



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

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОДНОМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ: ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ, СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Аспирант 2 г/о
Гончарова А.С.

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

Москва, 2017

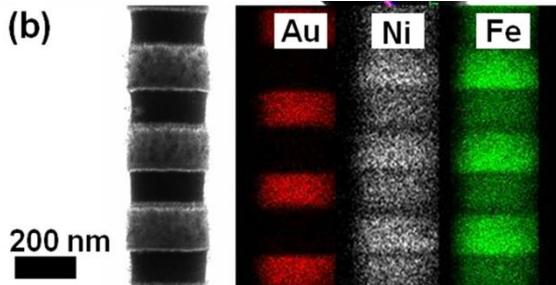
Микроэлектроника

Микрофлюидика

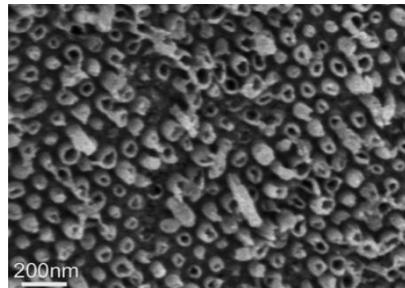
Биотехнологии

Перспективы темплатного электроосаждения

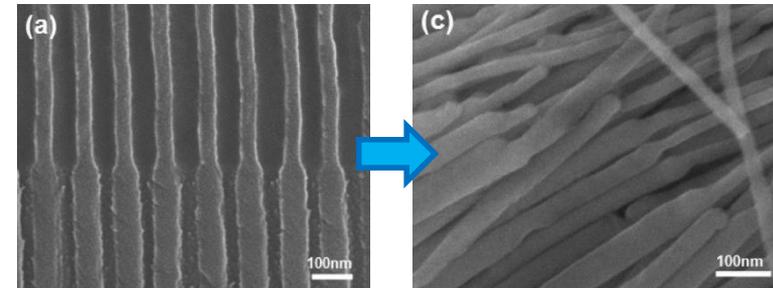
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 111,
07B513 (2012); In Tak Jeon et al.



PURE APPL. CHEM., V. 82 (11), pp.
2075-2095 (2010); L. Li et al.



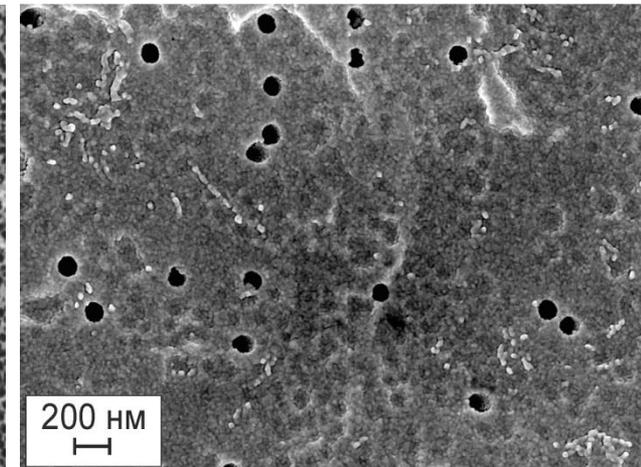
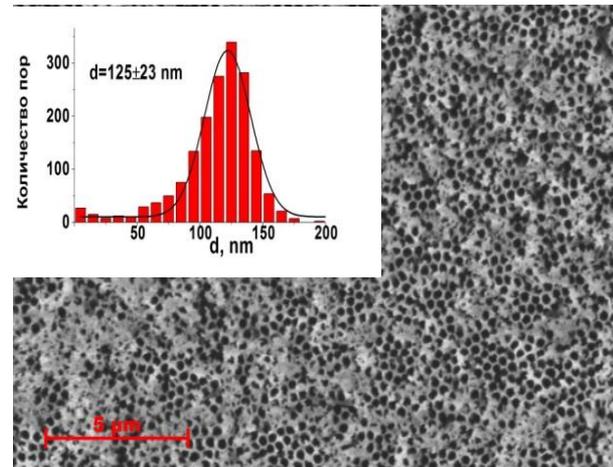
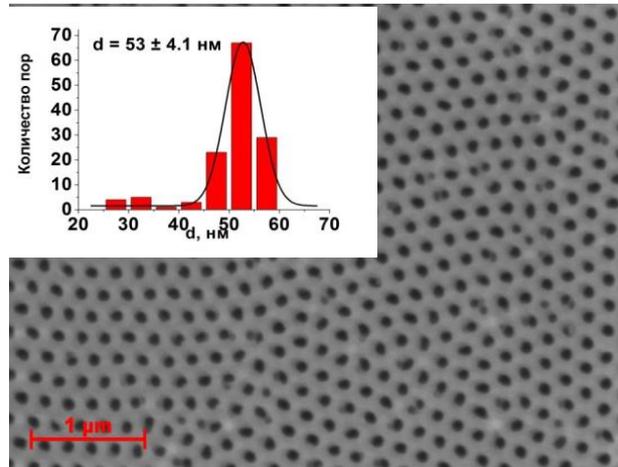
ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS,
V. 14 (6), pp. E21-E24 (2011); S.K. Panda et al.



- контролируемое получение одномерных наноструктур с заданными структурными характеристиками;
- управление функциональными свойствами посредством изменения состава, геометрических параметров и кристалличности нанонитей;
- создание многофункциональных наноструктур, одномерных наноструктур сложной морфологии (многослойные нанонити, металлические нанотрубки);
- изучение транспортных характеристик упорядоченного ансамбля, а также единичных нанонитей

Мембраны анодного оксида алюминия (АОА)

Трековые поликарбонатные мембраны



40 В, 0,3 М (COOH)₂

$D_p = 40-70 \text{ nm}$

$1 \cdot 10^{10} \text{ пор/см}^2$

$D_{int} \approx 105 \text{ nm}$

120 В, 0,3 М (COOH)₂

$D_p = 120-160 \text{ nm}$

$2 \cdot 10^9 \text{ пор/см}^2$

$D_{int} \approx 240 \text{ nm}$

коммерческие

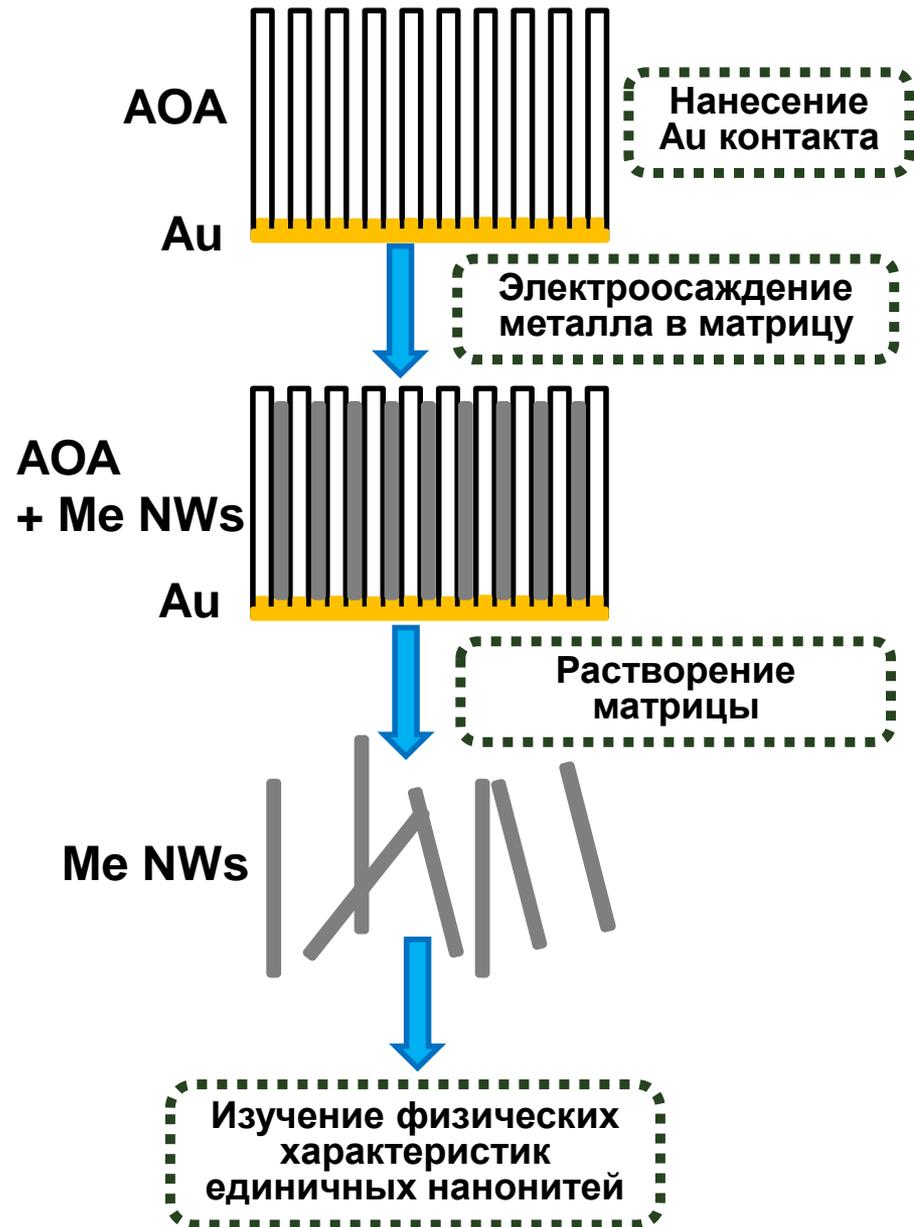
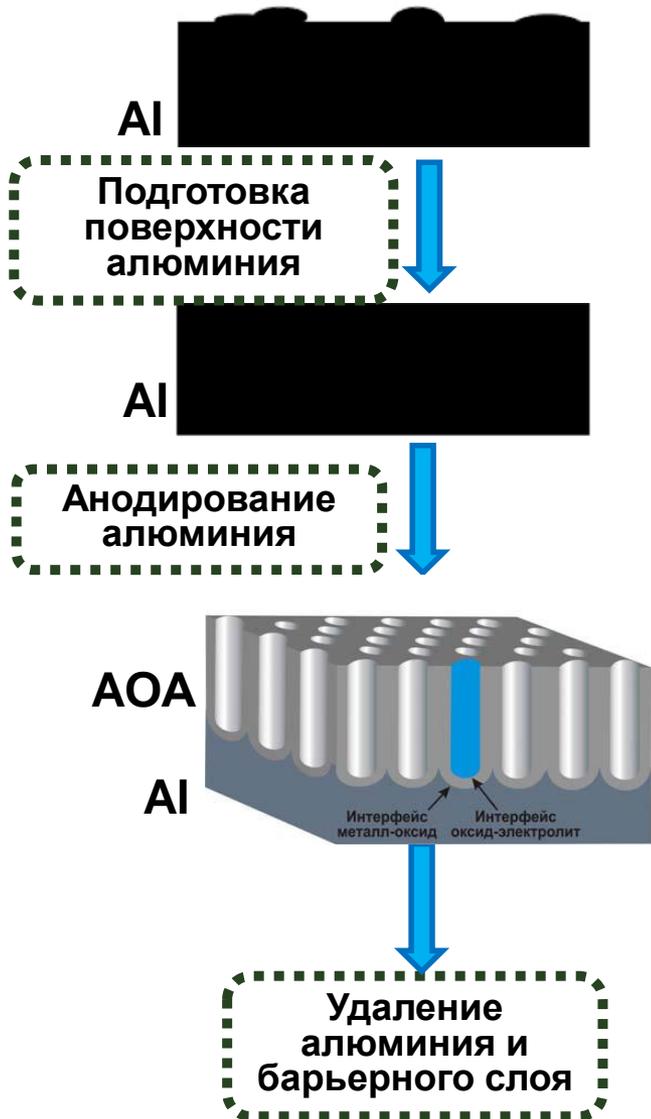
$D_p = 15-1000 \text{ nm}$

$2 \cdot 10^8 \text{ пор/см}^2$

Создание нанонитей с диаметром от 15 до 1000 нм

Формирование одномерных наноструктур

Этапы получения АОА



Постановка задачи

Цель работы: электрохимическое получение нитевидных металлических наноструктур, изучение физических характеристик нанокомпозитов и единичных нитей

Основные задачи:

- электрокристаллизация металлов на гладких подложках и в матрицы АОО (пленки анодного оксида алюминия, полимерные трековые мембраны)
- изучение влияния условий электроосаждения на кинетику формирования и микроструктуру металлических наноструктур
- подбор оптимальных условий извлечения нанонитей из полученных композитов
- изучение резистивных характеристик единичных нанонитей

Методы исследования:

- Хроноамперо/кулонометрия
- Растровая электронная микроскопия
- Рентгенофазовый анализ
- Локальный рентгеноспектральный микроанализ
- Просвечивающая электронная микроскопия
- Электронная дифракция
- Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

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

Особенности электрокристаллизации висмута

Кинетика осаждения висмута на гладкие подложки

Электролит

Этиленгликоль:вода = 7:3

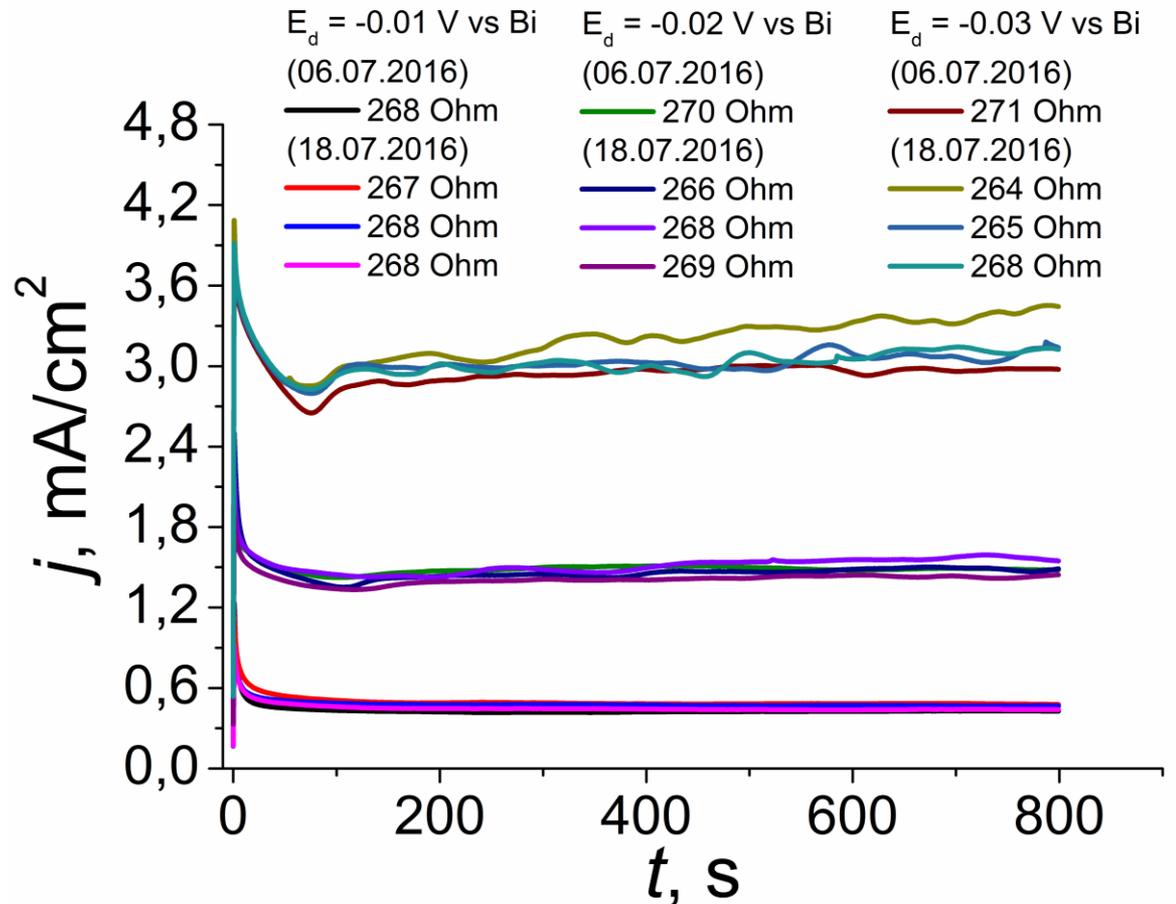
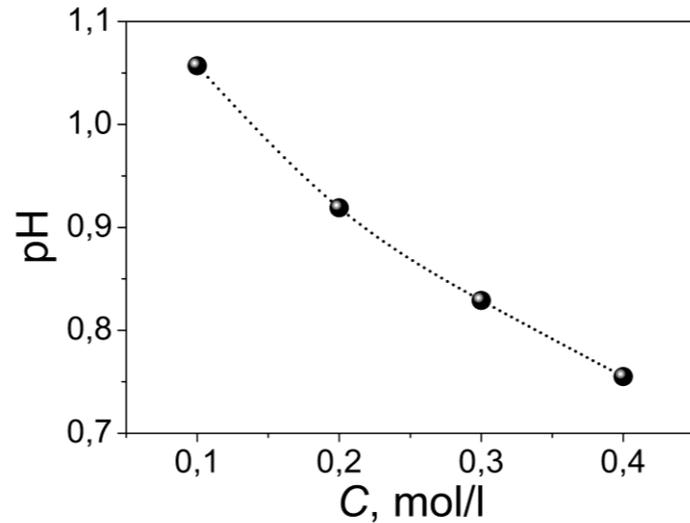
0.1 – 0.4 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

C. Huang et. al., Materials Research Bulletin, 41 (2006)

C, M	0.1	0.2	0.3	0.4
R_u , Ом (при $E_d = -0.2$ V отн. Bi)	399±10	268±2	214±5	190±5

$E_d = -0.2$ В (отн. Bi)

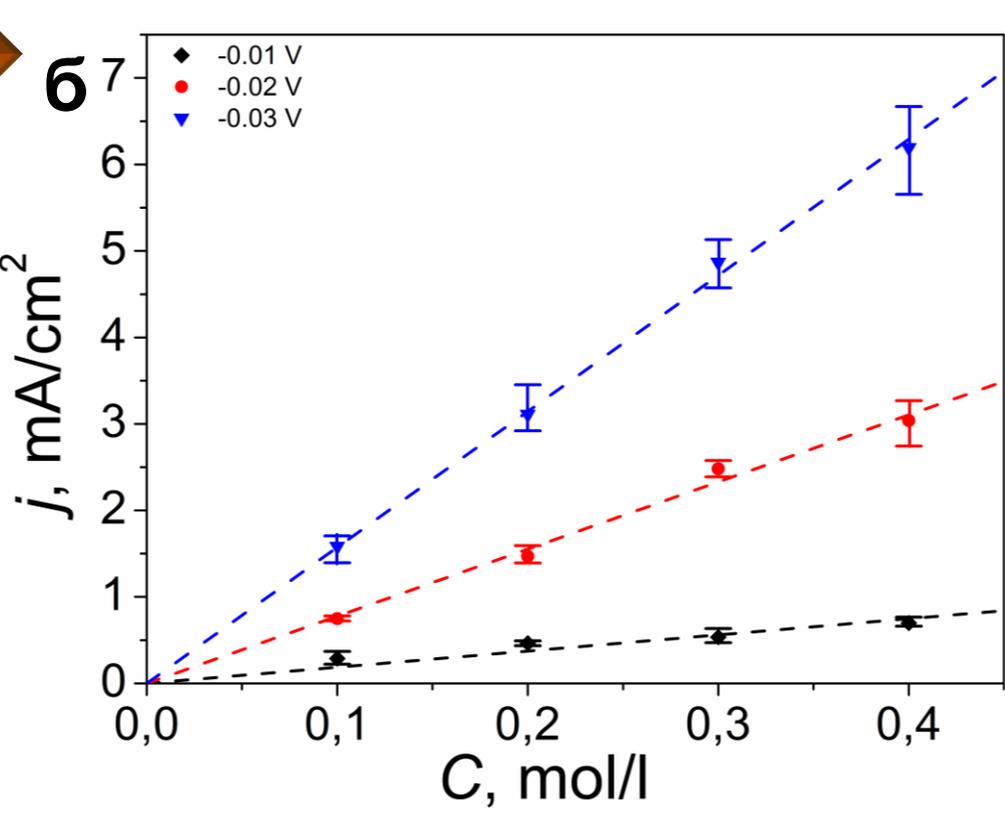
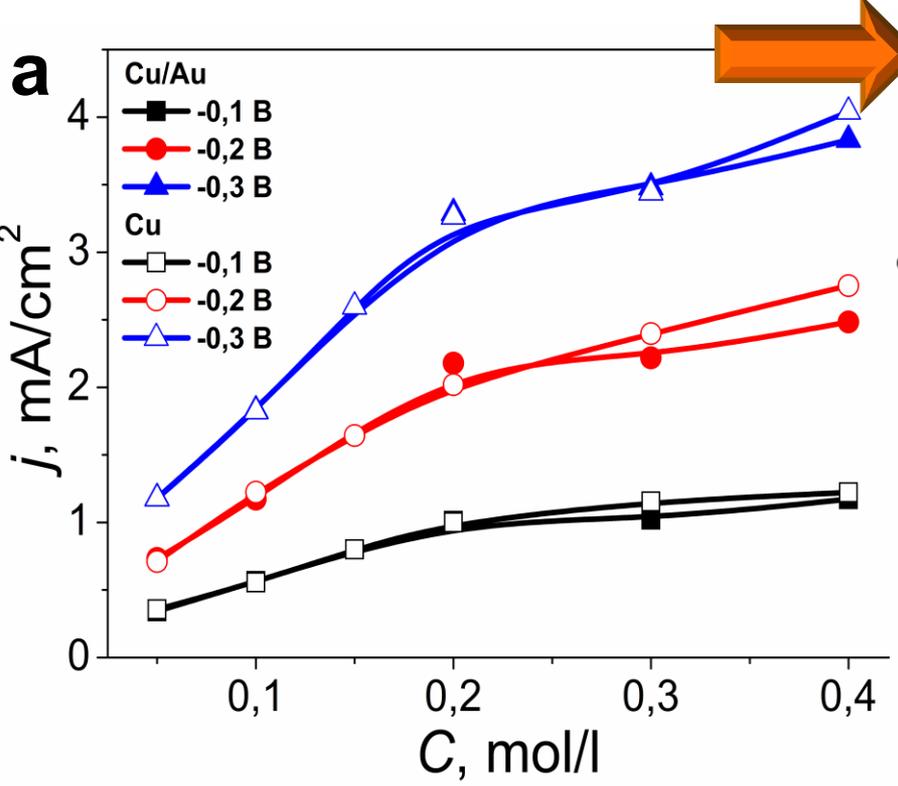
$E_d = \eta + iR_u$



Кинетика осаждения висмута на гладкие подложки

Влияние концентрации $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ на среднюю плотность тока при потенциостатическом осаждении висмута на гладкую Vi/Au подложку. Значение тока нормировано на среднюю площадь истинной рабочей поверхности, определенную по фотографиям (0.25 cm^2).

Применяем iR -коррекцию (95% R_u)

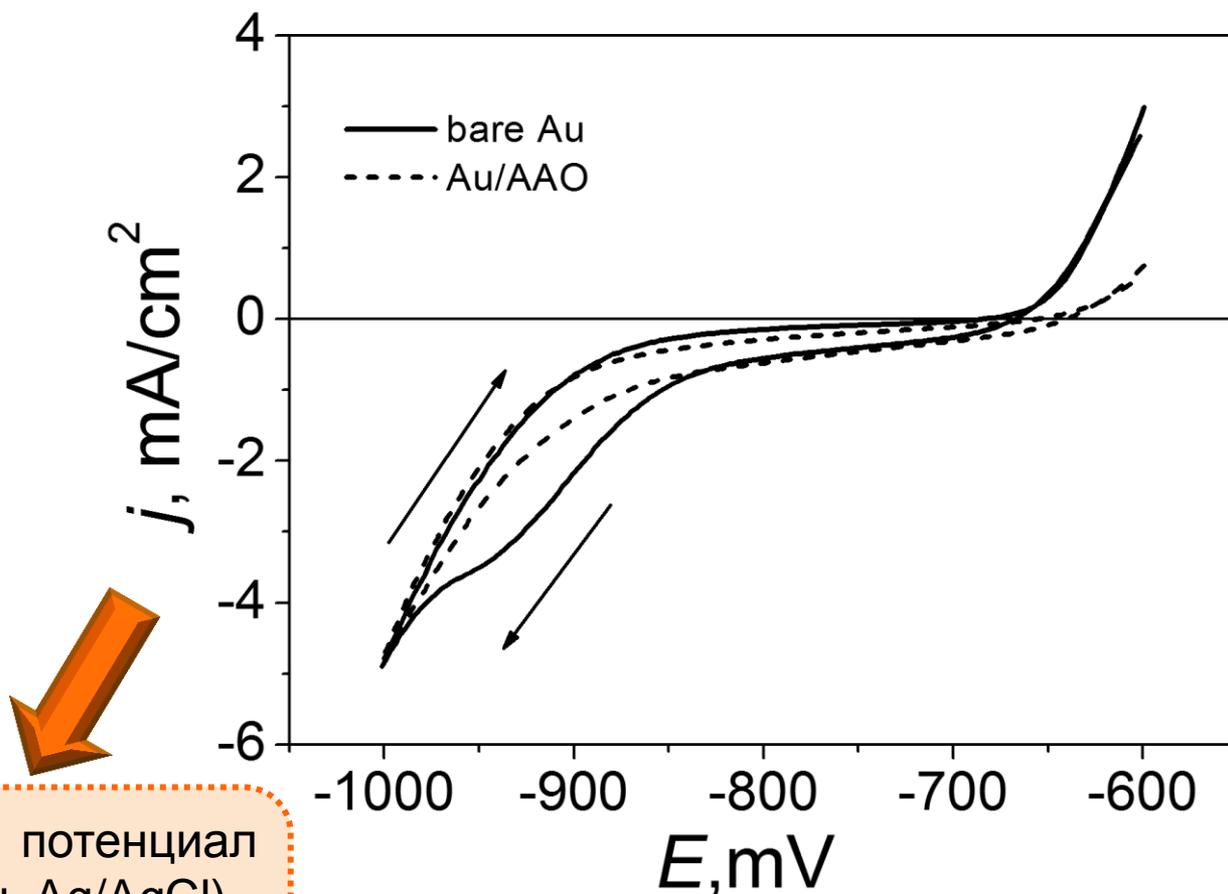


**Особенности
электрокристаллизации железа.
Магнитные свойства массива
железных нанонитей.**

Кинетика осаждения железа на гладкие подложки и в матрицу АОА

ЦВА кривые (3-ий цикл), полученные в сульфатном электролите на гладкой золотой (поликристаллической) подложке (сплошная линия) и в пористой матрице АОА (штрих-линия). Скорость сканирования 5 мВ/с.

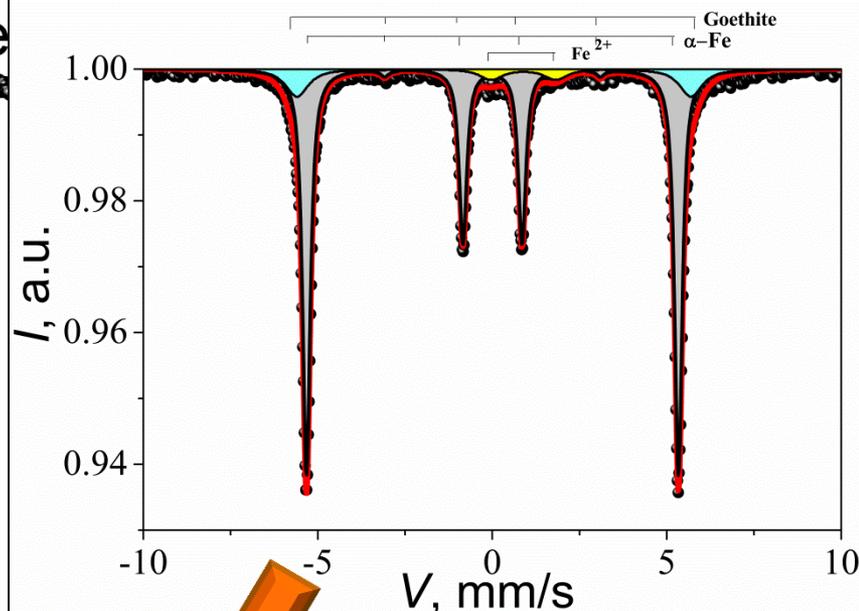
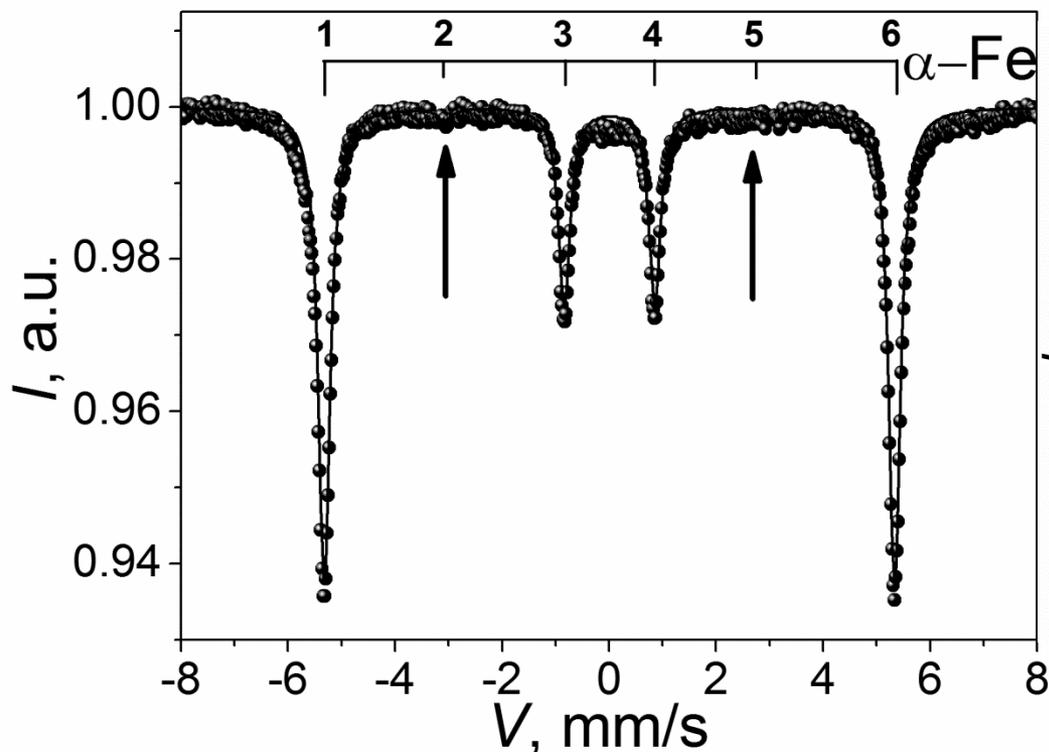
Электролит
0.5 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
0.5 M H_3BO_3
0.4 M Na_2SO_4
0.006 M $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8$



Равновесный потенциал составил -0,67 В (отн. Ag/AgCl)
Оптимальный диапазон потенциалов от -0,8 В до -1,0 В.

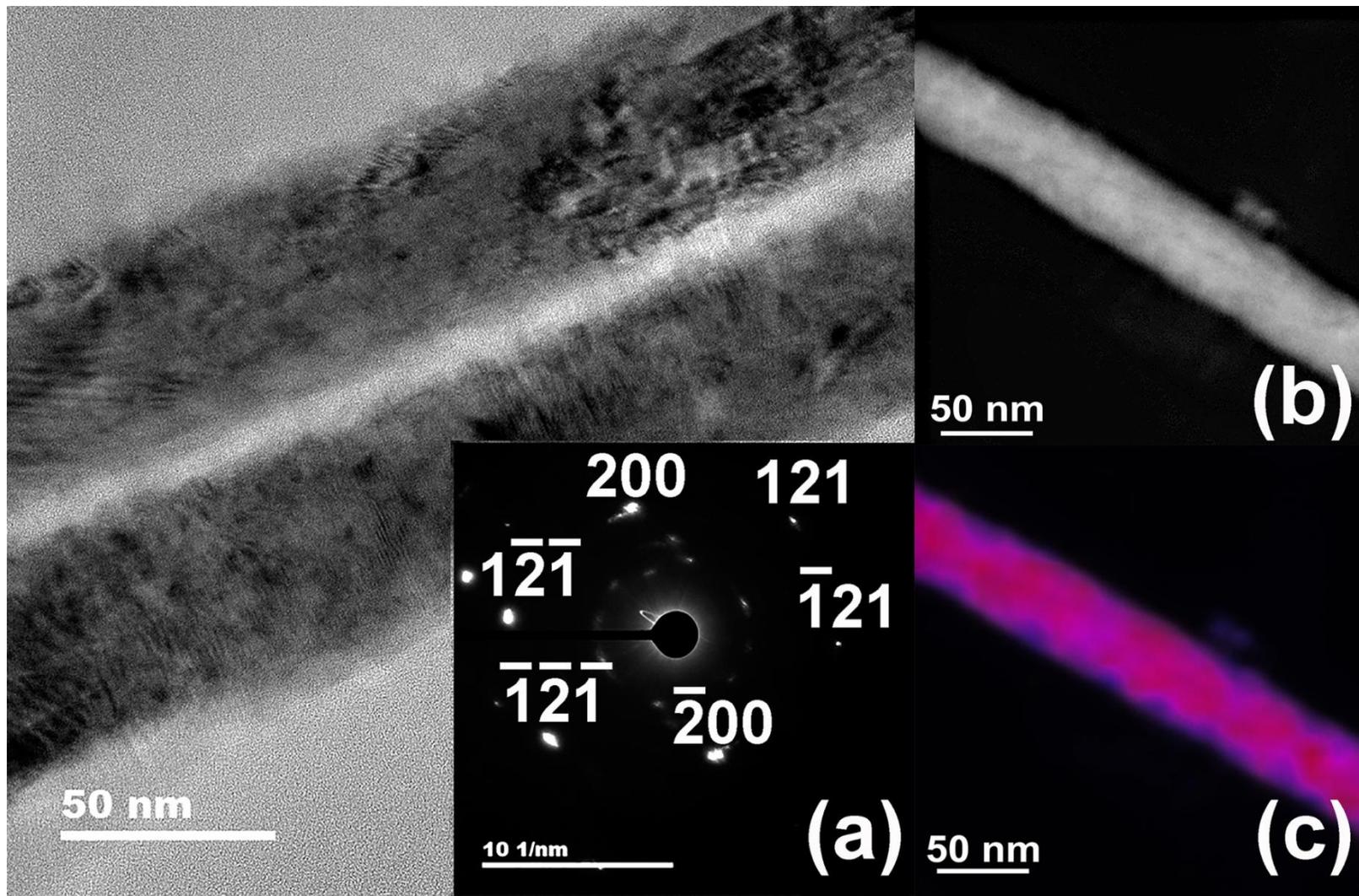
$E_d = -0.95$ В (отн. Ag/AgCl)

Магнитные свойства нанокompозитов Fe/AOA



- Присутствует фаза $\alpha\text{-Fe}$.
- Fe в нанонитях находится в ферромагнитном состоянии с основными параметрами $H_{\text{eff}} = 330 \text{ kOe}$, $\delta = 0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $Q = 0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $G = 0.27 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$
- Присутствует парамагнитная составляющая от Fe(II) величиной менее 3% - поверхностное окисление.
- Сильная анизотропия магнитных свойств вдоль длинной оси нанонити.
- **Обнаружено отклонение части магнитных моментов от направления длинной оси нанонити $\sim 6^\circ$.**

Магнитные свойства нанокompозитов Fe/AOA



ПЭМ ВР изображение (50 нм апертура) и ЭД с выделенной области (a), темнопольное изображение в режиме STEM (b) и энергодисперсионное картирование единичной Fe нанонити (c) в режиме STEM.

План дальнейшей работы по НИР

- **Выявление особенностей электрокристаллизации висмута из этиленгликолевого раствора в пористых матрицах с учетом R_U . Получение наноструктур с различной текстурой.**
- **Изучение кинетики осаждения висмута в матрицы с применением iR -коррекции.**
- **Подготовка суспензий для измерений транспортных свойств висмутовых нанонитей.**
- **Выявление причин отклонения части магнитных моментов на атомах железа в Fe нанонитях. Для этого будут продолжены эксперименты по получению мессбауэровских и NFS спектров для нанокompозитами Fe нанонити/AOA матрица и Fe/Au/AOA. При этом будут варьироваться химический состав нанонитей и геометрические параметры. Планируется проведение экспериментов совместно с физфаком МГУ (Проблемная лаборатория кафедры физики твердого тела, Киселева Т.Ю.), а также на синхротроне DESY (Hamburg, Germany).**

- Сдача кандидатского минимума:
философия и английский язык (5 и 4 соответственно)
- Пройдена научно-педагогическая практика (под. рук. Жирова А.И., оценка 5)

Название курса	Трудоемкость, з.е.	Лектор	Оценка
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	зачет
История электрохимии	3	Цирлина Г.А. каф. электрохимии	зачет
Личностно-ориентированное преподавание естественных наук	3	Загорский В.В. каф. общей химии	зачет
Актуальные проблемы физики твердого тела	3	Зверева Е.А., Кафедра физики низких температур	зачет
Кинетика переноса электрона в химических системах	3	Цирлина Г.А. каф. электрохимии	зачет

- По специальности ХТТ 6 з.е.
- По специальности электрохимия 6 з.е.

- Продолжение НИР.
- Руководство студентом 3 курса ФНМ (Сотничук С.В.)

Название курса	Трудоемкость, з.е.	Лектор	Оценка
Современные концепции химии твердого тела	3	Кузнецов А.Н. каф. неорг. химии	зачет
Конденсированные ионные системы	3	каф. электрохимии	зачет/ подготовка к кандидатскому минимуму

Сдача кандидатского минимума по специальности «Электрохимия»

Прошедшие:



50-я Школа ПИЯФ
по Физике Конденсированного Состояния

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



По результатам была подготовлена статья:

Oriented arrays of iron nanowires: synthesis, structural and magnetic aspects, Journal of Sol-Gel Science and Technology (DOI: 10.1007/s10971-016-4254-2)



Международная научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения», 15.09.2016 – 18.09.2016, г. Суздаль

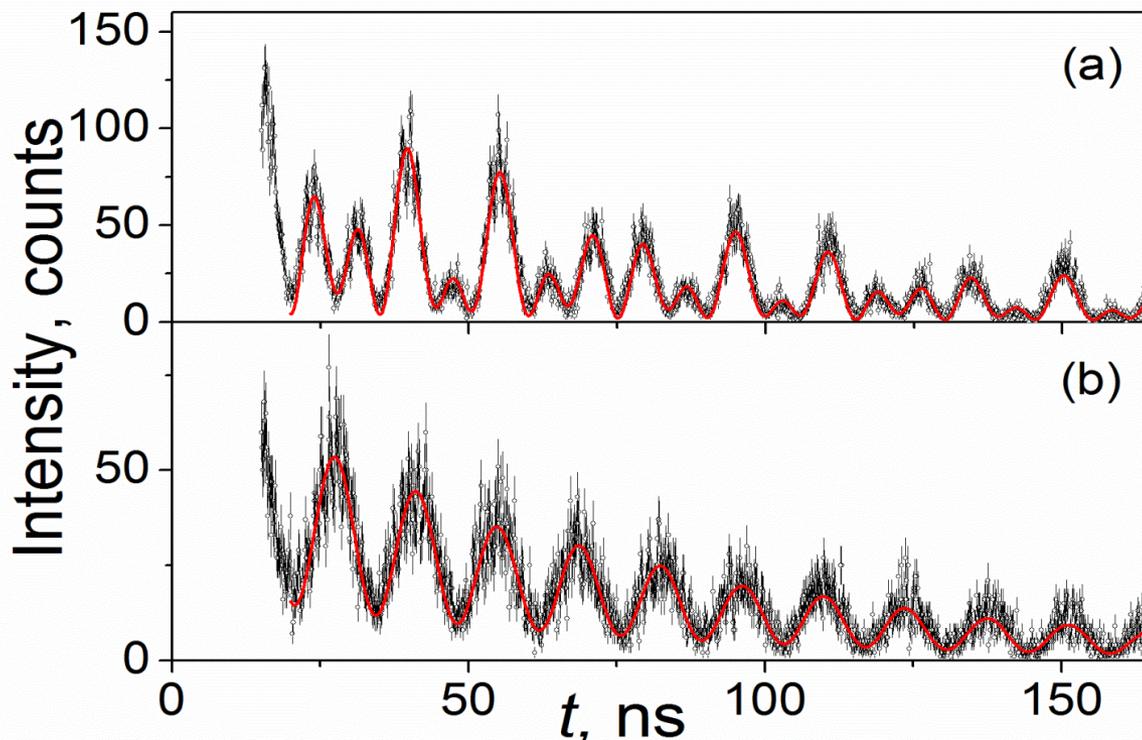
Запланированные:



51-я Школа ПИЯФ
по Физике Конденсированного Состояния
11-16 марта 2017, Санкт-Петербург, Зеленогорск

Спасибо за внимание!

Магнитные свойства нанокompозитов Fe/АОА



NFS спектр Fe/AAO нанокompозита, полученный с использованием синхротронного излучения (синхротрон DESY, Германия): пучок нейтронов направлен вдоль длинной оси нанонитей без a и c приложении внешнего магнитного поля 4000 Э. Красные линии – аппроксимация данных.

- Присутствует фаза α -Fe.
- Отклонение части магнитных моментов от направления длинной оси нанонити $\sim 6^\circ$.

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 (in edit)*

2016 Oriented arrays of iron nanowires: synthesis, structural and magnetic aspects, Journal of Sol-Gel Science and Technology (DOI: 10.1007/s10971-016-4254-2)