

Формування багат шарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4

І.В. Чешко*, О.В. Бездідько, А.М. Логвинов, С.І. Проценко

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 15.10.2017, у відредагованій формі – 30.10.2017, опубліковано online 24.11.2017)

За результатами експериментального дослідження структурних, морфологічних, еліпсометричних та спектродифракційних властивостей одно- та багат шарових (до 4-х шарів) упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 показана ефективність методики їх формування з використанням методу Ленгмюра-Блоджетт та послідовним відпалюванням у вакуумі до температур $T_s = 520-1100$ К. Показано, що за значеннями величини поверхневого натягу $P < 10$ мН/м формуються несущі кластерні масиви наночастинок, а для етапу формування суцільних масивів характерні високі значення $P > 30$ мН/м.

Ключові слова: Гнучка електроніка, Наночастинка, метод Ленгмюра-Блоджетт, Спектродифракція, Еліпсометрія.

DOI: [10.21272/jnep.9\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.9(6).06012)

PACS numbers: 05.70. – a, 61.72.Mm,
61.72.Lk, 62.20.F – , 64.10. + h,
64.60.Mu, 68.35.Md, 83.10. – y

1. ВСТУП

Необхідною умовою отримання ефективних функціональних елементів гнучкої, сенсорної наноелектроніки та спінтроніки є висока якість окремих її складових [1]. У такому разі можливо більш точно прослідкувати внесок кожного фрагменту на вихідні параметри наноелектронного приладу. Якщо прилад створено на основі магнітних наночастинок, зокрема наночастинок CoFe_2O_4 , то його функціональні елементи виготовляють у вигляді одно- або багат шарових упорядкованих масивів наночастинок. Ключове питання при створенні елементів полягає у характері їх розподілу на підкладках. Наноструктури можуть бути сформовані із використанням різних нанofізичних та нанохімічних шляхів, [2] але ефективний і недорогий метод Ленгмюра-Блоджетт дозволяє контролювати процес утворення наноструктурованих плівок на основі наночастинок різного типу на великих площах [3-4]. Основна мета роботи полягає у встановленні оптимальних параметрів методики формування упорядкованих одно- та багат шарових масивів наночастинок CoFe_2O_4 для їх подальшого використання як функціональних елементів гнучких наноелектронних приладів.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У дослідженнях використовувалися наночастинки CoFe_2O_4 , що були отримані методом хімічного синтезу авторами роботи [5].

Отримання упорядкованих одно- та багат шарових (кількість шарів $N = 1, 2, 3$ та 4) масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 на підкладках із пластин монокристалу кремнію з шаром діоксиду кремнію (Si/SiO_2 (500 нм)) розмірами 1×1 см, кварцовому склі (для спектродифракційних досліджень), вуглецевих тонких плівках товщиною 20 нм (для електронографічних досліджень) здійснювалося методом Ленгмюра-Блоджетт автоматизованим приладом KSV NIMA

TECHNOLOGY із розділу повітря/вода (з додаванням 1 мл хлорної кислоти на 1 л) в умовах атмосфери капанням об'єму 50 мкл розчинів наночастинок у хлороформі. Цей прилад дозволяє здійснювати контроль поверхневого натягу P від площі активної поверхні сформованого масиву наночастинок на поверхні води S в процесі отримання зразків (див. [6]).

Використана методика ефективна для отримання упорядкованих масивів наночастинок [7] на підкладках із гідрофільною поверхнею. Гідрофобні властивості поверхонь отриманих зразків порівнювалися за величиною контактного кута θ між краплею води та поверхнею зразка, що були виміряні за допомогою приладу SAM 200. Зразок розміщувався на горизонтальній поверхні між освітлювачем та оптичним мікроскопом. Зверху із використанням мікродозатора на зразок наносилась крапля води об'ємом 5 мкл. При значенні величини контактного кута $\theta > 90^\circ$ поверхню вважають гідрофільною, а при куті $\theta > 90^\circ$ – гідрофобною [більш детально див. 8].

Для покращення гідрофільних властивостей зразків за рахунок видалення біологічних об'єктів та поверхнево-активних речовин всі підкладки опромінювалися ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 254$ нм) протягом 15 хв. Час опромінення визначався експериментально згідно даних отриманих для підкладок, для яких було встановлено, що після опромінення ультрафіолетом протягом 15 хв величина контактного кута зменшилась від 47 до 10° .

Дослідження структури та контроль фазового складу зразків здійснювався за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ125К.

Додатковий контроль структурних характеристик отриманих зразків здійснювався неруйнівними оптичними методами (спектродифракцією та еліпсометрією). Спектродифракційні дослідження проводилися на приладі SolidSpec-3700-UV-VIS з використанням ультрафіолетового ArF лазера ($\lambda = 165-2600$ нм).

* cheshko.iryana@gmail.com

Еліпсометричні дослідження проводилося із використанням спектроскопічного еліпсометра M-2000. Дана методика дозволяє отримувати інформації про товщину та оптичні константи (коефіцієнти відбиття n та поглинання k) зразків шляхом моделювання (модель Коші) із використанням програмного забезпечення EASE™ по отриманим еліпсометричним параметрам Ψ і Δ (більш детально див. у [9-10]).

Для контролю топографії поверхні та визначення шорсткості отриманих зразків був використаний атомно-силовий мікроскоп Dimension Edge у напівконтактному режимі із зондом TESPA-SS з ультрагострим радіусом закруглення $r < 5$ нм.

Для дослідження впливу термообробки на морфологічні та структурні характеристики сформованих масивів наночастинок здійснювалося відпалювання зразків до температур $T_s = 520, 600, 900$ та 1100 К із постійною швидкістю нагрівання та охолодження $4-5$ К/хв у вакуумі (тиску залишкової атмосфери 10^{-6} Па). У роботі значення $T_s = 300$ К відповідає зразкам без відпалювання.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Результати дослідження структури та морфології поверхні зразків (рис. 1) показує високу ефективність використаної методики для отримання одношарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 . Оптимальні параметри отримання одношарових масивів можна контролювати значеннями поверхневого натягу P в процесі формування зразків. На рис. 2 представлена ізотерма росту по якій можна простежити етапи формування упорядкованого масиву наночастинок.

На першому етапі формуванні низькі значення $P < 10$ мН/м відповідають кластерним утворенням. У випадку наночастинок CoFe_2O_4 їх малі розміри та поверхневий натяг обумовлюють ріст двовимірних кластерів з щільним сферичним пакуванням, що найбільш енергетично вигідно системі [11]. На наступному етапі кластери поєднуються за рахунок зіткнень під час хаотичного їх руху по поверхні води, що приводить до зменшення площі активної поверхні та збільшення значення поверхневого натягу. Стрімке зростання значення поверхневого натягу до значень $P > 30$ мН/м спостерігається при формуванні суцільного масиву за рахунок перебудови наночастинок, хоча початкову сферичну форму кластерів можна простежити і на суцільному масиві наночастинок.

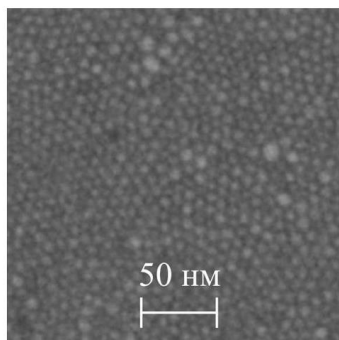


Рис. 1 – Мікроструктура одношарового упорядкованого масиву наночастинок CoFe_2O_4

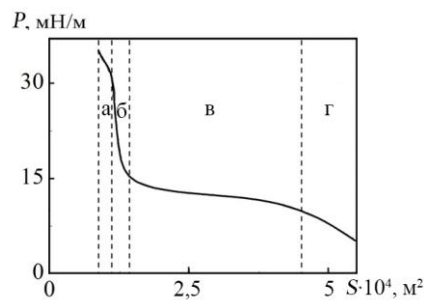


Рис. 2 – Ізотерма росту величини поверхневого натягу P для упорядкованого масиву наночастинок CoFe_2O_4 . Етапи: а – суцільний багатшаровий масив; б – суцільний одношаровий масив; в – несуцільний одношаровий масив; г – кластерний масив

Подальший нерівномірний рух різних частин сформованого масиву по поверхні води призводить до посилення дії сил виштовхування, які призводить до появи нашарувань. Схема цього процесу представлена на рис. 3, а приклад його результату, отриманого атомно-силовою мікроскопією на рис. 4. У випадку наночастинок CoFe_2O_4 нашарування мають характер $2D$ дисків, причому їх діаметр зменшується із збільшенням порядкового номеру шару. Процес утворення нашарувань зповільнюється та припиняється, оскільки він стає не вигідним з енергетичної точки зору.

Досягнення точки формування моношару не завжди означає формування суцільного шару по всій площі активної поверхні. Майже завжди існують

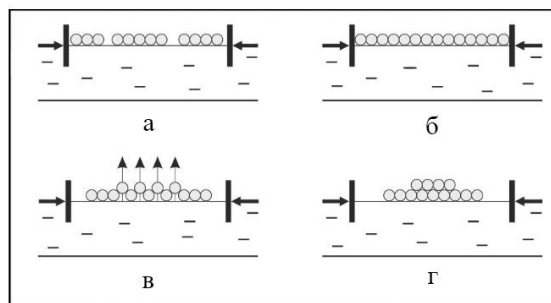


Рис. 3 – Схематичне зображення процесу формування нашарувань масивів наночастинок методом Ленгмюра-Блоджетт : а – кластерний масив; б – суцільний одношаровий масив; в – формування нашарування (стрілочками показана дія сил виштовхування); г – двошаровий масив

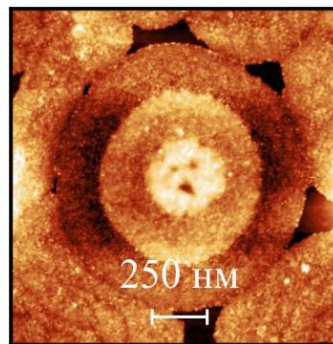


Рис. 4 – Дисківі нашарування масивів наночастинок CoFe_2O_4

незаповнені ділянки, що зазвичай виступають у ролі перегрупування шару під час її осадження на підкладку [12].

Багатошарові упорядковані масиви наночастинок CoFe_2O_4 формувалися по черговим нанесенням моношарів на підкладку. У даному випадку масиви наночастинок можна представити як суцільну плівку товщиною рівною товщині певної кількості моношарів. У наших дослідженнях товщина моношару наночастинок CoFe_2O_4 визначалась за даними атомно-силової мікроскопії і складала ≈ 10 нм.

Приведені на рис. 5 залежності узагальнюють дослідження властивостей змочування поверхні отриманих наноструктурованих шарів в залежності від кількості шарів. Величина контактного кута порядку 100° майже не змінюється із збільшенням кількості моношарів наночастинок, що свідчить про високу якісь окремих шарів. Проте, дещо нижчі значення величини контактного кута для моношарів показує присутність в структурі масивів певного відсотку локальних незаповнених ділянок. Температурна залежність цих параметрів для усіх типів зразків показує ефективне видалення поверхнево-активних речовин та адсорбентів із їх поверхні.

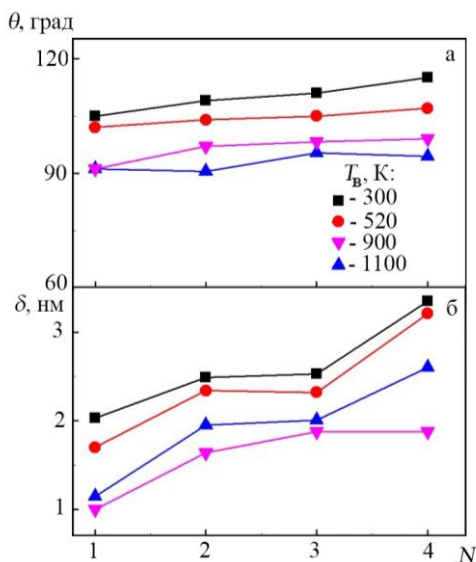


Рис. 5 – Залежність контактного кута θ (а) та шорсткості поверхні δ (б) упорядкованого масиву наночастинок CoFe_2O_4 від кількості по чергово нанесених шарів N при різних температурах відпалювання зразків T_b .

На рис. 6 приведені результати еліпсометричних досліджень. Слід зазначити, що величини Ψ і Δ для підкладок дорівнюють 22 у. о. і -76 у. о. відповідно. Враховуючи цей факт були розраховані значення оптичних коефіцієнтів одношарових масивів наночастинок CoFe_2O_4 відразу після нанесення ($T_b = 300$ К) $n = 1,81$ та $k = -0,73i$. Додавання шарів у масивах значно знижують еліпсометричні параметри та відповідні розрахункові значення оптичних коефіцієнтів.

На рис. 7 приведені результати дослідження спектрофотометричних властивостей сформованих масивів наночастинок CoFe_2O_4 при різній кількості по чергово нанесених шарів N .

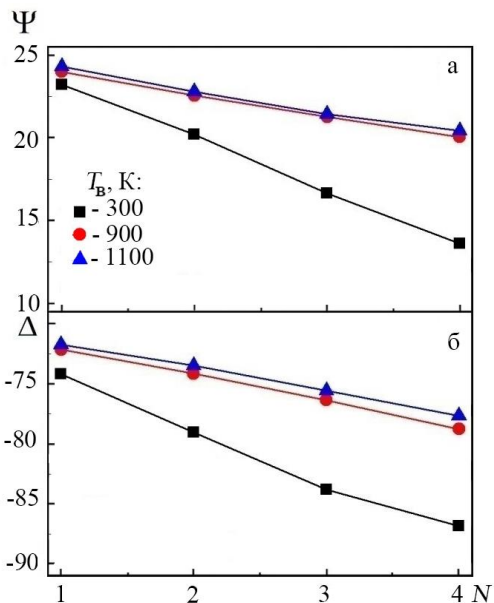


Рис. 6 – Зміна еліпсометричних параметрів Ψ (а) і Δ (б) упорядкованих масивів наночастинок CoFe_2O_4 при довжини хвилі $\lambda = 600$ нм від кількості по чергово нанесених шарів N при різних температурах відпалювання зразків T_b .

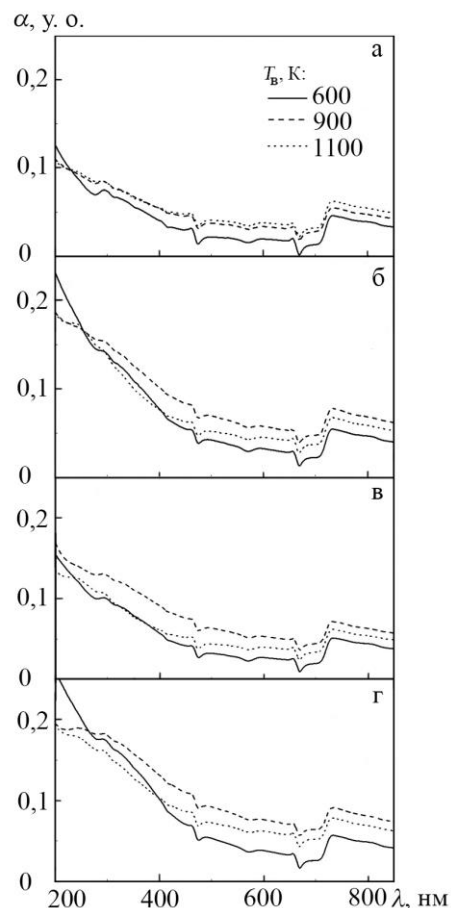


Рис. 7 – Спектрофотометричні спектри поглинання світла упорядкованими масивами наночастинок CoFe_2O_4 при різних температурах відпалювання зразків T_b від кількості нанесених шарів N : 1 (а), 2 (б), 3 (в) та 4 (г)

Із приведених спектрів витікає інтенсивність поглинання світла при низьких величинах довжин хвиль помітно зростає із збільшенням кількості шарів. Це пояснюється розсіюванням світла на масивах наночастинок і добре корелює із розглянутими морфологічними особливостями їх росту. Відсутність чіткого піку обумовлено наноструктурованою природою таких шарів яким, як правило, характерні широкі піки обумовлені високим розсіюванням світла на наночастинок таких розмірів. Термообробка при 900 К та 1100 К приводить до зниження інтенсивності величини поглинання світла на малих довжинах хвиль, що пояснюється зниженням величини розсіювання світла у результаті зменшення відстаней між наночастинами.

Після термообробки зразків при високих температурах оптичні властивості сформованих структур змінюються значно повільніше, ніж без температурної обробки. Така поведінка пояснюється видаленням сурфактантів та утворенням більш суцільного шару за рахунок коалісценції наночастинок під дією температури. За таких умов подібну наноструктуру можна називати суцільною нанодисперсною плівкою із наночастинок.

4. ВИСНОВКИ

Запропонована методика формування одно- та

багатошарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 з використанням методу Ленгмюра-Блоджетт та послідовним відпалюванням у вакуумі до температур $T_a = 520-1100$ К. Її ефективність була доведена результатами дослідження структурних, морфологічних, еліпсометричних, спектрофотометричних властивостей сформованих масивів наночастинок. Показано, що за значеннями величини поверхневого натягу P можливо контролювати процес формування як кластерних так і суцільних одно- та багатошарових масивів наночастинок. Так при $P < 10$ мН/м утворюються несуцільні кластерні масиви наночастинок, а для етапу формування суцільних масивів характерні високі значення $P > 30$ мН/м. Крім того дослідження властивостей змочування шляхом вимірювання величини контактного кута показало, що його величина для отриманих зразків складає $90-100^\circ$, що для кількості моношарів наночастинок від 1 до 4 дає змогу говорити про високу суцільність отриманих багатошарових масивів.

ПОДЯКА

Автори виражають подяку Д.М. Костюку за допомогу при проведенні експериментальних досліджень.

Робота частково виконана в рамках держбюджетної теми № 117U003925 (2017-2020 рр.).

CoFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles Multilayered Ordered Arrays Formation

I.V. Cheshko, O.V. Bezdidko, A.M. Logvynov, S.I. Protsenko

Sumy State University, 2, Rymyskyi-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

According to experimental study results of structural, morphological, ellipsometric and spectrophotometric properties of single- and multi-layered (up to 4 layers) ordered arrays of magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles the efficiency of the method of their formation using the Langmuir-Blodgett method and subsequent vacuum annealing up to temperatures $T_a = 520-1100$ K are shown. It is proved that non-solid cluster arrays of nanoparticles are formed with values of the surface tension $P < 10$ mN/m and for high solids formation stage high values $P > 30$ mN/m are characteristic.

Keywords: Flexible electronics, Nanoparticle, Langmuir-Blodgett method, Spectrophotometry, Ellipsometry.

Формирование многослойных упорядоченных массивов магнитных наночастиц CoFe_2O_4

И.В. Чешко, А.В. Бездидько, А.Н. Логвинов, С.И. Проценко

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

По результатам экспериментального исследования структурных, морфологических, эллипсометрических и спектрофотометрических свойств одно- и многослойных (до 4-х слоев) упорядоченных массивов магнитных наночастиц CoFe_2O_4 показана эффективность методики их формирования с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт и последующим отжигом в вакууме до температур $T_a = 520-1100$ К. Показано, что при значениях величины поверхностного натяжения $P < 10$ мН/м формируются сплошные кластерные массивы наночастиц, а для этапа формирования сплошных массивов характерны высокие значения $P > 30$ мН/м.

Ключевые слова: Гибкая электроника, наночастицы, метод Ленгмюра-Блоджетт, Спектрофотометрия, Эллипсометрия.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. W. Zhu, S. Park, M.N. Yogeesh, D. Akinwande, *Flex. Print. Electron.* **2** 043001 (2017).
2. V.S. Bushkova, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 1, 01002 (2016).
3. L. J. Cote, F. Kim, J. Huan, *J. Am. Chem. Soc.* **131** No 3, 1043 (2009).
4. X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, Y. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **3** No 9, 538 (2008).
5. J. Ivanco, S. Luby, M. Jergel, R. Rella, M. G. Manera, M. Benkovicova, P. Siffalovic, K. Vegso, Y. Halahovets, E. Majkova, *Sensor Lett.* **11** No 12, 2322 (2013).
6. J.M.D. Lane, G.S. Grest, S. Cheng, *Nanoscale* **6** No 10, 5132 (2014).
7. G.J. Silverberg, A.A. McClelland, S. Griesse-Nascimento, C. Girabawe, J.P. Kadow, L. Mahadevan, C.D. Vecitis, *J. Phys. Chem. B* **121** No 19, 5078 (2017).
8. G. Bracco, B. Holst, *Surface Science Techniques Springer Series* **51**, 3 (2013).
9. M.G. Demydenko, S.I. Protsenko, K.V. Tyschenko, O.V. Fedchenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **4** No 2, 02038 (2012).
10. F.N. Dultsev, S.N. Svitashva, Y.V. Nastaushev, A.L. Aseev, *Thin Solid Films* **519** No 19, 6344 (2011).
11. A. Kozbial, L. Zhiting, C. Caitlyn, *Langmuir* **30** No 28, 8598 (2014).
12. D.M. Kostyuk, S.I. Protsenko, L.V. Odnodvoretz, I.V. Cheshko, I.Yu. Protsenko, *J. Nano- Electron Phys.* **7** No 4, 04039 (2015).