего возрастает  $\gamma$  и увеличивается  $C$ . В непосредственной близости к ENZ разность  $n'_e - n'_o$  меняет знак, что приводит к изменению направления вращения плоскости поляризации и смене знака магнитного контраста.

Отметим, что так как в геометрии Фохта регистрировали суммарную интенсивность прошедшего света через ГММ, эффект двулучепреломления не влияет на регистрируемую величину. Магнитный контраст возникает из-за спектрального сдвига точки ENZ. Внешнее магнитное поле изменяет показатель преломления ферромагнитного слоя и тем самым влияет на длину волны возбуждения продольных цилиндрических плазмонов в наностержнях.

Таким образом, комбинация ферромагнитного и ГММ слоёв обеспечивает возможность тонкой подстройки оптического отклика материала посредством магнитного поля. Из-за чрезвычайно сильного двулучепреломления массивы бисегментных наностержней могут применяться в качестве сверхтонких магнитоуправляемых конвертеров поляризации света.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы диссертации обладают фундаментальной новизной, практической значимостью, были внедрены в производственный процесс, опубликованы в высокорейтинговых журналах и защищены патентами. Полученные результаты:

- вносят вклад в развитие современных нанотехнологий и наноматериалов, а также химии твёрдого тела, существенно расширяя знания о пористой структуре анодного оксида алюминия, способах её прецизионного контроля и возможностях применения данного материала для получения нанокомпозитов и анизотропных наноструктур с уникальными магнитными, оптическими и электрическими свойствами;

- вносят методический вклад в развитие способов анализа пространственно-упорядоченных наноструктур, в частности количественного анализа упорядочения пор анодного оксида алюминия;

- вносят практический вклад в области создания гиперболических метаматериалов, гибридных джозефсоновских контактов со слабой связью в виде единичных нанонитей, планарных термokatалитических газовых сенсоров, инновационных декоративных покрытий алюминиевых сплавов.

Теоретическая значимость и новизна научных исследований связаны с обнаружением корреляции между природой лимитирующей стадии анодирования и степенью упорядочения пористой структуры АОА. На основе данного открытия предложен способ направленного поиска условий самоупорядочения структуры АОА. В области создания анизотропных наноструктур методом темплатного электроосаждения разработаны теоретические модели, позволяющие понять причину неоднородности скоростей роста металла в порах и предложить методы борьбы с этим явлением.

Разработанные и оптимизированные методики синтеза АОА и наноструктурированных материалов на его основе используются в учебном процессе для подготовки студентов старших курсов факультета наук о материалах и химического факультета МГУ в рамках спецпрактикума «Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов».

## ВЫВОДЫ

- 1) Разработаны фундаментальные основы управления пористой структурой АОА на макро и мезо уровне, предложены и успешно реализованы практические подходы к созданию функциональных наноструктурированных материалов, а также устройств на основе пористых плёнок анодного оксида алюминия: калибровочных решёток, элементов нанофотоники и сверхпроводниковой микроэлектроники, планарных термокаталитических газовых сенсоров с низким энергопотреблением, фотоннокристаллических декоративных покрытий алюминиевых сплавов с повышенной архитектурной выразительностью.
- 2) Установлено, что в плоскости плёнок АОА поперечный ориентационный порядок может распространяться на макроскопические расстояния и ограничен лишь размером монокристаллических областей подвергаемого анодированию алюминия. Продольный ориентационный порядок в направлении роста пор распространяется на десятки микрон и для плёнок, полученных методом двухстадийного анодирования, может сохраняться по всей толщине АОА. Позиционный порядок в плоскости плёнки даже для АОА с упорядоченной структурой остаётся ближним (около 10–20 периодов структуры).
- 3) Показано, что самоорганизация пористой структуры АОА основана на укрупнении доменов за счёт остановки роста и ветвления пор на границе разориентированных доменов. Рост позиционного порядка в плоскости оксидной плёнки (рост доменов) и продольного ориентационного порядка на начальном этапе при анодировании Al(100) и Al(110) происходит быстрее, чем в случае Al(111). Мозаичность структуры уменьшается по степенному закону от времени анодирования с максимальным показателем степени для Al(111). В случае Al(100) дальний ориентационный порядок в плоскости плёнки в структуре АОА отсутствует.
- 4) Впервые обнаружено, что степень упорядочения пористой структуры АОА коррелирует с природой лимитирующей стадии формирования оксида. Упорядочение наблюдается при напряжении, соответствующем верхней границе кинетического режима, а также в диффузионном режиме анодирования. В условиях смешанной кинетики упорядочения пор не происходит из-за неоднородного фронта роста АОА. Увеличение температуры приводит к смещению обеих границ смешанного режима анодирования в область меньших напряжений. С ростом температуры разупорядочение структуры АОА, формируемого в кинетическом режиме, происходит при меньшей толщине оксидной плёнки. Коэффициент

объёмного расширения материала, вызванный окислением металла, при формировании пористых плёнок с упорядоченной структурой превышает 1,4.

- 5) Показано, что многоступенчатый отжиг плёнок АОА с малой скоростью нагрева (менее  $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) вблизи фазовых переходов позволяет получить из исходно аморфного материала пористые кристаллические плёнки из низкотемпературных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (преимущественно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) или  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , сохраняющие исходную морфологию с цилиндрическими сонаправленными порами. Плёнки из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладают более высокой удельной поверхностью и высоким коэффициентом пропускания в оптическом диапазоне, в то время как скорость растворения пористых плёнок  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в агрессивных средах на четыре порядка ниже, чем у исходного материала.
- 6) Созданы планарные термokatалитические газовые сенсоры с низким энергопотреблением на основе пористых плёнок  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выполняющих одновременно роль подложки для тонкопленочных Pt микронагревателей и носителя катализатора окисления горючих газов. При детектировании метана достигнут выходной сигнал 15 мВ/об. %  $\text{CH}_4$  при температуре активной зоны сенсора  $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 7) С помощью программируемого анодирования при циклически изменяющемся напряжении получены одномерные фотонные кристаллы на основе АОА с порами переменного диаметра, в том числе содержащие несколько слоёв с малой/большой пористостью в каждом периоде структуры. Показано, что варьирование параметров анодирования позволяет задавать положения фотонных запрещённых зон во всём видимом, УФ-В и ближнем ИК диапазонах, а также осуществить контроль пропускания в области этих зон.
- 8) Показано, что финишная электрохимическая обработка алюминиевых сплавов, реализуемая по аналогии с процессами получения одномерных фотонных кристаллов АОА, может применяться для формирования устойчивых к агрессивным химическим средам декоративных покрытий, цвет которых зависит от угла наблюдения.
- 9) Установлено, что дефекты пористой структуры АОА (ветвление пор, тупиковые каналы) при темплатном электроосаждении оказывают негативное влияние на однородность заполнения пор металлом, так же как и прогрессирующее зарождение металла, параллельное выделение водорода в условиях ограниченной геометрии и отсутствие перемешивания электролита. Экспериментально продемонстрировано, что при оптимизированных условиях электроосаждения

могут быть получены массивы нанонитей с дисперсией по длине менее 10%. Управление объёмной долей металла в нанокompозите возможно путём контролируемого создания заблокированных пор при повышении напряжения анодирования.

10) С помощью контролируемого темплатного электроосаждения были получены стабильные упорядоченные массивы анизотропных металлических наноструктур и единичные нанонити, востребованные в различных областях современной науки и техники:

– массивы Fe, Co, Ni нанонитей и сегментированных нанонитей с ферромагнитными сегментами интересны в качестве модельных объектов для изучения процессов перемагничивания анизотропных наноструктур, магнитного и интерференционного вкладов в рассеяние поляризованных нейтронов, а в перспективе – и других физических эффектов, чувствительных как к одноосной анизотропии формы объектов, так и магнитокристаллической анизотропии зёрен, из которых они состоят;

– массивы In сверхпроводящих нанонитей разного диаметра использованы для исследования размерных эффектов для критических полей и температуры сверхпроводящего перехода;

– упорядоченные массивы золотых и серебряных наностержней с узким распределением по размерам в диэлектрической матрице АОА проявляют свойства гиперболических метаматериалов и перспективны для создания подстраиваемых миниатюрных преобразователей поляризации света. Добавление ферромагнитной компоненты путём вакуумного напыления тонкой плёнки на поверхность нанокompозита или электроосаждения ферромагнитных сегментов позволило сделать такие устройства магнитоуправляемыми;

– гибридные джозефсоновские контакты на основе единичных нанонитей, в том числе с тонкими (несколько нм) ферромагнитными сегментами, перспективны при конструировании компактных элементов сверхпроводниковой квантовой электроники и сверхпроводящих нейронных сетей.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [R1] Протоколь 50-го засѣданія Физическаго Общества при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ. 13-го Декабря 1877 года // Журналь Русскаго Химическаго Общества и Физическаго Общества, 1878, Т. 10, С. 1–4.
- [R2] Bengough G.D., Stuart J.M., Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys, GB Patent 223994, 1923. <https://patents.google.com/patent/GB223994A/en>.
- [R3] 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.
- [R4] Lee W., Park S.J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chemical Reviews*, 2014, Vol. 114, № 15, P. 7487–7556. DOI: 10.1021/cr500002z.
- [R5] Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M. Revisiting anodic alumina templates: from fabrication to applications // *Nanoscale*, 2021, Vol. 13, N. 2227, DOI: 10.1039/d0nr07582e.
- [R6] Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Сыромятников А.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Эккерлебе Х. Двумерные пространственно-упорядоченные системы  $Al_2O_3$ : исследование методом малоуглового рассеяния нейтронов // *Письма в ЖЭТФ*, 2007, Т. 85, № 9, С. 549–554, DOI: 10.1134/S0021364007090081.
- [R7] Roslyakov I.V., Kushnir S.E., Novikov V.B., Dotsenko A.A., Tsymbarenko D.M., Sapoletova N.A., Murzina T.V., Stolyarov V.S., Napolskii K.S. Three-Dimensional Photonic Crystals Based on Porous Anodic Aluminum Oxide // *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, Vol. 15, P. 4319–4326. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.4c00537.
- [R8] Bograchev D.A., Kabanova T.B., Davydov A.D. Electrodeposition of metals into nano/micropores of templates: a type of electrochemistry under confinement (review) // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2025, Vol. 29, P. 1309–1340, DOI: 10.1007/s10008-024-06118-8.
- [R9] Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Simulation of inhomogeneous pores filling in template electrodeposition of ordered metal nanowire arrays // *Electrochimica Acta*, 2013, Vol. 112, P. 279–286, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.171.

- [R10] Bograchev D.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Modeling of metal electrodeposition in the pores of anodic aluminum oxide // Russian Journal of Electrochemistry, 2015, Vol. 51, № 9, P. 799–806, DOI: 10.1134/S1023193515090049.
- [R11] Napolskii K.S., Barczuk P.J., Vassiliev S.Yu., Veresov A.G., Tsirlina G.A., Kulesza P.J. Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity // Electrochimica Acta, 2007, Vol. 52, № 28, P. 7910–7919, DOI: 10.1016/j.electacta.2007.06.043.
- [R12] Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, 2000, 864 p.
- [R13] Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // Electrochimica Acta, 1983, Vol. 28, P. 879–889, DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- [R14] Valvoda V., Järvinen M. On The Harris Texture Index // Powder Diffraction, 1990, Vol. 5, № 4, P. 200–203, DOI: 10.1017/S0885715600015797.
- [R15] Lide D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, Taylor & Francis, 2003, 2474 p.
- [R16] Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals // Advances in Physics, 2001, Vol. 50, № 6, P. 499–537, DOI: 10.1080/00018730110102187.
- [R17] Jung M., Noh H., Doh Y.-J., Song W., Chong Y., Choi M.-S., Yoo Y., Seo K., Kim N., Woo B.-C., Kim B., Kim J. 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/nn1035679.
- [R18] Yao H., Duan J., Mo D., Günel H. Y., Chen Y., Liu J., Schäpers T. Optical and electrical properties of gold nanowires synthesized by electrochemical deposition // Journal of Applied Physics, 2011, Vol. 110, № 9, N. 094301, DOI: 10.1063/1.3656733.
- [R19] Soloviev I.I., Bakurskiy S.V., Ruzhickiy V.I., Klenov N.V., Kupriyanov M.Yu., Golubov A.A., Skryabina O.V., Stolyarov V.S. Miniaturization of Josephson junctions for digital superconducting circuits // Physical Review Applied, 2021, Vol. 16, № 4, N. 044060, DOI: 10.1103/PhysRevApplied.16.044060.
- [R20] Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Yu., Veretennikov A.V., Golubov A.A., Aarts J. Coupling of two superconductors through a ferromagnet: Evidence for a  $\pi$  junction // Physical Review Letters, 2001, Vol. 86, № 11, P. 2427–2430, DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.2427.

[R21] Atkinson R., Hendren W.R., Wurtz G.A., Dickson W., Zayats A.V., Evans P., Pollard R.J. Anisotropic optical properties of arrays of gold nanorods embedded in alumina // Physical Review B, 2006, Vol. 73, N. 235402, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.235402.

[R22] Palik E.D., Handbook of optical constants of solids, New York: Academic Press, 1985, 804 p.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Садыков А.И., Сучкова Т.А., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б., Напольский К.С. Эффективность формирования пористых оксидных пленок при анодном окислении алюминия // *Электрохимия*, 2018, Т. 54, № 11, С. 999–1009, DOI: 10.1134/S0424857018130194. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
2. Leontiev A.P., Napolskii K.S. Probing Barrier Oxide Layer of Porous Anodic Alumina by In Situ Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, Vol. 168, № 7, N. 071511, DOI: 10.1149/1945–7111/ac131e. Импакт-фактор: 3,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
3. Roslyakov I.V., Sotnichuk E.O., Sotnichuk S.V., Kushnir S.E., Napolskii K.S. Kinetic and crystallographic control of self-ordering of pores in anodic aluminium oxide // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2025, Vol. 29, № 4, P. 1341–1373, DOI: 10.1007/s10008-024-06132-w. Импакт-фактор: 2,6. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 2.
4. Садыков А.И., Леонтьев А.П., Кушнир С.Е., Лукашин А.В., Напольский К.С. Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот // *Журнал неорганической химии*, 2021, Т. 66, № 2, С. 265–273, DOI: 10.31857/S0044457X21020185. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
5. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. Role of Electrode Reaction Kinetics in Self-Ordering of Porous Anodic Alumina // *Electrochimica Acta*, 2017, Vol. 241, P. 362–369, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.140. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
6. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. Aluminium anodizing in selenic acid: electrochemical behaviour, porous structure, and ordering regimes // *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 307, P. 13–19, DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.098. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
7. Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium // *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 319, P. 88–94, DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.111. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

8. Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Лебедев В.А., Иткис Д.М., Третьяков Ю.Д. Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия // *Альтернативная энергетика и экология*, 2009, Т. 79, № 11, С. 86–89. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
9. Roslyakov I.V., Koshkodaev D.S., Eliseev A.A., Hermida-Merino D., Ivanov V.K., Petukhov A.V., Napolskii K.S. Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, Vol. 121, № 49, P. 27511–27520, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09998. Импакт-фактор: 3,2. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
10. Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Yakovenko E.V., Zabelin A.V., Napolskii K.S. Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline metal substrates // *Journal of Applied Crystallography*, 2013, Vol. 46, № 6, P. 1705–1710, DOI: 10.1107/S002188981302579X. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
11. Chumakov A.P., Napolskii K.S., Petukhov A.V., Snigirev A.A., Snigireva I.I., Roslyakov I.V., Grigoriev S.V. High-resolution SAXS setup with tuneable resolution in direct and reciprocal space: a new tool to study ordered nanostructures // *Journal of Applied Crystallography*, 2019, Vol. 52, № 5, P. 1095–1103, DOI: 10.1107/S1600576719011221. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
12. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Kvashnina K.O., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study // *Journal of Applied Crystallography*, 2010, Vol. 43, № 3, P. 531–538, DOI: 10.1107/S0021889810009131. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
13. Grigoriev S.V., Syromyatnikov A.V., Chumakov A.P., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Eckerlebe H. Nanostructures: Scattering beyond the Born approximation // *Physical Review B*, 2010, Vol. 81, № 12, N. 125405, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125405. Импакт-фактор: 3,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
14. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Yu., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev A.A. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium // *Journal of Materials Chemistry*, 2012, Vol. 22, № 24, N. 11922, DOI:

10.1039/c2jm31710a. Импакт-фактор: 9,5. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

15. Росляков И.В., Кошкодаев Д.С., Лебедев В.А., Напольский К.С. Пористые пленки анодного оксида алюминия на поверхности монокристаллов Al(111) // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2019, Т. 10, С. 74–81, DOI: 10.1134/S0207352819100172. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

16. Чумаков А.П., Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Eckerlebe H., Bouwman W.G., Белов Д.В., Огороков А.И., Григорьев С.В. Влияние микроструктуры подложки на продольную корреляционную длину пористой системы анодного оксида алюминия: исследование методами малоугловой дифракции // Российские нанотехнологии, 2013, Т. 8, № 9–10, С. 34–40. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

17. Росляков И.В., Куратова Н.С., Кошкодаев Д.С., Hermida Merino D., Лукашин А.В., Напольский К.С. Особенности морфологии пористых пленок анодного оксида алюминия, полученных при высоких плотностях тока: влияние скорости развертки напряжения анодирования // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2016, № 2, С. 39–46, DOI: 10.7868/S0207352816020098. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

18. Roslyakov I.V., Koshkodaev D.S., Eliseev A.A., Hermida-Merino D., Petukhov A.V., Napolskii K.S. Crystallography-Induced Correlations in Pore Ordering of Anodic Alumina Films // The Journal of Physical Chemistry C, 2016, Vol. 120, № 35, P. 19698–19704, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05268. Импакт-фактор: 3,2. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

19. Roslyakov I.V., Petukhov D.I., Napolskii K.S. Permeability of anodic alumina membranes grown on low-index aluminium surfaces // Nanotechnology, 2021, Vol. 32, № 33, N. 33LT01, DOI: 10.1088/1361-6528/abfeea. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.

20. Roslyakov I.V., Chumakov A.P., Eliseev A.A., Leontiev A.P., Konovalov O.V., Napolskii K.S. Evolution of Pore Ordering during Anodizing of Aluminum Single Crystals: *In Situ* Small-Angle X-ray Scattering Study // The Journal of Physical Chemistry C, 2021, Vol. 125, № 17, P. 9287–9295, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c01482. Импакт-фактор: 3,2. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

21. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Byelov D.V., Petukhov A.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, Vol. 115, № 48, P. 23726–23731, DOI: 10.1021/jp207753v. Импакт-фактор: 3,2. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
22. Росляков И.В., Колесник И.В., Напольский К.С., Карелин А.П., Миронов С.М., Столяров В.С., Суртаев В.Н., Саяпин О.А. Развитие сенсорных технологий и техники мониторинга взрывоопасности углеводородо-воздушных смесей // *Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть»*, 2015, С. 85–89. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: –.
23. Roslyakov I.V., Napolskii K.S., Stolyarov V.S., Karpov E.E., Ivashev A.V., Surtaev V.N. A Thin-Film Platform for Chemical Gas Sensors // *Russian Microelectronics*, 2018, Vol. 47, № 4, P. 226–233, DOI: 10.1134/S1063739718040078. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: 4. Уровень в Белом списке: 2.
24. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V., Skryabina O.V., Garshev A.V., Mironov S.M., Stolyarov V.S., Baranchikov A.E., Napolskii K.S. Microhotplate catalytic sensors based on porous anodic alumina: Operando study of methane response hysteresis // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, Vol. 330, N. 129307, DOI: 10.1016/j.snb.2020.129307. Импакт-фактор: 7,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
25. Ширин Н.А., Росляков И.В., Берекчиан М.В., Шаталова Т.Б., Лукашин А.В., Напольский К.С. Термическая модификация пористых оксидных пленок, полученных анодированием алюминиевомагниевого сплава // *Журнал неорганической химии*, 2022, Т. 67, № 6, С. 868–876, DOI: 10.31857/S0044457X22060277. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
26. Росляков И.В., Колесник И.В., Белокозенко М.А., Япрынцева А.Д., Напольский К.С. Термические превращения пористого анодного оксида алюминия, сформированного в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот // *Журнал неорганической химии*, 2023, Т. 68, № 7, С. 988–996, DOI: 10.31857/S0044457X22602061. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
27. Roslyakov I.V., Shirin N.A., Evdokimov P.V., Berekchiian M.V., Simonenko N.P., Lyskov N.V., Napolskii K.S. High-temperature annealing of porous anodic aluminium oxide prepared in selenic acid electrolyte // *Surface and Coatings Technology*, 2022, Vol. 433, N. 128080,

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128080. Импакт-фактор: 6,1. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

28. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levin E.E., Katorova N.S., Pestrikov P.P., Kardash T.Yu., Solovyov L.A., Napolskii K.S. Annealing induced structural and phase transitions in anodic aluminum oxide prepared in oxalic acid electrolyte // *Surface and Coatings Technology*, 2020, Vol. 381, N. 125159, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125159. Импакт-фактор: 6,1. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

29. Roslyakov I.V., Shirin N.A., Berekchiian M.V., Shatalova T.B., Garshev A.V., Napolskii K.S. Coarse-grain alpha-alumina films with highly ordered porous structure // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, Vol. 294, N. 109840, DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109840. Импакт-фактор: 4,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

30. Gordeeva E.O., Vitkovskii V.V., Roslyakov I.V., Kostyukov I.A., Napolskii K.S. New insights into aluminium anodizing in phosphonic acid // *Electrochimica Acta*, 2024, Vol. 502, N. 144818, DOI: 10.1016/j.electacta.2024.144818. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

31. Росляков И.В., Напольский К.С., Евдокимов П.В., Напольский Ф.С., Дунаев А.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Термические свойства мембран анодного оксида алюминия // *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2013, Т. 4, № 1, С. 120–129. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

32. Kalinin I.A., Roslyakov I.V., Tsymbarenko D.M., Bograchev D.A., Krivetskiy V.V., Napolskii K.S. Microhotplates based on Pt and Pt-Rh films: The impact of composition, structure, and thermal treatment on functional properties // *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, Vol. 317, N. 112457, DOI: 10.1016/j.sna.2020.112457. Импакт-фактор: 4,9. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

33. Kalinin I., Roslyakov I., Khmelenin D., Napolskii K. Long-Term Operational Stability of Ta/Pt Thin-Film Microheaters: Impact of the Ta Adhesion Layer // *Nanomaterials*, 2022, Vol. 13, № 1, N. 94, DOI: 10.3390/nano13010094. Импакт-фактор: 4,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

34. Ivanov I.I., Baranov A.M., Talipov V.A., Mironov S.M., Akbari S., Kolesnik I.V., Orlova E.D., Napolskii K.S. Investigation of catalytic hydrogen sensors with platinum group catalysts // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, Vol. 346, N. 130515, DOI: 10.1016/j.snb.2021.130515. Импакт-фактор: 7,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

35. Noyan A.A., Napolskii K.S. Birefringence in anodic aluminum oxide: an optical method for measuring porosity // *Materials Advances*, 2022, Vol. 3, № 8, P. 3642–3648, DOI: 10.1039/D2MA00111J. Импакт-фактор: 4,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 2.
36. Kushnir S.E., Napolskii K.S. Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina // *Materials & Design*, 2018, Vol. 144, P. 140–150, DOI: 10.1016/j.matdes.2018.02.012. Импакт-фактор: 7,9. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
37. Горелик В.С., Климонский С.О., Филатов В.В., Напольский К.С. Оптические свойства одномерных фотонных кристаллов на основе пористых пленок анодного оксида алюминия // *Оптика и спектроскопия*, 2016, Т. 120, № 4, С. 562–568, DOI: 10.7868/S0030403416040085. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
38. Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V., Baranchikov A.E., Napolskii K.S. Selenic acid anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals // *Electrochemistry Communications*, 2019, Vol. 100, P. 104–107, DOI: 10.1016/j.elecom.2019.01.027. Импакт-фактор: 4,2. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.
39. Ashurov M., Gorelik V., Napolskii K., Klimonsky S. Anodic Alumina Photonic Crystals as Refractive Index Sensors for Controlling the Composition of Liquid Mixtures // *Photonic Sensors*, 2020, Vol. 10, № 2, P. 147–154, DOI: 10.1007/s13320-019-0569-2. Импакт-фактор: 3,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 2.
40. Napolskii K.S., Noyan A.A., Kushnir S.E. Control of high-order photonic band gaps in one-dimensional anodic alumina photonic crystals // *Optical Materials*, 2020, Vol. 109, N. 110317, DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110317. Импакт-фактор: 4,2. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
41. Goncharova A.S., Sotnichuk S.V., Semisalova A.S., Kiseleva T.Yu., Sergueev I., Herlitschke M., Napolskii K.S., Eliseev A.A. Oriented arrays of iron nanowires: synthesis, structural and magnetic aspects // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, Vol. 81, № 2, P. 327–332, DOI: 10.1007/s10971-016-4254-2. Импакт-фактор: 3,2. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.
42. Elmekawy A.H.A., Iashina E.G., Dubitskiy I.S., Sotnichuk S.V., Bozhev I.V., Napolskii K.S., Menzel D., Mistonov A.A. Magnetic properties and FORC analysis of iron nanowire arrays // *Materials Today Communications*, 2020, Vol. 25, N. 101609, DOI:

10.1016/j.mtcomm.2020.101609. Импакт-фактор: 4,5. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 2.

43. Dubitskiy I.S., Elmekawy A.H.A., Iashina E.G., Sotnichuk S.V., Napolskii K.S., Menzel D., Mistonov A.A. Effect of Interactions and Non-uniform Magnetic States on the Magnetization Reversal of Iron Nanowire Arrays // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2021, Vol. 34, № 2, P. 539–549, DOI: 10.1007/s10948-020-05711-y. Импакт-фактор: 1,7. Квартиль по SCImago: 3. Уровень в Белом списке: 2.

44. Elmekawy A.H.A., Iashina E., Dubitskiy I., Sotnichuk S., Bozhev I., Kozlov D., Napolskii K., Menzel D., Mistonov A. Magnetic properties of ordered arrays of iron nanowires: The impact of the length // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, Vol. 532, N. 167951, DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167951. Импакт-фактор: 3. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.

45. Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Okorokov A.I., Eckerlebe H. Two-dimensional spatially ordered arrays of cobalt nanowires: polarized SANS study // Journal of Physics: Conference Series, 2010, Vol. 247, N. 012033, DOI: 10.1088/1742-6596/247/1/012033. Импакт-фактор: 0,24. Квартиль по SCImago: 4. Уровень в Белом списке: —.

46. Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Roslyakov I.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H. Magnetic properties of cobalt nanowires: Study by polarized SANS // Physica B: Condensed Matter, 2011, Vol. 406, № 12, P. 2405–2408, DOI: 10.1016/j.physb.2010.10.081. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 2.

47. Леонтьев А.П., Росляков И.В., Веденеев А.С., Напольский К.С. Формирование тонких мембран анодного оксида алюминия и их использование в качестве матриц при темплатном электроосаждении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2016, № 5, С. 88–94, DOI: 10.7868/S0207352816050115. Импакт-фактор: —. Квартиль по SCImago: —. Уровень в Белом списке: 1.

48. 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, N. 465001, DOI: 10.1088/1361-6528/ad6d72. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.

49. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия // Российские нанотехнологии, 2009, Т. 4, № 3–4, С. 82–86. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
50. Napolskii K.S., Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigoryeva N.A., Eckerlebe H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Two-dimensional spatially ordered system of nickel nanowires probed by polarized SANS // Physica B: Condensed Matter, 2009, Vol. 404, № 17, P. 2568–2571, DOI: 10.1016/j.physb.2009.06.029. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 2.
51. Григорьев С.В., Чумаков А.П., Сыромятников А.В., Григорьева Н.А., Огороков А.И., Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Эккерлебе Х. Магнитные свойства двумерной пространственно упорядоченной системы никелевых нанонитей // Физика твердого тела, 2010, Т. 52, № 5, С. 1011–1016. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
52. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov D.I., Lukashin A.V., Chen S.-F., Liu C.-P., Tsirlina G.A. Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential // Electrochimica Acta, 2011, Vol. 56, № 5, P. 2378–2384, DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.013. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
53. Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Напольский К.С., Чумаков А.П., Елисеев А.А., Росляков И.В., Эккерлебе Х., Сыромятников А.В. Массивы взаимодействующих ферромагнитных нанонитей: исследование методом малоугловой нейтронной дифракции // Письма в ЖЭТФ, 2011, Т. 94, № 8, С. 678–684. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
54. Григорьев С.В., Чумаков А.П., Григорьева Н.А., Eckerlebe H., Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А. Влияние двукратного ядерного рассеяния на ядерно-магнитную интерференцию в эксперименте по малоугловой дифракции поляризованных нейтронов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2014, Т. 2014, № 10, С. 53–63, DOI: 10.7868/S0207352814100059. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.
55. Kozlov S.N., Skryabina O.V., Egorov S.V., Golovchanskiy I.A., Klimenko A.A., Napolskii K.S., Stolyarov V.S. Magnetoresistance of a single polycrystalline nickel nanowire // Journal

of Applied Physics, 2019, Vol. 125, № 6, N. 063902, DOI: 10.1063/1.5064680. Импакт-фактор: 2,5. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.

56. Skryabina O. V, Kozlov S.N., Egorov S. V, Klimenko A.A., Ryazanov V. V, Bakurskiy S. V, Kupriyanov M.Y., Klenov N. V, Soloviev I.I., Golubov A.A., Napolskii K.S., Golovchanskiy I.A., Roditchev D., Stolyarov V.S. Anomalous magneto-resistance of Ni-nanowire/Nb hybrid system // Scientific reports, 2019, Vol. 9, № 1, N. 14470, DOI: 10.1038/s41598-019-50966-8. Импакт-фактор: 3,9. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

57. Skryabina O.V., Egorov S.V., Goncharova A.S., Klimenko A.A., Kozlov S.N., Ryazanov V.V., Bakurskiy S.V., Kupriyanov M.Yu., Golubov A.A., Napolskii K.S., Stolyarov V.S. Josephson coupling across a long single-crystalline Cu nanowire // Applied Physics Letters, 2017, Vol. 110, № 22, N. 222605, DOI: 10.1063/1.4984605. Импакт-фактор: 3,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

58. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S. Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching // Electrochimica Acta, 2017, Vol. 226, P. 60–68, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.142. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

59. Kalinin I.A., Davydov A.D., Napolskii K.S., Sobolev A., Shatalov M., Zinigrad M., Bograchev D. Template-assisted electrodeposition of metals: A method for determining the fraction of active nanopores // Electrochemistry Communications, 2023, Vol. 149, N. 107469, DOI: 10.1016/j.elecom.2023.107469. Импакт-фактор: 4,2. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.

60. Kalinin I.A., Davydov A.D., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Sobolev A., Shatalov M., Zinigrad M., Bograchev D. Influence of natural convection on the electrodeposition of copper nanowires in anodic aluminium oxide templates // Electrochimica Acta, 2023, Vol. 441, N. 141766, DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141766. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

61. Мистонов А.А., Дубицкий И.С., Елмакави А.Х.А., Яшина Е.Г., Сотничук С.В., Напольский К.С., Менцель Д. Изменение направления оси легкого намагничивания массивов сегментированных нанонитей Ni/Cu с увеличением длины сегмента Ni // Физика твердого тела, 2021, Т. 63, № 7, С. 881–887, DOI: 10.21883/ФТТ.2021.07.51037.237. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

62. Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Формирование слоистых Ni/Cu нанонитей на основе пористых пленок анодного оксида алюминия // *Альтернативная энергетика и экология*, 2010, Т. 88, № 8, С. 79–83. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 2.
63. Leontiev A.P., Brylev O.A., Napolskii K.S. Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: Preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction // *Electrochimica Acta*, 2015, Vol. 155, P. 466–473, DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.073. Импакт-фактор: 5,6. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
64. Kolmychek I.A., Malysheva I.V., Novikov V.B., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Phase-matched optical second harmonic generation in a hyperbolic metamaterial based on silver nanorods // *Physical Review B*, 2020, Vol. 102, № 24, N. 241405, DOI: 10.1103/PhysRevB.102.241405. Импакт-фактор: 3,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
65. Malysheva I.V., Kolmychek I.A., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Experimental study of nonlinear absorption in hyperbolic metamaterials based on ordered arrays of nanorods // *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, Vol. 2015, № 1, N. 012086, DOI: 10.1088/1742-6596/2015/1/012086. Импакт-фактор: 0,24. Квартиль по SCImago: 4. Уровень в Белом списке: –.
66. Noyan A.A., Ovchenkov Y.A., Ryazanov V.V., Golovchanskiy I.A., Stolyarov V.S., Levin E.E., Napolskii K.S. Size-Dependent Superconducting Properties of In Nanowire Arrays // *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, № 22, N. 4095, DOI: 10.3390/nano12224095. Импакт-фактор: 4,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
67. Kolmychek I.A., Pomezov A.R., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-optical effects in hyperbolic metamaterials // *Optics Letters*, 2018, Vol. 43, № 16, N. 3917, DOI: 10.1364/OL.43.003917. Импакт-фактор: 3,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
68. Leontiev A.P., Volkova O.Yu., Kolmychek I.A., Venets A.V., Pomezov A.R., Stolyarov V.S., Murzina T.V., Napolskii K.S. Tuning the Optical Properties of Hyperbolic Metamaterials by Controlling the Volume Fraction of Metallic Nanorods // *Nanomaterials*, 2019, Vol. 9, № 5, N. 739, DOI: 10.3390/nano9050739. Импакт-фактор: 4,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.
69. Kolmychek I.A., Pomezov A.R., Novikov V.B., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Anomalous birefringence and enhanced magneto-optical effects in epsilon-near-zero

metamaterials based on nanorods' arrays // *Optics Express*, 2019, Vol. 27, № 22, N. 32069, DOI: 10.1364/OE.27.032069. Импакт-фактор: 3,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

70. Kolmychek I.A., Novikov V.B., Malysheva I.V., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Second-harmonic generation spectroscopy in gold nanorod-based epsilon-near-zero metamaterials // *Optics Letters*, 2020, Vol. 45, № 7, N. 1866, DOI: 10.1364/OL.384411. Импакт-фактор: 3,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

71. Skryabina O. V, Bakurskiy S. V, Shishkin A.G., Klimenko A.A., Napolskii K.S., Klenov N. V, Soloviev I.I., Ryazanov V. V, Golubov A.A., Roditchev D., Kupriyanov M.Yu., Stolyarov V.S. Environment-induced overheating phenomena in Au-nanowire based Josephson junctions // *Scientific Reports*, 2021, Vol. 11, № 1, N. 15274, DOI: 10.1038/s41598-021-94720-5. Импакт-фактор: 3,9. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

72. 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. Импакт-фактор: 5,5. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

73. 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, N. 1671, DOI: 10.3390/nano12101671. Импакт-фактор: 4,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

74. Kolmychek I.A., Malysheva I.V., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Self-action effects in hyperbolic metamaterials based on gold nanorods // *Optics Letters*, 2022, Vol. 47, № 22, N. 6009, DOI: 10.1364/OL.472799. Импакт-фактор: 3,3. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

75. Leontiev A.P., Bograchev D.A., Khmelenin D.N., Tsirlina G.A., Napolskii K.S. Evolution of morphology and grain structure of metal nanowires in initial period of templated electrodeposition // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024, Vol. 28, P. 1619–1629, DOI: 10.1007/s10008-023-05734-0. Импакт-фактор: 2,6. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 2.

76. Leontiev A.P., Sotnichuk S.V., Klimenko A.A., Malysheva I.V., Kolmychek I.A., Mumlyakov A.M., Tsiniiaikin I.I., Murzina T.V., Napolskii K.S. Ion beam etching of anodic

aluminium oxide barrier layer for Au nanorod-based hyperbolic metamaterials // *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, Vol. 12, № 25, P. 9274–9283, DOI: 10.1039/D4TC01292E. Импакт-фактор: 5,1. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

77. Веденеев А.С., Рыльков В.В., Напольский К.С., Леонтьев А.П., Клименко А.А., Козлов А.М., Лузанов В.А., Николаев С.Н., Темиряева М.П., Бугаев А.С. Эффекты электронного увлечения золота в порах анодного оксида алюминия: обратимое резистивное переключение в цепочке точечных контактов // *Письма в ЖЭТФ*, 2017, Т. 106, № 6, С. 387–391, DOI: 10.7868/S0370274X17180126. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

78. Помозов А.Р., Колмычек И.А., Ганьшина Е.А., Волкова О.Ю., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Мурзина Т.В. Оптические эффекты в магнитных гиперболических метаматериалах // *Физика твердого тела*, 2018, Т. 60, № 11, С. 2224–2228, DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46667.09NN. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

79. Колмычек И.А., Малышева И.В., Новиков В.Б., Майдыковский А.И., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Мурзина Т.В. Оптические свойства гиперболических метаматериалов (миниобзор) // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2021, Т. 114, № 11–12, С. 727–739, DOI: 10.31857/S1234567821230026. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

80. Malysheva I.V., Kolmychek I.A., Romashkina A.M., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-optical effects in hyperbolic metamaterials based on ordered arrays of bisegmented gold/nickel nanorods // *Nanotechnology*, 2021, Vol. 32, № 30, N. 305710, DOI: 10.1088/1361-6528/abf691. Импакт-фактор: 2,8. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.

81. Малышева И.В., Сотничук С.В., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Колмычек И.А. Магнитооптические эффекты в композитных гиперболических метаматериалах // *Физика твердого тела*, 2022, Т. 64, № 10, С. 1424–1428, DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53084.34NN. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

82. 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. Импакт-фактор: 5,1. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

83. Kolmychek I.A., Pomozov A.R., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V. Magneto-Optical Effects in Au/Ni Based Composite Hyperbolic Metamaterials // *Physics of Metals and Metallography*, 2019, Vol. 120, № 13, P. 1266–1269, DOI: 10.1134/S0031918X19130131. Импакт-фактор: 1. Квартиль по SCImago: 3. Уровень в Белом списке: 2.

84. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Leontiev A.P., Klimenko A.A., Napolskii K.S. Uniform arrays of gold nanoelectrodes with tuneable recess depth // *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, Vol. 12, P. 957–964, DOI: 10.3762/bjnano.12.72. Импакт-фактор: 2,7. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 1.

85. Li C., Kasumov A., Murani A., Sengupta S., Fortuna F., Napolskii K., Koshkodaev D., Tsirlina G., Kasumov Y., Khodos I., Deblock R., Ferrier M., Guéron S., Bouchiat H. Magnetic field resistant quantum interferences in Josephson junctions based on bismuth nanowires // *Physical Review B*, 2014, Vol. 90, № 24, N. 245427, DOI: 10.1103/PhysRevB.90.245427. Импакт-фактор: 3,7. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

86. Goncharova A.S., Napolskii K.S., Skryabina O.V., Stolyarov V.S., Levin E.E., Egorov S.V., Eliseev A.A., Kasumov Y.A., Ryazanov V.V., Tsirlina G.A. Bismuth nanowires: electrochemical fabrication, structural features, and transport properties // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, Vol. 22, № 26, P. 14953–14964, DOI: 10.1039/D0CP01111H. Импакт-фактор: 2,9. Квартиль по SCImago: 2. Уровень в Белом списке: 2.

87. Lukatskaya M.R., Trusov L.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Jansen M., Kazin P.E., Napolskii K.S. Controlled way to prepare quasi-1D nanostructures with complex chemical composition in porous anodic alumina // *Chemical Communications*, 2011, Vol. 47, № 8, P. 2396–2398, DOI: 10.1039/C0CC04394J. Импакт-фактор: 4,2. Квартиль по SCImago: 1. Уровень в Белом списке: 1.

88. Леонтьев А.П., Напольский К.С. Численное моделирование вольтамперограмм и хроноамперограмм для модифицированного пористой пленкой электрода // *Электрохимия*, 2022, Т. 58, № 9, С. 508–518, DOI: 10.31857/S0424857022090109. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

89. Ноян А.А., Колесник И.В., Леонтьев А.П., Напольский К.С. Электрокристаллизация металлов в каналах пористых пленок анодного оксида алюминия: реальная структура темплата и количественная модель электроосаждения // *Электрохимия*, 2023, Т. 59, № 7,

C. 378–390, DOI: 10.31857/S0424857023070083. Импакт-фактор: –. Квартиль по SCImago: –. Уровень в Белом списке: 1.

Патенты:

1. Патент № 2424043 Российская Федерация, МПК В01D 69/12 (2006.01), В82В 3/00 (2006.01). Способ получения анизотропных наноструктур путем фильтрации коллоидных растворов через пористые мембраны с одномерными каналами : № 2009138573 : заявл. 21.10.2009 : опубл. 20.07.2011 / Казин П. Е., Трусов Л. А., Напольский К. С., Лукацкая М. Р., Елисеев А. А.; заявитель Государственное учебно-научное учреждение Факультет наук о материалах Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.
2. Патент № 2425181 Российская Федерация, МПК С25D 11/02 (2006.01). Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников в *in-situ* экспериментах по малоугловому рассеянию излучения : № 2009139738 : заявл. 27.10.2009 : опубл. 27.07.2011 / Напольский К. С., Григорьев С. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Григорьева Н. А.; заявитель Учреждение Российской Академии Наук Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН.
3. Патент № 2555366 Российская Федерация, МПК С01F 7/42 (2006.01), В82В 3/00 (2006.01), С25D 11/10 (2006.01), С25D 11/12 (2006.01). Способ получения анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой и способ формирования массивов анизотропных наноструктур на его основе : № 2010133914 : заявл. 16.08.2010 : опубл. 10.07.2015 / Напольский К. С., Елисеев А. А., Росляков И. В., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д.; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».
4. Патент № 2593527 Российская Федерация, МПК G01N 25/32 (2006.01), G01N 27/18 (2006.01). Планарный термокatalитический сенсор горючих газов и паров : № 2015116151 : заявл. 29.04.2015 : опубл. 10.08.2016 / Карпов Е. Е., Карелин А. П., Сучков А. А., Росляков И. В., Колесник И. В., Напольский К. С. ; заявитель Открытое акционерное общество "Нефтяная компания "Роснефть".
5. Патент № 2620801 Российская Федерация, МПК В32В 33/00 (2006.01), С25D 11/08 (2006.01), С25D 11/12 (2006.01), С25D 11/14 (2006.01), С25D 11/24 (2006.01), С25D 11/34 (2006.01), С30В 30/02 (2006.01), С30В 29/16 (2006.01), G02F 1/01 (2006.01), G02F 1/21 (2006.01), G02F 1/23 (2006.01), В82В 3/00 (2006.01), В82У 20/00 (2011.01), В82У 30/00

(2011.01), В82У 40/00 (2011.01). Способ формирования цветного декоративного покрытия с помощью анодирования : № 2015156041 : заявл. 28.12.2015 : опубл. 29.05.2017 / Напольский К. С., Садыков А. И., Напольский Ф. С.; заявитель Напольский К. С.

6. Патент № 2704363 Российская Федерация, МПК С25D 19/00 (2006.01), В82У 30/00 (2011.01). Аппарат для электрохимического получения слоистых металлических нанопроводов : № 2019101459 : заявл. 18.01.2019 : опубл. 28.10.2019 / Столяров В. С., Напольский К. С., Столяров Б. С., Козлов С. Н., Скрыбина О. В., Кушнир С. Е., Леонтьев А. П., Клименко А. А.; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)".

7. Патент № 10761040 Соединённые Штаты Америки, МПК G01N 25/385 (2013.01), G01N 25/32 (2013.01), G01N 27/128 (2013.01), G01N 27/14 (2013.01). Planar thermocatalytic sensor of combustable gases and vapours : № 15/570,039 : заявл. 26.04.2016 : опубл. 01.09.2020 / Карпов Е. Е., Karelin A. P., Suchkov A. A., Roslyakov I. V., Kolesnik I. V., Napolskii K. S.; заявитель ROSNEFT OIL COMPANY.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АОА	–	анодный оксид алюминия
АСМ	–	атомно-силовая микроскопия
ВАХ	–	вольт-амперная характеристика
ГММ	–	гиперболический метаматериал
ГЦК	–	гранецентрированная кубическая ячейка
КИСИ	–	Курчатовский источник синхротронного излучения
МС	–	масс-спектрометрия
МЧ	–	массовое число
ПЭМ	–	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	–	рентгенофазовый анализ
РЭМ	–	растровая электронная микроскопия
СТА	–	синхронный термический анализ
ТКС	–	температурный коэффициент сопротивления
ФЗЗ	–	фотонная запрещённая зона
ФК	–	фотонный кристалл
ЦВА	–	циклическая вольтамперограмма
ЭД	–	электронная дифракция
ENZ	–	нулевое значение действительной части главной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, соответствующей направлению вдоль оптической оси (Epsilon Near Zero)
ENP	–	полюс действительной части главной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, соответствующей направлению поперек оптической оси (Epsilon Near Pole)
ESRF	–	Европейский центр синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility)
FWHM	–	полная ширина на полувысоте (Full Width at Half Maximum)
HAADF-STEM	–	высокоугловая кольцевая сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в темном поле
RIU	–	единица показателя преломления (Refractive Index Unit)
$C$	–	магнитный контраст
$C_0$	–	объёмная концентрация реагента
$C_L$	–	концентрация электроактивных частиц у устьев пор (на поверхности пористой плёнки)
$C_S$	–	концентрация электроактивных частиц на поверхности электрода

$c$	–	скорость света
$D$	–	коэффициент диффузии
	–	период структуры
	–	диаметр
$D_s$	–	коэффициент диффузии в порах
$D_{int}$	–	расстояние между центрами соседних пор
$D_p$	–	диаметр пор
$d_{NW}$	–	диаметр нанонити
$d$	–	плотность
$E$	–	потенциал
	–	напряженность электрического поля
$E_{Th}$	–	энергия Таулесса
$E_{WE}$	–	потенциал рабочего электрода
$F$	–	число Фарадея ( $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ )
	–	фокусное расстояние
$H$	–	напряжённость магнитного поля
$I$	–	ток
$I_c$	–	критический ток
$I_k$	–	кинетический ток
$I_d$	–	диффузионный ток
$j$	–	плотность тока
$j_0$	–	плотность тока обмена
$U$	–	напряжение
$q$	–	плотность заряда
	–	вектор рассеяния
$I(q)$	–	интенсивность рассеяния
$F(q)$	–	форм-фактор
$S(q)$	–	структурный фактор
$L$	–	длина незаполненной части поры
$L_0$	–	толщина пористой плёнки АОА (темплата)
$l_e$	–	длина свободного пробега электрона
$l_{long}$	–	когерентность пучка в продольном направлении
$L_{sd}$	–	расстояние образец-детектор
$l_{tr}$	–	поперечный размер когерентности пучка
$L_z$	–	корреляционная длина пористой структуры вдоль нормали плёнке

$M$	–	намагниченность
$n$	–	показатель преломления
	–	число электронов, участвующих в электрохимической реакции
$n_e$	–	показатель преломления необыкновенной волны
$n_o$	–	показатель преломления обыкновенной волны
$n_{air}$	–	показатель преломления воздуха
$n_{АОА}$	–	показатель преломления материала стенок пор АОА
$p$	–	пористость
$Q$	–	добротность
$R$	–	универсальная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ )
	–	сопротивление
$T$	–	температура
	–	коэффициент пропускания
$T_c$	–	критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние
$t$	–	время
$\alpha$	–	коэффициент переноса
$\delta\varphi$	–	сдвиг фазы
$\delta\omega$	–	ширина кривой качания
$\delta q_z$	–	ширина дифракционного максимума вдоль направления пучка
$\delta_k$	–	кинетическая длина
$\varepsilon$	–	диэлектрическая проницаемость
	–	величина микронапряжений
$\eta$	–	перенапряжение
$\lambda$	–	длина волны
$\lambda_0$	–	глубина проникновения магнитного поля
	–	положение фотонной запрещённой зоны
$\xi_0$	–	длина когерентности
$\theta$	–	угол падения
$2\theta$	–	дифракционный угол
$\rho$	–	удельное сопротивление
$\omega$	–	частота электромагнитного излучения

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность своим учителям и старшим коллегам за переданные знания и опыт в науке и организаторской деятельности, а также создание благоприятных условий для работы над диссертацией: проф. Галине Александровне Цирлиной, чл.-корр. РАН Алексею Викторовичу Лукашину, к.х.н. Андрею Анатольевичу Елисееву, чл.-корр. РАН Андрею Владимировичу Шевелькову, чл.-корр. РАН Евгению Алексеевичу Гудилину, акад. РАН Евгению Викторовичу Антипову, акад. РАН Владимиру Константиновичу Иванову. Автор признателен коллективам кафедр неорганической химии и электрохимии химического факультета МГУ, а также коллективам лаборатории неорганического материаловедения и кафедры междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ за ценные замечания к работе, позволившие со стороны взглянуть на полученные результаты и улучшить их интерпретацию.

Автор чрезвычайно благодарен д.ф.-м.н. Сергею Валентиновичу Григорьеву (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ) и проф. Андрею Владимировичу Петухову (University of Utrecht, Голландия) за знакомство с миром малоуглового рассеяния нейтронов и малоугловой дифракции рентгеновского излучения. Без их участия многочисленные эксперименты на различных нейтронных реакторах и синхротронах вряд ли бы состоялись, а автор не имел бы возможность выполнить совместные эксперименты с многими учёными и написать серию первоклассных статей (к.ф.-м.н. Кристина Олеговна Квашнина, к.ф.-м.н. Анатолий Александрович Снигирев, к.ф.-м.н. Ирина Ивановна Снигирева, к.ф.-м.н. Олег Вениаминович Коновалов, к.ф.-м.н. Дмитрий Юрьевич Чернышов, Dirk De Tollenaere (ESRF, Франция), к.ф.-м.н. Андрей Петрович Чумаков (ПИЯФ РАН, ESRF), д.ф.-м.н. Наталья Анатольевна Григорьева, к.ф.-м.н. Александр Андреевич Мистонов (СПбГУ), к.ф.-м.н. Дмитрий Белов (University of Utrecht, Голландия), Helmut Eckerlebe (GKSS, Германия) и Wim Bouwman (Delft University of Technology, Голландия)). Отдельное спасибо проф. Андрею Владимировичу Петухову за его помощь и наставничество в написании первых статей автора в высокорейтинговые журналы и проф. Андрею Рафаиловичу Каулю за ценные замечания к тексту и советы по ходу выполнения работы.

Автор искренне благодарит проф., д.ф.-м.н. Татьяну Владимировну Мурзину, д.ф.-м.н. Ирину Алексеевну Колмычек, к.ф.-м.н. Владимира Борисовича Новикова (физический факультет МГУ) за их идеи и реализацию совместных экспериментов в области гиперболических метаматериалов.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Василию Сергеевичу Столярову, к.ф.-м.н. Ольге Викторовне Скрябиной, Андрею Геннадьевичу Шишкину (МФТИ) за изготовление гибридных структур на основе единичных нанонитей со сверхпроводящими контактами и проведение низкотемпературных экспериментов по изучению их транспортных свойств. Автор признателен к.ф.-м.н. Сергею Викторовичу Бакурскому (НИИЯФ МГУ) за плодотворные обсуждения экспериментальных результатов в области сверхпроводниковой микроэлектроники и выполненное теоретическое моделирование.

Спасибо всем, кто помогал проводить пробоподготовку образцов и их исследование различными инструментальными методами: к.х.н. Алексею Викторовичу Гаршеву, к.х.н. Дмитрию Игоревичу Петухову, к.х.н. Павлу Владимировичу Евдокимову, к.х.н. Татьяне Борисовне Шаталовой, к.ф.-м.н. Ивану Вячеславовичу Божьеву, Илье Ивановичу Циняйкину, к.х.н. Николаю Викторовичу Лыскову, Эдуарду Евгеньевичу Левину, к.х.н. Александру Евгеньевичу Баранчикову, к.ф.-м.н. Дмитрию Николаевичу Хмеленину, Татьяне Викторовне Филипповой, к.х.н. Алексею Сергеевичу Манкевичу.

Автор выражает благодарность Евгению Александровичу Дорфу, Екатерине Васильевне Нестеровой, Ксении Игоревне Нургалеевой за веру в инновации и предоставленную возможность познакомиться с промышленным процессом анодирования.

За помощь в синтезе и исследовании экспериментальных образцов, обработку результатов и их обсуждение автор очень признателен бывшим и действующим членам своей научной группы электрохимического наноструктурирования ([www.eng.fnm.msu.ru](http://www.eng.fnm.msu.ru)), включая всех её сотрудников, аспирантов и студентов. Из них особую благодарность автор выражает к.х.н. Илье Владимировичу Рослякову, к.х.н. Ирине Валерьевне Колесник, к.х.н. Сергею Евгеньевичу Кушниру, к.х.н. Нине Александровне Саполетовой, к.х.н. Алексею Павловичу Леонтьеву, к.ф.-м.н. Алексею Аднановичу Нояну, к.х.н. Степану Владимировичу Сотничуку, к.х.н. Елене Олеговне Сотничук, PhD Марии Романовне Лукацкой, Алексею Игоревичу Садыкову, Алексею Алексеевичу Клименко, Анне Сергеевне Гончаровой, Ивану Александровичу Калинин, Никите Александровичу Ширину. Отдельное спасибо ведущему инженеру Роману Викторовичу Ермакову (Химический факультет МГУ) за техническую поддержку.

Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям и близким за подталкивание к скорейшему завершению данной диссертации и моральную поддержку на всём пройденном научном пути.