



Московский Государственный Университет  
им. М.В. Ломоносова  
Факультет наук о материалах



## **Магнитные нитевидные наноструктуры** **на основе железа**

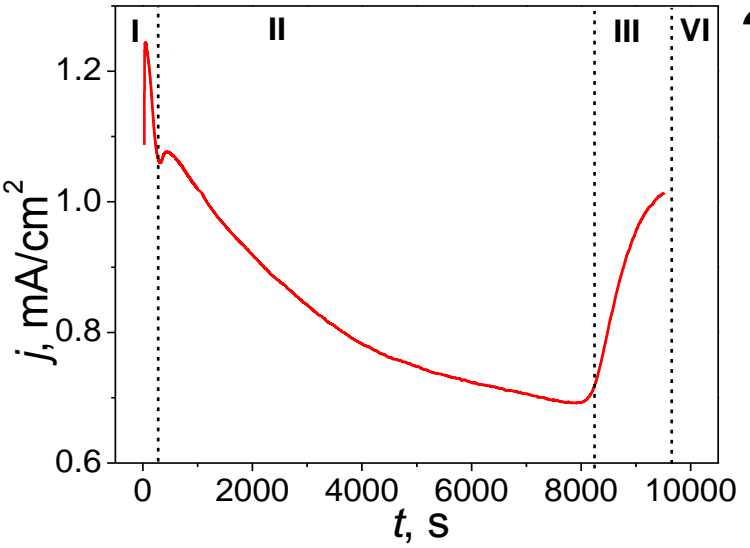
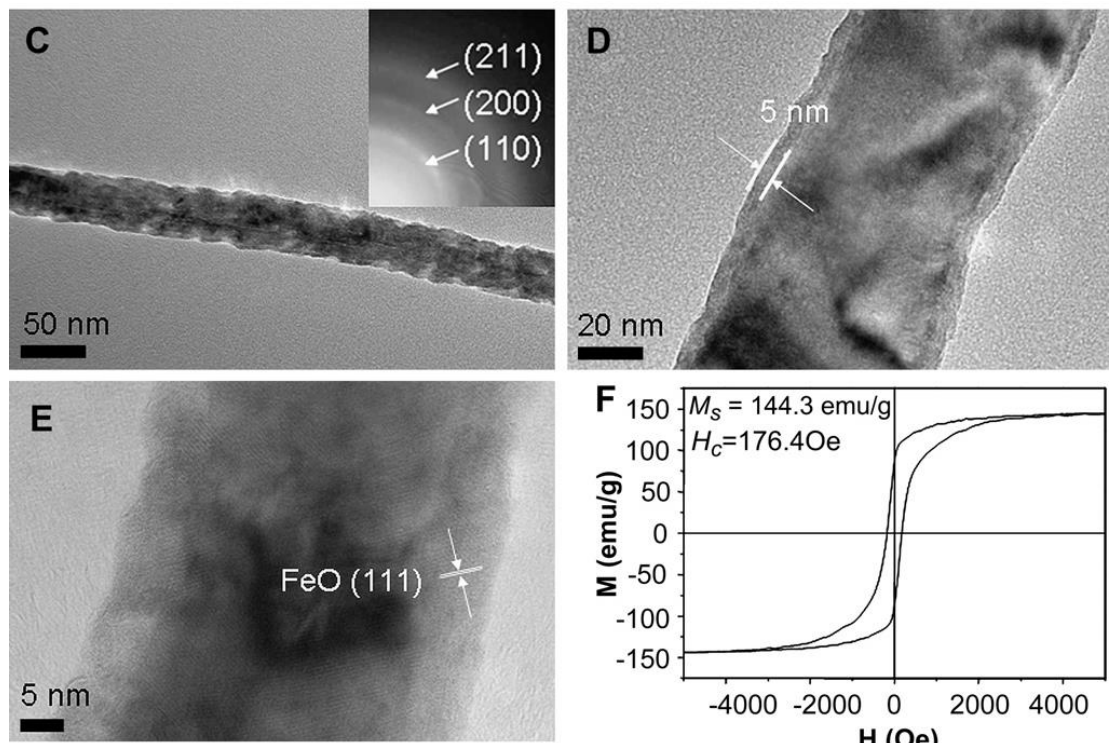
Аспирант 1 г/о  
Гончарова Анна Сергеевна

специальность  
02.00.21 химия твердого тела  
02.00.05 электрохимия

Руководители: д.х.н., проф. Цирлина Г.А.  
к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Москва, 2015

# Электрокристаллизация железа



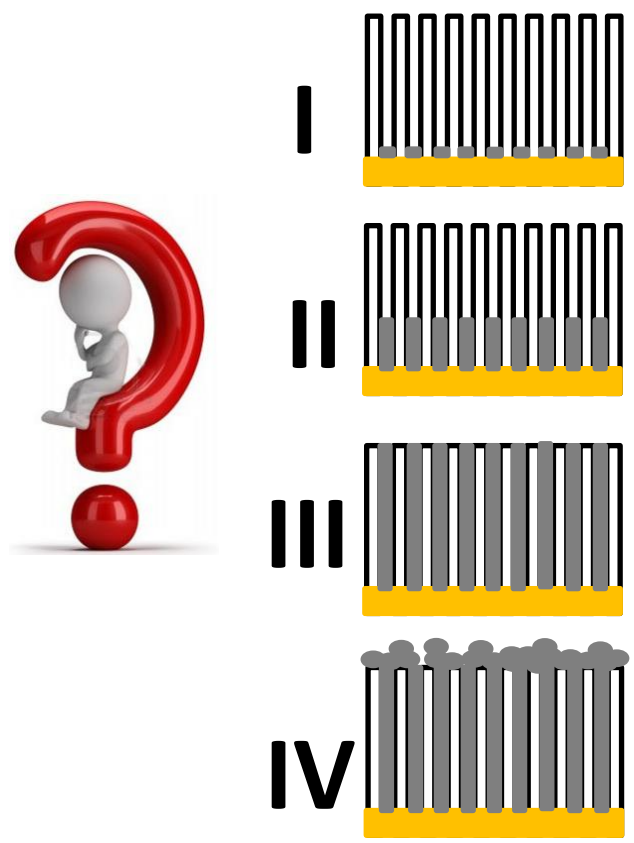
M.-M. Song et. al. *Cytotoxicity and cellular uptake of iron nanowires*. (2010).

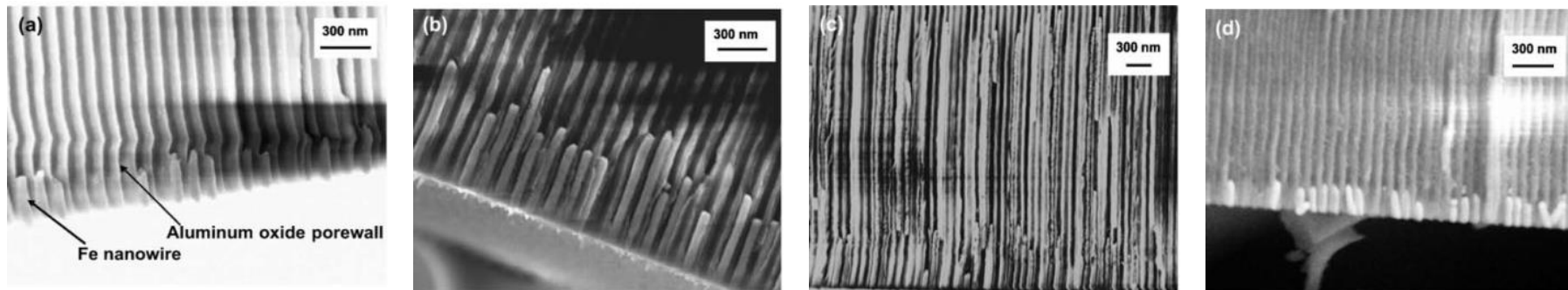
Y. Peng et. al. *Magnetic properties and magnetization reversal of a-Fe nanowires deposited in alumina film* (2000).

D. Cornejo et. al. *Study of magnetization process in ordered Fe nanowire arrays* (2007).

X. Qin et. al. *Magnetization Reversal of High Aspect Ratio Iron Nanowires Grown by Electrodeposition* (2012).

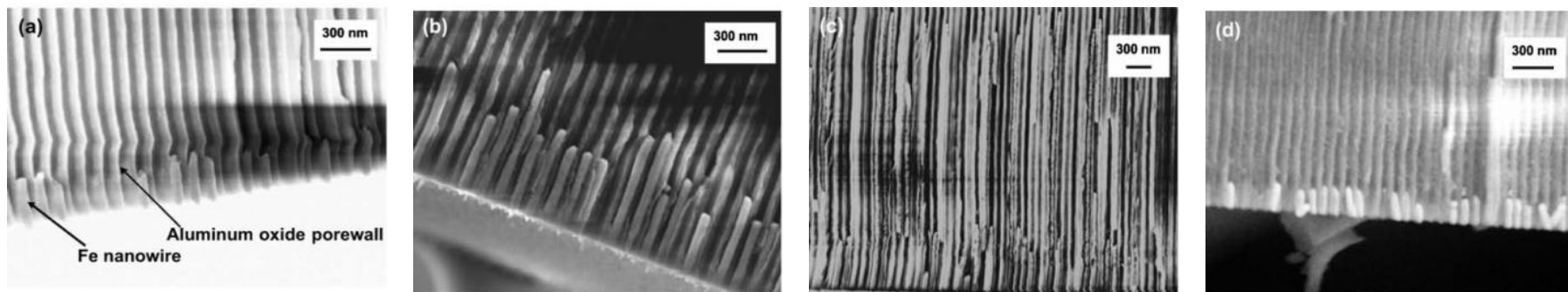
C. Cui et. al. *Electrodepositing fabrication and microstructures of the Fe nanowires with a preferred orientation* (2011).





V. Haehnel et. al. *Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes*. *Acta Materialia*, 2010. **58**: p. 2330–2337.

Исходный состав электролита:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 3$



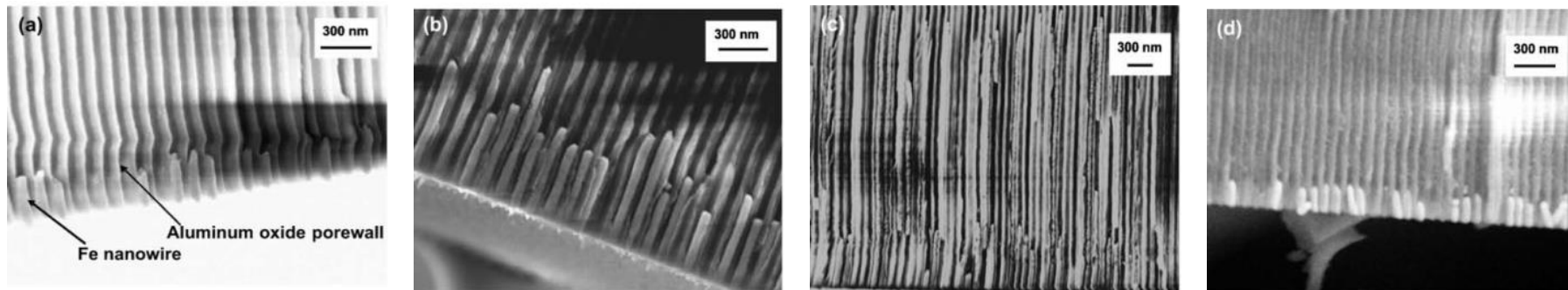
V. Haehnel et. al. *Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes*. *Acta Materialia*, 2010. **58**: p. 2330–2337.

Исходный состав электролита:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} = 3$



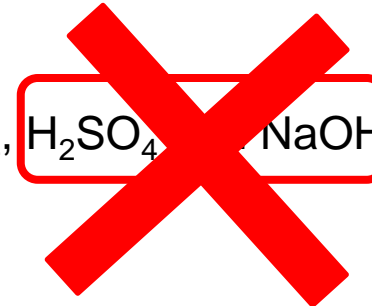
Невозможность выращивать сильно анизотропные структуры: максимальная длина до 3-4 мкм

Большая нестабильность электролита (очень короткий срок эксплуатации и хранения)

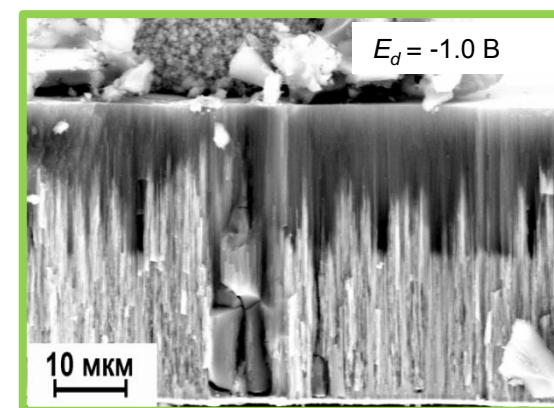
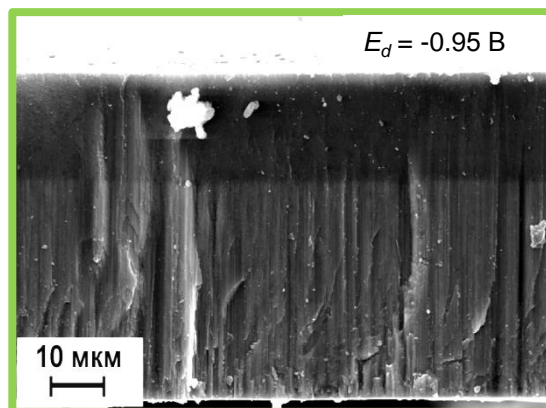
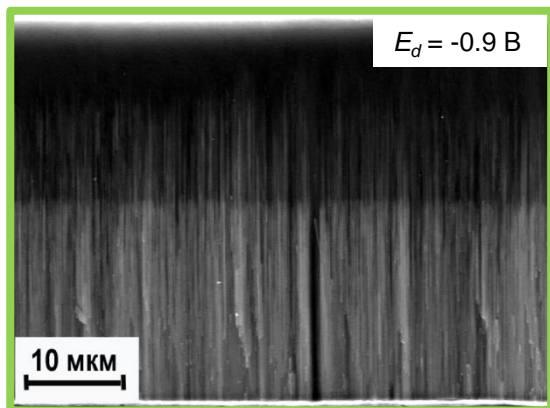
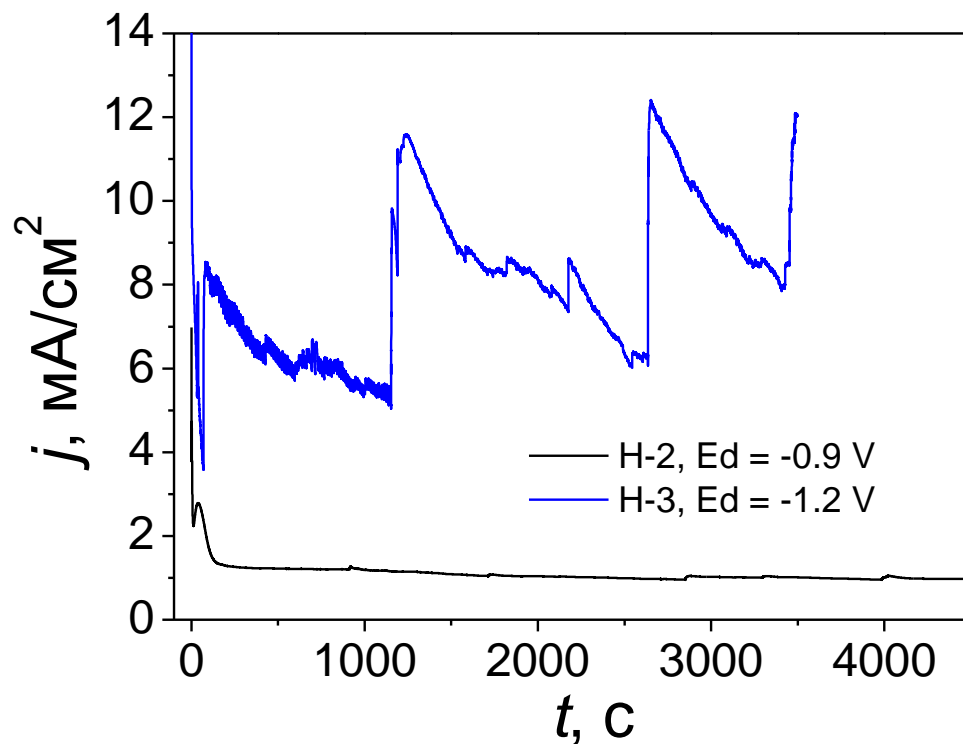
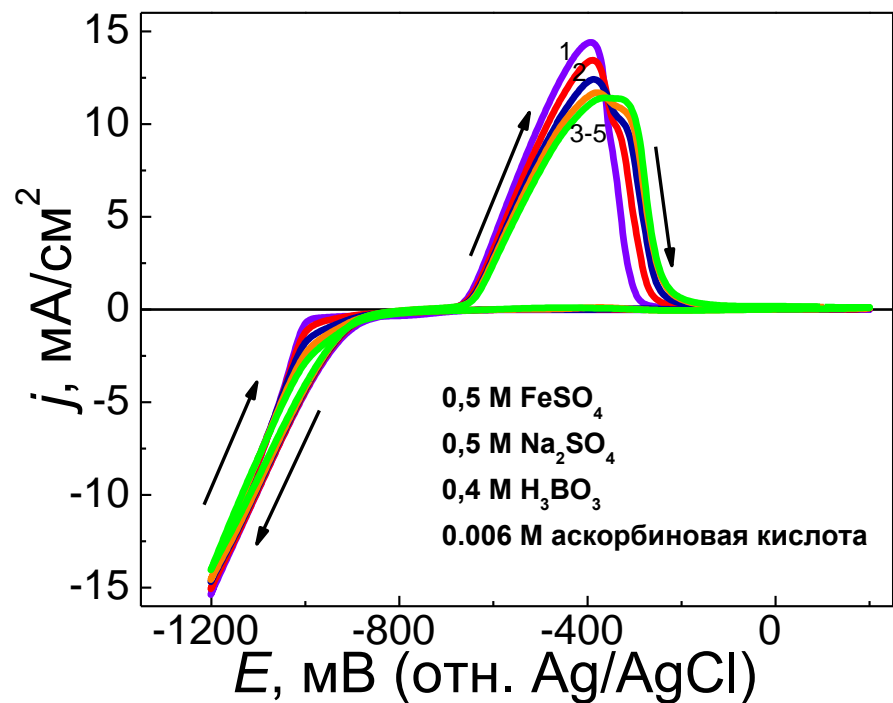


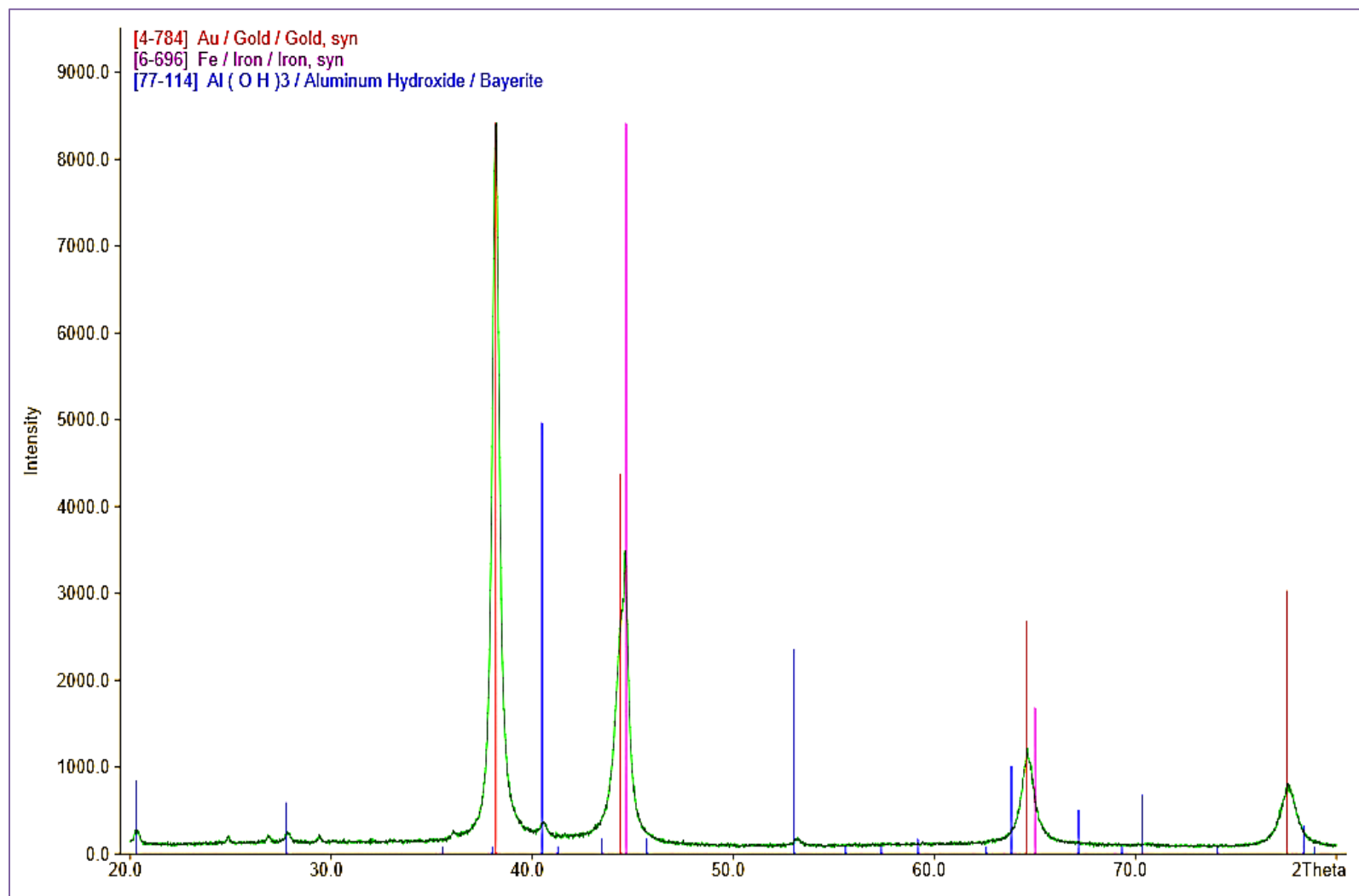
V. Haehnel et. al. *Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes*. *Acta Materialia*, 2010. **58**: p. 2330–2337.

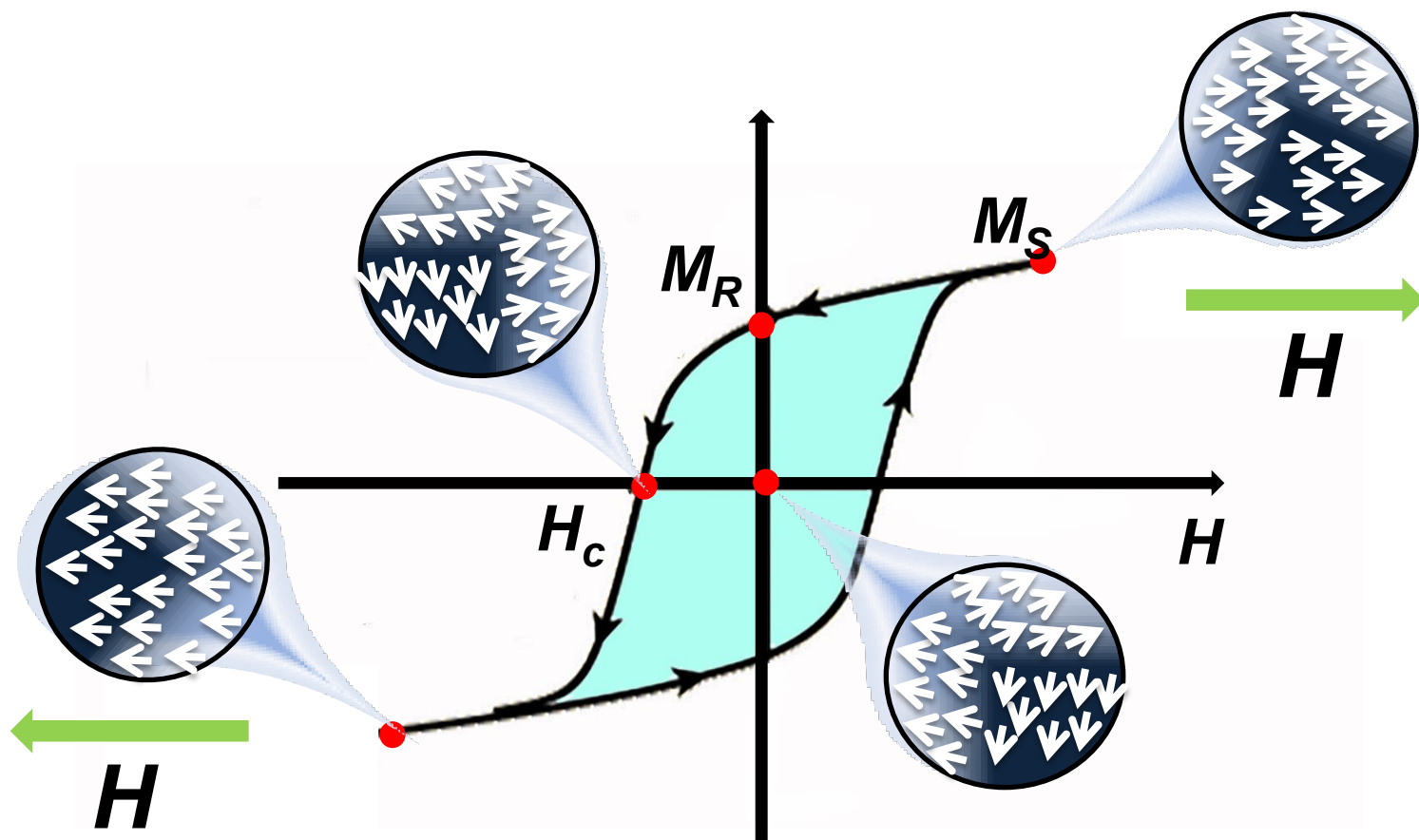
Исходный состав электролита:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  до pH = 3



Название	Состав	Количество, моль/л	t, °C	pH
Сульфатный	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5	20-30	3,2
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.5		
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.4		
	аскорбиновая кислота	0.006		







$H_C$  – коэрцитивная сила

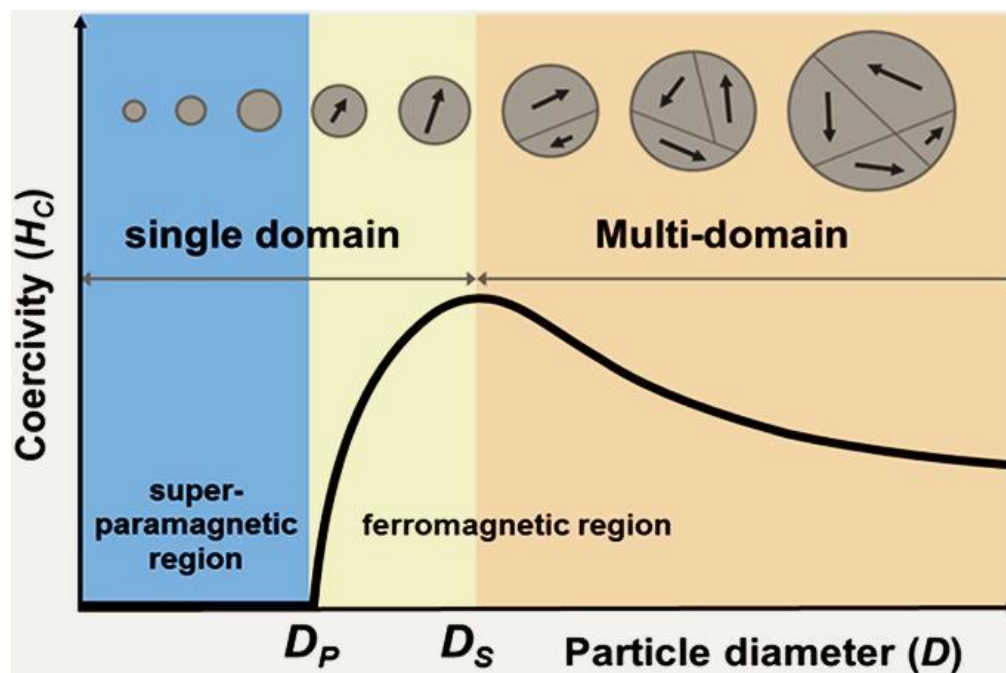
$M_S$  – намагниченность насыщения

$M_R$  – остаточная намагниченность

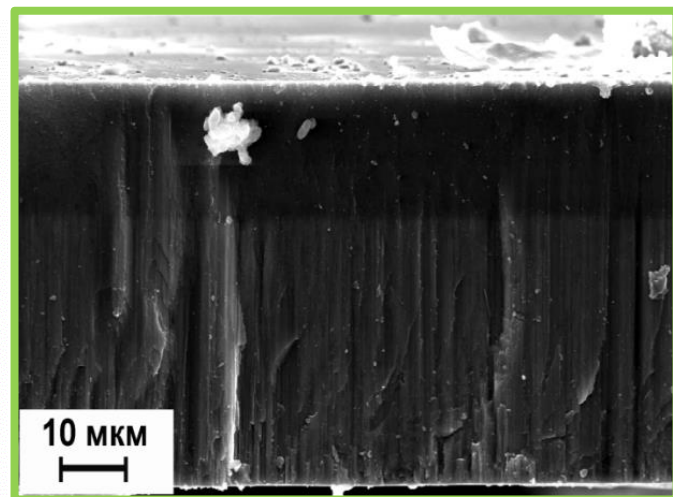
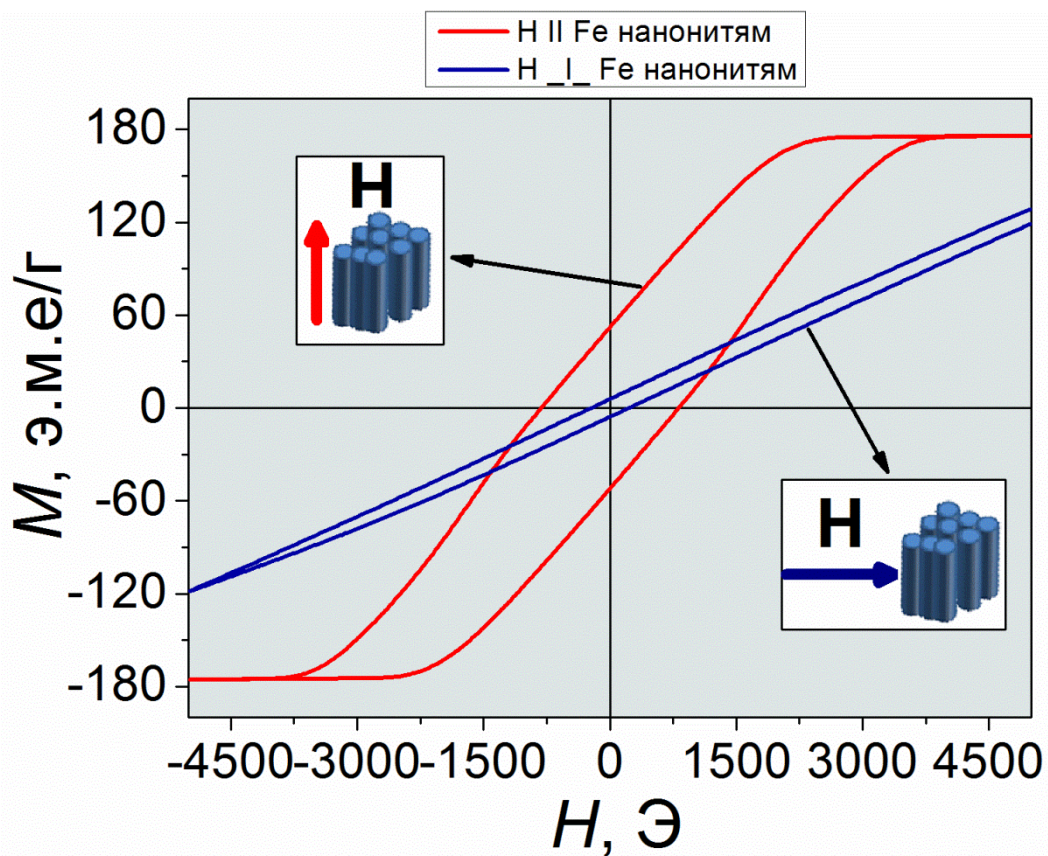
$H_S$  ( $B_S$ ) – поле насыщения



Материал	Магнитный момент, $m$	$M_S$ , э.м.е./см <sup>3</sup>	$M_S$ , э.м.е./г	$T_K$ , К	$B_S$ , Т	$D_S$ , нм
Fe	2.22	1710	213	627	2.19	14
Ni	0.60	485	57	631	0.64	50
Co	1.2	1440	162	1388	1.27	70



ось легкого намагничивания  
 $a$   
 ось тяжелого намагничивания



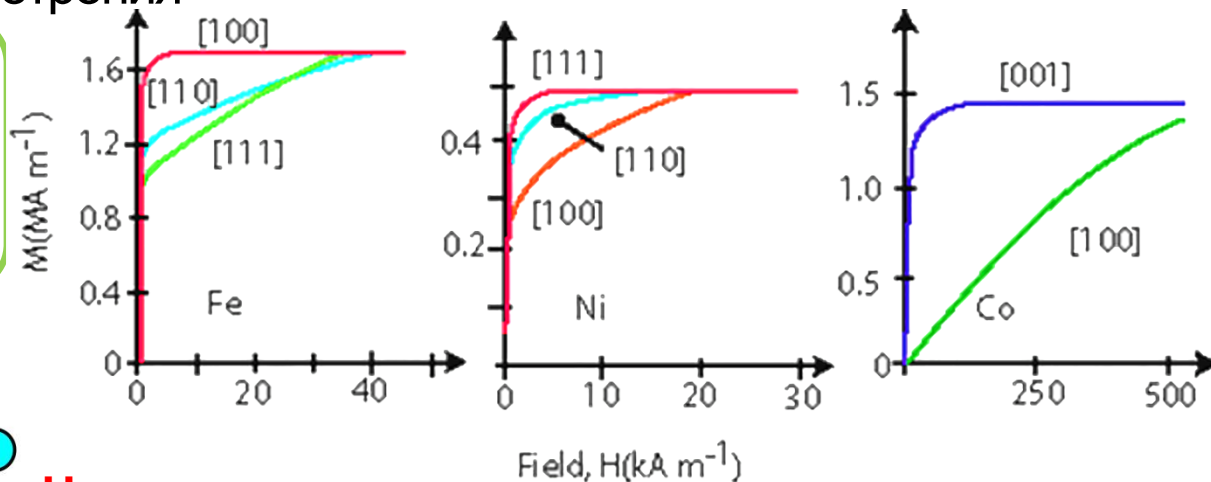
Образец	АОА	D, нм	L, мкм	$M_s$ , эм.е./г	$H_c$ (перп.оси), Э	$H_c$ (паралл. оси)- Э	Прямоугольност ь (паралл.)
F-4	40 В, $H_2C_2O_4$	37	35	175	230	815	~0,3

Bi, Cu, Fe, Pb

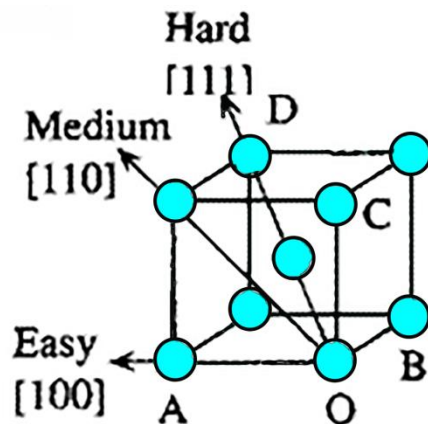


Магнитокристаллическая анизотропия

Кривые намагничивания для монокристаллического железа, никеля и кобальта в зависимости от кристаллографического направления.



Fe

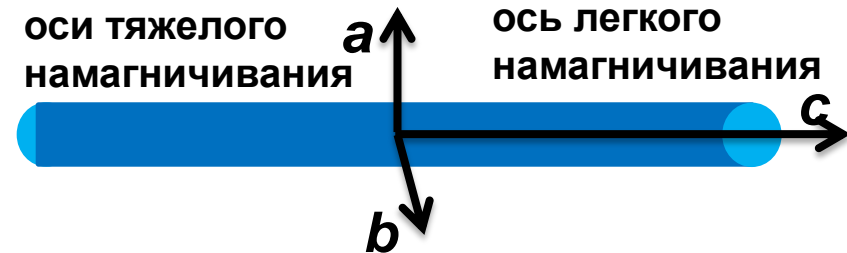


Направление роста



оси тяжелого намагничивания

ось легкого намагничивания



- Установление морфологии формирующихся нанонитей, уточнение фазового состава осадков.
- Выявление факторов, влияющих на магнитные свойства формируемых наноструктур на основе железа.
- Измерение магнитных свойств композитов AOA/Fe нанонити (кафедра магнетизма, физ. ф-т МГУ)

**I. Изучение процессов электрохимической кристаллизации металлов на гладких подложках и в пористых матрицах**

**II. Формирование и аттестация одномерных наноструктур**

**III. Измерение функциональных свойств единичных нанонитей и структур на их основе.**

Особенности электрокристаллизации металлов: диффузионный и смешанный режимы осаждения

Bi, Cu, Fe, Pb

Резистометрия  
Магнетометрия

**I. Изучение процессов электрохимической кристаллизации металлов на гладких подложках и в пористых матрицах**

**II. Формирование и аттестация одномерных наноструктур**

**III. Измерение функциональных свойств единичных нанонитей и структур на их основе.**

Особенности электрокристаллизации металлов: диффузионный и смешанный режимы осаждения

Bi, Cu, Fe, Pb

Резистометрия  
Магнетометрия

**I. Изучение процессов электрохимической кристаллизации металлов на гладких подложках и в пористых матрицах**

**II. Формирование и аттестация одномерных наноструктур**

**III. Измерение функциональных свойств единичных нанонитей и структур на их основе.**

Особенности электрокристаллизации металлов: диффузионный и смешанный режимы осаждения

Bi, Cu, Fe, Pb

Резистометрия  
Магнетометрия

**I. Изучение процессов электрохимической кристаллизации металлов на гладких подложках и в пористых матрицах**

**II. Формирование и аттестация одномерных наноструктур**

**III. Измерение функциональных свойств единичных нанонитей и структур на их основе.**

Особенности электрокристаллизации металлов: диффузионный и смешанный режимы осаждения

Bi, Cu, Fe, Pb

Резистометрия  
Магнетометрия



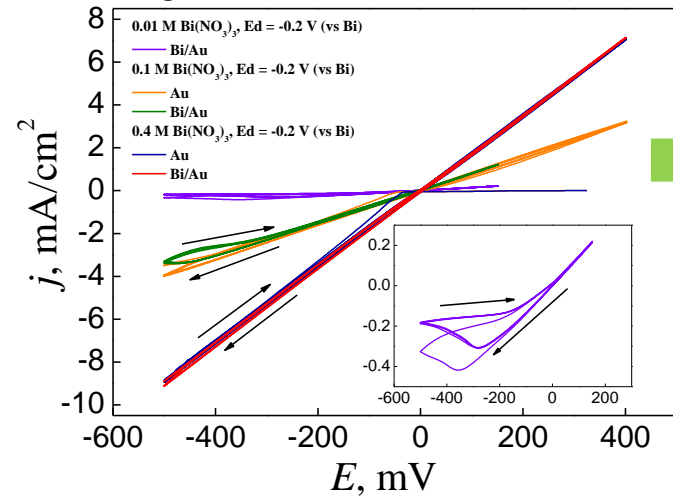
**Bi, Cu, Fe, Pb**



## Bi, Cu, Fe, Pb



Электролит: 0.1 – 0.4 моль/л  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ; этиленгликоль: $\text{H}_2\text{O} = 7:3$  (об.)  
 С. Huang et. al., Materials Research Bulletin, 41 (2006), p. 1604-1611



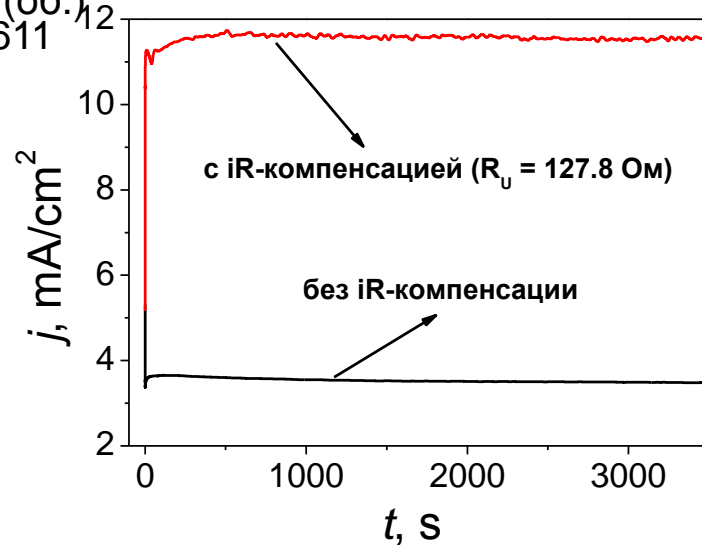
$$E_{\text{ос.}} = E_{\text{ист.}} + E_{\text{ОМ}}$$

$$E_{\text{ОМ}} = iR_U$$



$$R_U = 127.8 \text{ Ом}$$

Из данных хроноамперограммы (снятых с i-interrupt measurement).



➤ **Определение сопротивления**

**нескомпенсированного**

Съемка хроноамперограмм и кривых ЦВА без и с iR-компенсацией

Импеданс-спектроскопия

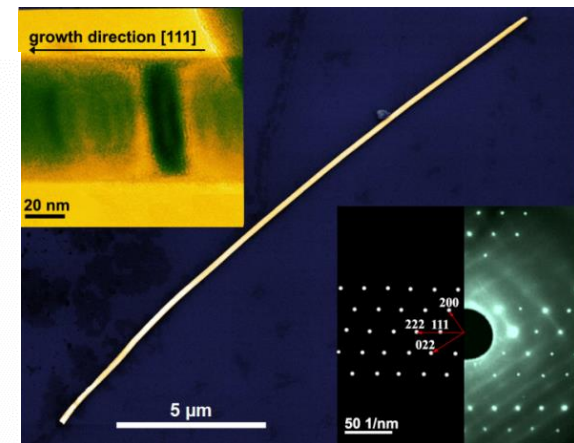
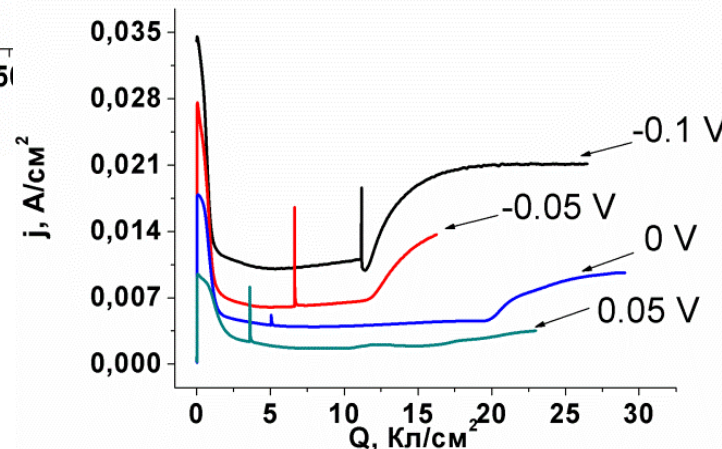
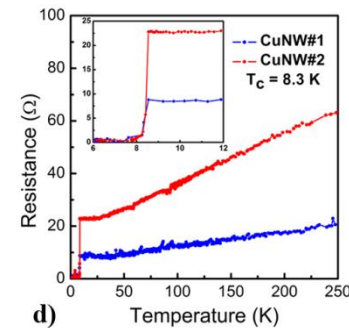
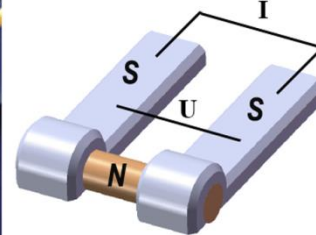
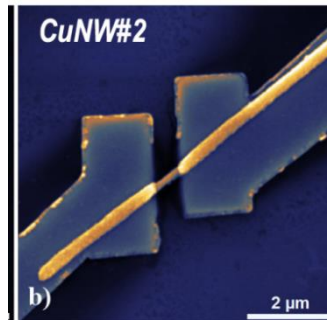
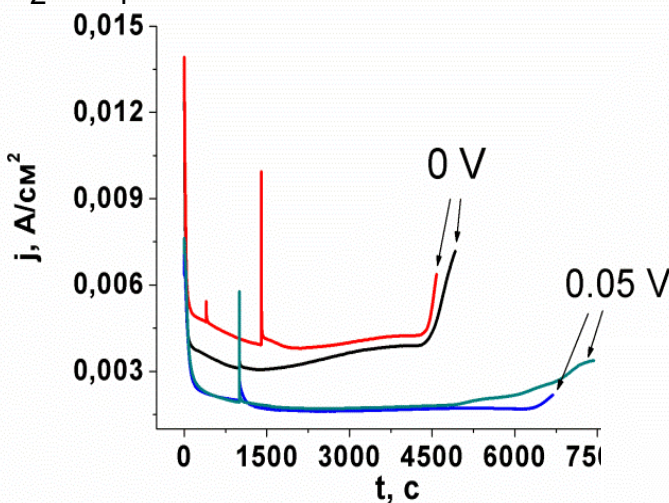
➤ **Выявление особенностей электрокристаллизации висмута из этиленгликолевого раствора на гладких подложках и в пористых матрицах с учетом наличия  $R_U$ . Получение наноструктур с различной текстурой.**

➤ **Подготовка суспензий для измерений транспортных свойств.**


## Bi, Cu, Fe, Pb



Электролит меднения: 1 CuSO<sub>4</sub>, 0,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,01 HCl моль·л<sup>-1</sup>



- **Получение нанонитей различного диаметра.**
- **Подготовка суспензий для дальнейшего измерения транспортных свойств.**

- Продолжение НИР.
- Посещение занятий по философии и английскому языку. Сдача зачетов (сдано ) и кандидатских минимумов (весенний семестр).
- Прослушать 3 зач. ед. спецкурсов (весенний семестр):

Название курса	Трудоемкость, з.е.	Лектор	Семестр	Специальности
Дифракционные методы определения кристаллических структур	3	проф. Асланов Л.А., в.н.с. Фетисов Г.В., в.н.с. Чернышев В.В., проф. Яценко А.В., каф. общей химии	2	02.00.01 02.00.21
История электрохимии	3	каф. электрохимии	2	
Педагогический спецкурс	3	ф-т педагогика/каф. общей химии	2	02.00.01 02.00.21

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**2015** Нанонити висмута: получение, структура и транспортные свойства Гончарова А.С., Скрябина О.В., Столяров В.С., Напольский К.С. в сборнике *XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов"*, Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г, место издания МГУ имени М.В.Ломоносова г. Москва, тезисы, с. 67-68

**2015** Электрохимическое формирование одномерных наноструктур висмута Гончарова А.С., Напольский К.С., Елисеев Андрей Анатольевич, Касумов Ю.А., Цирлина Г.А. В сборнике *Сборник тезисов XLIX Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния*, место издания Гатчина, Санкт-Петербург, тезисы, с. 73

**2014** Джозефсоновские переходы с нанонитями в качестве слабой связи Скрябина О.В., Егоров С.В., Гончарова А.С., Напольский К.С., Батов И.Е., Рязанов В.В., Столяров В.С. в сборнике *VI-й Всероссийской конференции молодых ученых «Микро-, нанотехнологии и их применение» им. Ю.В. Дубровского*, место издания Черноголовка, тезисы, с. 35

**2014** Одномерные наноструктуры на основе висмута Гончарова А.С., Напольский К.С., Цирлина Г.А. в сборнике *Сборник трудов XIII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»*, место издания Москва, тезисы, с. 55-56

**2014** Формирование одномерных наноструктур висмута методом темплатного электроосаждения Гончарова А.С., Напольский К.С., Цирлина Г.А. в сборнике *Сборник тезисов XLVIII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния*, место издания Гатчина, Санкт-Петербург, тезисы, с. 103

## СТАТЬИ

**2015 Bismuth nanowires: electrochemical fabrication, structural features, and transport properties.** Anna S. Goncharova, Kirill S. Napolskii, Olga V. Skrybina, Vasily S. Stolyarov, Eduard E. Levin, Sergey V. Egorov, Yusiv A. Kasumov, Andrey A. Eliseev, Valery V. Ryazanov, Galina A. Tsirlina. *Electrochimica Acta (Submitted)*

## Прошедшие:



XIV конференция молодых ученых  
"Актуальные проблемы неорганической химии:  
перспективные методы синтеза веществ и материалов"  
13-15 ноября 2015 г., пансионат "Университетский" – устный доклад  
«*Нанонити висмута: получение, структура и транспортные свойства*»

## Запланированные:



50-я Школа ПИЯФ  
по Физике Конденсированного Состояния  
14-19 марта 2016, Санкт-Петербург, Зеленогорск



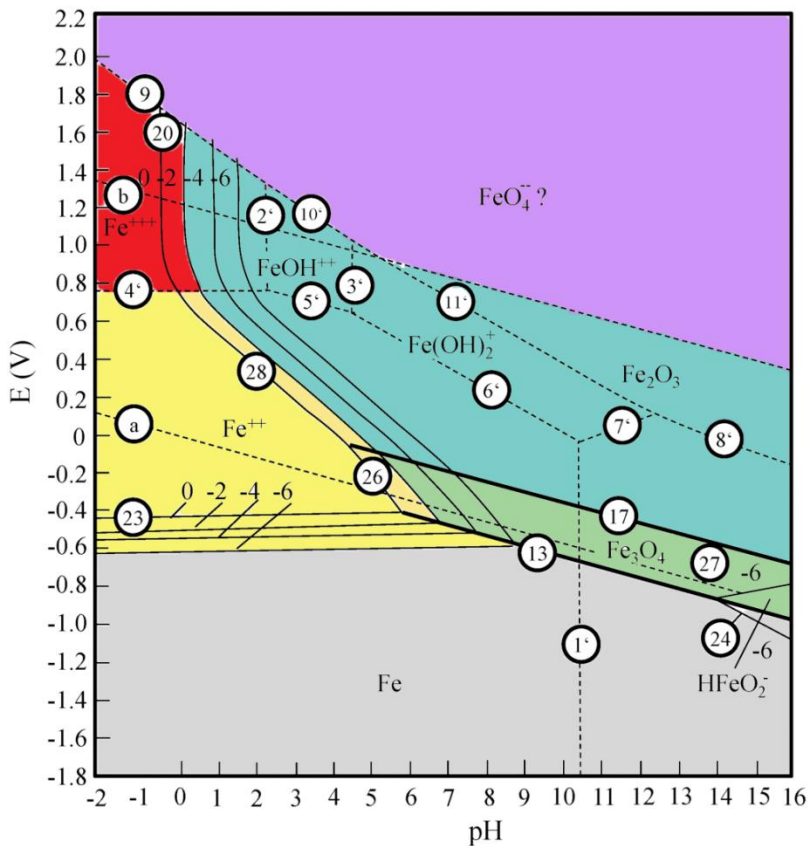
6th Baltic Electrochemistry Conference  
15<sup>th</sup> to 17<sup>th</sup> June 2016  
Paasitorni Conference Centre  
Helsinki – Finland

ИЛИ

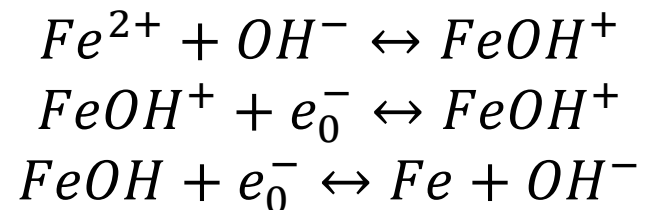


The 2016 E-MRS Spring Meeting and Exhibit,  
Lille (France) from May 2 to 6

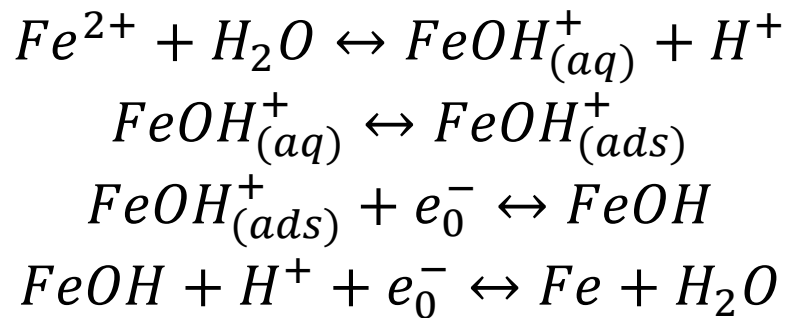
Спасибо за внимание!



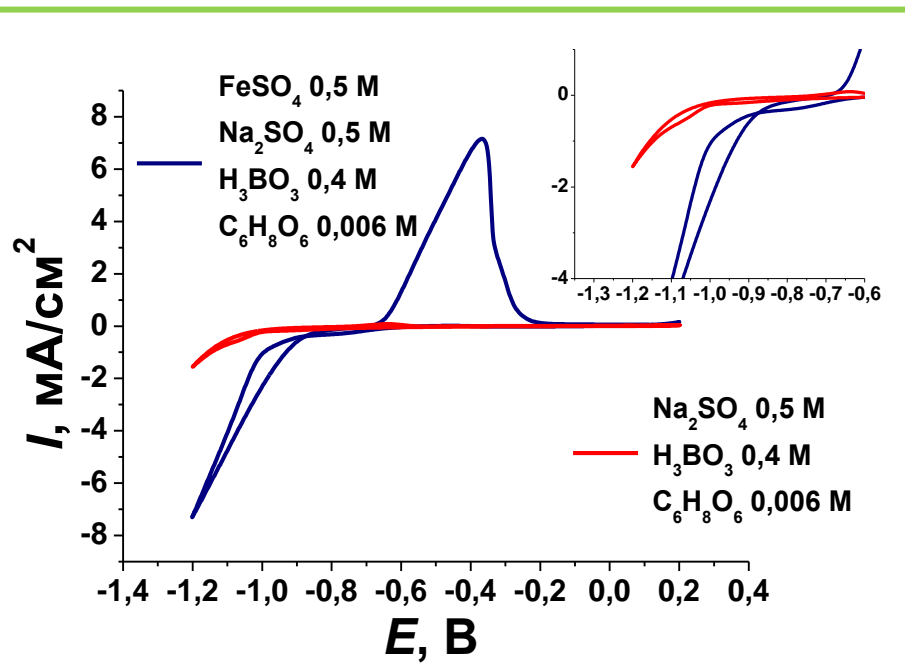
Механизмы осаждения Fe из водных растворов в области низких pH.



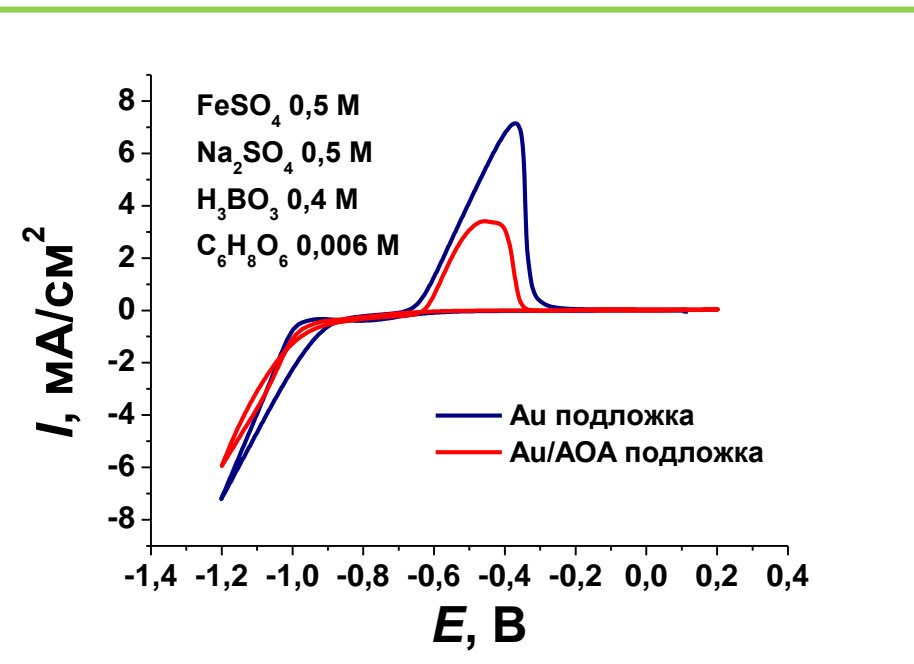
ИЛИ



J. O'M. Bockris et. al. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. Electrochimica Acta, 4 (1961), pp. 325-361



Циклическая вольтамперограмма для Au электрода в растворах сульфатного (pH=3,2) и фонового (pH=3,5) электролитов, площадь электрода 1,13 см<sup>2</sup>



Циклическая вольтамперограмма для Au электрода и Au/AOA в растворе сульфатного электролита (pH=3,2), площадь электрода 1,13 см<sup>2</sup>

$$E_d \in [-1,0; -0,9]$$



References	AOA	D, нм	L, мкм	$M_S$ , э.м.е./г	$H_c$ (перп.оси), Э	$H_c$ (паралл. оси), Э	Прямоугольность (паралл.)
Meng-Meng Song, Wen-Jing Song, Hong Bi, Jun Wang, Wei-Lin Wu, Jun Sun, Min Yu, Biomaterials 31 (2010) 1509–1517	0,3 M (COOH) <sub>2</sub> ; 40 B	50	-	144,3	-	176,4	
H.N. Hu , H.Y. Chen, J.L. Chen, G.H. Wu, Physica B 368 (2005) 100–104		30	50	-	840	1690	0.9
		30	50	-	450	2270	0.9
Shaoguang Yang, Hao Zhu, Dongliang Yu, Zhiqiang Jin, Shaolong Tang, Youwei Du, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 222	0,3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 26 B	35		-	118	1832	0.87
Y. L. Sun, a, Y. Dai, L. Q. Zhou and W. Chen	0,3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	35		-	600	1265	0.98
D.R. Cornejoa, E. Padro, Hernandez, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) e48–e51	0,3 M (COOH) <sub>2</sub> ; 30 B	56		-	-	1400	-
Jen Bin SHI , Yu Jheng CHEN, Ya Ting LIN, Chien WU, Chih Jung CHEN and Jer Yan LIN, Japanese Journal of Applied Physics	0,3 M (COOH) <sub>2</sub> ; 40 B	60	12,5	-	21	330	-
F-4		37	35	175	230	815	~0,3

$$M_S = m \cdot \mu_B \cdot N, \text{ где}$$

$N = \rho \cdot N_A / A_N$  – количество атомов на элементарную ячейку

$$B_S = \mu_0 \cdot M_S, \text{ где}$$

$\mu_0$  – магнитная постоянная ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  Н/м)

Название	Состав	Количество, г/л	t, °C	pH	J, A/дм <sup>2</sup>
Сульфатный	FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	200-250	20-60	2,5-3	3-10
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	1-4			
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100-150			
	FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	400	20-30	2,5-3	12-15
	NaF	10			
	Аскорбиновая кислота	2-4			
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150	20-25	2-2,2	2-9
	FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	200-300			
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,5			
	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	10	20-30	3	-
	FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	140			
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25			
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75			
	аскорбиновая кислота	1	70-80	-	7-9
	FeSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	180-200			
NaCl	25-30				
лимонная кислота	25-30	50-70	3.2	15	
Fe(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250				
Хлоридный	FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	300-450	88-98	0.2-1.8	2-9
	CaCl <sub>2</sub>	150-190			
Сульфаматный	NH <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	30			