



УДК 669.187.526

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ДИСКРЕТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ОКСИДА МЕДИ НА КРИСТАЛЛАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ, ОСАЖДЕННЫЕ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ В ВАКУУМЕ

И. С. Ковинский, А. В. Горностай

Приведены результаты исследования морфологии дискретного наноразмерного медного покрытия на поверхности порошка хлорида натрия. Способом электронно-лучевого испарения и конденсации из паровой фазы в вакууме получено равномерное и однородное покрытие. Средний размер частиц меди согласно результатам лазерной корреляционной спектроскопии составил 27 нм. Представлены рекомендации относительно возможного практического применения.

The results of investigation of morphology of discrete nanodimensional copper coating on the surface of sodium chloride powder are presented. Uniform and homogeneous coating was produced by the method of electron beam evaporation and condensation from vapor phase in vacuum. The obtained average size of copper particles in accordance with results of a laser correlation spectroscopy was 27 nm. Recommendations are given for a possible practical application.

Ключевые слова: EB PVD; электронно-лучевое осаждение; наноразмерное дискретное покрытие; хлорид натрия; медь; наночастицы

Технология электронно-лучевого испарения и осаждения в вакууме EB PVD неорганических материалов широко применяется для формирования пленок и покрытий с аморфной, нано- и микроструктурой [1, 2].

В связи с развитием нанотехнологий важное значение имеет разработка новых материалов, содержащих наночастицы. Основные исследования и применение этих материалов и технологий перемещаются в область биологии и медицины.

Хлориды щелочных металлов, в частности NaCl, используются в оптике, а также благодаря биологической совместимости с живым организмом и хорошей растворимости в воде — в фармацевтике в качестве медицинских субстанций. NaCl является самым перспективным хлоридом для практического применения в медицине и биологии вследствие минимальной токсичности [3–8], а также в пищевой и легкой промышленности.

В работах [9–11] приведены некоторые варианты получения наноразмерных частиц материалов в удаляемой матрице хлоридов.

Цель настоящей работы заключается в получении и исследовании дискретного наноразмерного покрытия меди на поверхности кристаллов неорга-

нического порошка акцептора хлорида натрия. Подобные структуры на поверхностях микроразмерных порошков неорганических и органических ве-

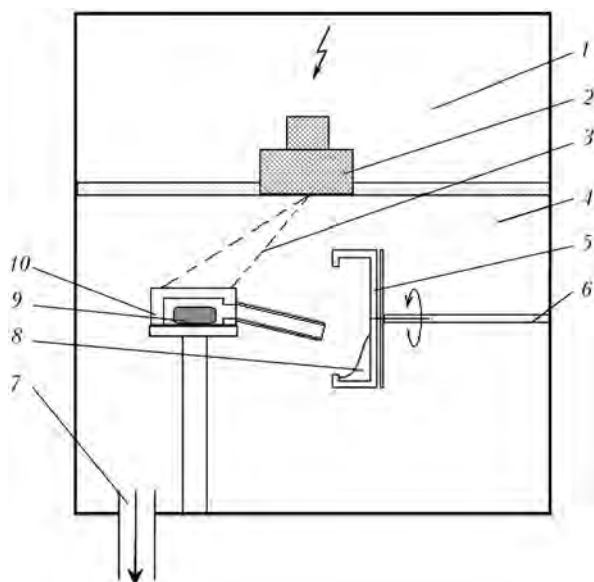


Рис. 1. Схема процесса электронно-лучевого испарения с последующим осаждением парового потока на порошок акцептор в вакуумной камере: 1 — камера пушек; 2 — электронно-лучевая пушка; 3 — электронный луч; 4 — технологическая камера; 5 — вращающаяся емкость с порошком акцептором; 6 — двигатель; 7 — к вакуумному насосу; 8 — порошок; 9 — испаряемый материал; 10 — графитовая крышка

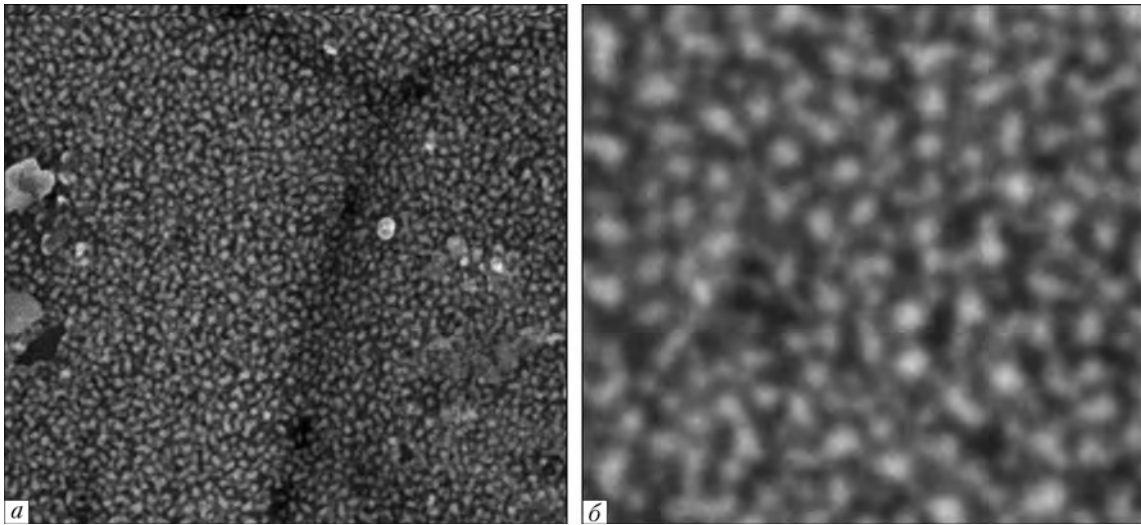


Рис. 2. Структура покрытия Cu_2O на порошке акцепторе NaCl : а – $\times 35000$; б – $\times 125000$

ществ представляют практический интерес как композиционные твердофазные медицинские субстанции [10].

Экспериментальная часть. Исходным порошком акцептором служили гранулы хлорида натрия, средний размер которых составлял 400 мкм. На рис. 1 приведена схема нанесения наноструктурного медного покрытия на поверхность этих гранул. Порошок NaCl находился в рабочей камере в открытой вращающейся металлической емкости при непрерывном перемешивании.

Испарение металла (меди) осуществляли из закрытого графитового тигля. Посредством молибденового паропровода, нагреваемого электронным лучом, паровая фаза из графитового тигля транспортировалась к перемешиваемому порошку NaCl и осаждалась на поверхности его гранул. Интенсивность процесса испарения меди и стабильность парового потока обеспечивали заданной мощностью электронно-лучевого нагрева ($I = 0,30 \text{ A}$, $U = 40 \text{ кВ}$). При экспозиции 3 мин формируется дискретное покрытие, с увеличением длительности до 5 мин происходит рост островков с последующим их преобразованием в тонкую пленку.

Морфологию поверхности покрытия исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе фирмы «Tescan» при увеличении более 100000. Исследуемые образцы закрепляли с помощью электропроводящей ленты на основе углерода. Для анализа выбрали более 100 гранул порошка.

По результатам РЭМ выполнили обработку изображения микроструктуры с помощью специализированного комплекса программ компьютерного анализа изображений «Media cybernetics image analysis program» Image-Pro Plus version 6.0 и статистический анализ. Полученные данные отражают 95%-й доверительный интервал значения среднего размера частиц. С практической точки зрения можно утверждать с 95%-й уверенностью, что истинное

значение среднего размера частиц находится между 70,5 и 80,5 нм.

Результаты и их обсуждение. Особое внимание при проведении экспериментов уделяли равномерности нанесения покрытия по поверхности гранул порошка. С этой целью при перемешивании порошка на пути его движения располагали устройство для более эффективного перемешивания.

Дискретные частички, осажденные в пористой матрице NaCl , активно абсорбируют кислород, причем при содержании меди в матрице менее 20 мас. % в конденсате присутствует преимущественно фаза Cu_2O [11]. Согласно результатам рентгеноспектрального анализа массовая доля меди в исследуемой системе равна 0,15 мас. %. Следует учитывать также, что объем образующегося на поверхности оксида больше объема самого металла в 1,71 раз [12].

На рис. 2 представлена морфология поверхности покрытия, нанесенного равномерно по поверхности гранулы и являющегося дискретной пленкой. Размеры отдельных островков покрытия показаны в виде гистограммы (рис. 3). Более 75 % частиц имеют размер от 60 до 100 нм, а их средний размер равен (75 ± 5) нм, площадь поверхности покрытия гранул в среднем составляет 39,75... 43,25 % общей площади поверхности гранулы. При увеличении плотности парового потока за счет роста тока (от

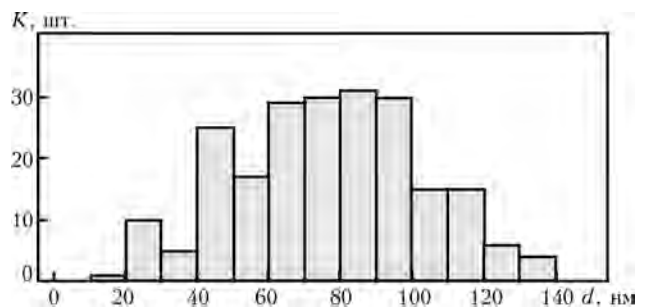


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц Cu_2O на поверхности гранул NaCl ; K – количество в единице объема; d – размер гранул

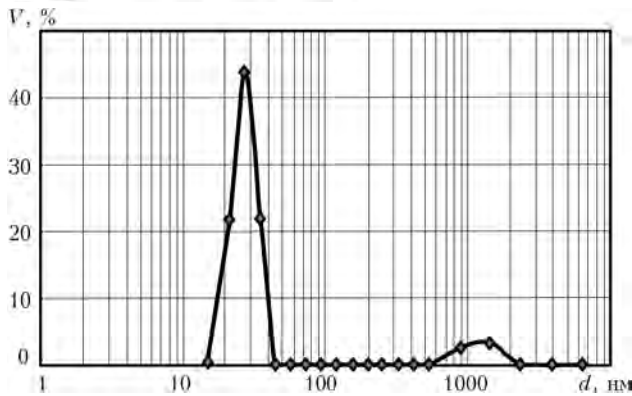


Рис. 4. Распределение наночастиц в объеме V 3%-го раствора ПВП в воде (данные лазерной корреляционной спектроскопии)

0,30 до 0,40 А) отмечен ускоренный рост островков, что приводит к образованию сплошной тонкой пленки уже на 5-й минуте.

Общей особенностью наночастиц, полученных описанным способом, как и другими известными, является их склонность к объединению в агломераты. Для определения фактических размеров и структурной стабильности полученного покрытия исследовали распределение наночастиц по размерам в коллоидной системе методом фотон-корреляционной спектроскопии [13, 14] на лазерном корреляционном спектрометре «Zeta Sizer-3» (фирмы «Malvern», Великобритания). Для этой цели приготовили водный раствор порошка с 3%-й поверхностно активной добавкой поливинилпирролидона (ПВП). Установлено что в водном растворе ПВП размер частиц составил 20... 35 нм с максимумом 27 нм, их массовая доля — 89 % (рис. 4).

Следовательно, можно предположить, что покрытие, полученное по технологии электронно-лучевого испарения и осаждения из паровой фазы, при указанных технологических параметрах процесса имеет равномерный и постоянный размер составляющих частиц, склонных к образованию агломератов. Однако эти образования не имеют крепкой связи и возвращаются к исходным размерам отдельных частиц при растворении матрицы-носителя. Описанная технология является альтернативой известным способам получения наноразмерных элементов, в которых используется водорастворимая матрица, а испарение компонентов проводится одновременно из двух источников.

Выводы

1. Применен способ электронно-лучевого испарения меди в вакууме и последующего осаждения паровой фазы на поверхности кристаллов NaCl.

2. Путем изменения времени экспозиции можно получать наноразмерное дискретное покрытие в широком диапазоне размеров и с различной степенью заполнения.

3. Данный способ является альтернативой способам получения наноразмерных элементов, в которых используется водорастворимая матрица, а испарение компонентов проводится одновременно из двух источников, что позволяет избежать образования второстепенных соединений.

4. Водорастворимые порошки-носители, такие как NaCl, с наночастицами можно трансформировать в соответствующие коллоидные системы, применяющиеся в качестве вспомогательных веществ при получении медицинских препаратов или пищевых добавок.

1. Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю. Новый подход к получению микропористых материалов и покрытий электронно-лучевым испарением неорганических веществ // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 2. — С. 11–14.
2. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме // Актуальн. пробл. современ. материаловедения. — Київ: Академперіодика, 2008. — Т. 2. — С. 224–247.
3. Курлански М. Всеобщая история соли. — М., 2007. — С. 13–25.
4. Владимиров Д. А. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl // Оптика и спектроскопия. — 2005. — 99, № 1. — С. 147–150.
5. Кукушкин Ю. Химия вокруг нас. Гл. 3. Поваренная соль // М.: Высш. шк., 1992. — С. 68.
6. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б. М. Балоян, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов, А. М. Кротов // Наноматериалы. — М.: Дубна, 2007. — 331 с.
7. http://ru.wikipedia.org/wiki/хлорид_натрия/хлорид_калия/хлориды.
8. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению / И. С. Чекман, Б. А. Мовчан, Л. А. Крушинская и др. // Мистецтво лікування. — 2008. — № 5. — С. 32–34.
9. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології та фармації. — 2007. — № 12. — С. 5–13.
10. Мовчан Б. А. Твердо- и жидкофазные медицинские субстанции с наноразмерной структурой, осаждаемые из паровой фазы в вакууме // Нанотехнології у фармації та медицині. — Харків, 2011. — С. 130–132.
11. Структура двухфазных конденсатов Cu–NaCl, осаждаемых из паровой фазы в вакууме / Ю. А. Курапов, С. Е. Литвин, Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко // Современ. электрометаллургия. — 2011. — № 2. — С. 19–22.
12. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. — М.: Металлургия, 1969. — 752 с.
13. Лазерная корреляционная спектроскопия и биология / А. Д. Лебедев, Ю. Н. Левчук, А. В. Ломакин, В. А. Носкин. — Киев: Наук. думка, 1987. — 256 с.
14. Применение лазерной корреляционной спектроскопии для ЭФ биологических объектов в растворах / А. Д. Лебедев, А. В. Ломакин, В. А. Носкин и др. // Инструментальные методы в физиологии и биофизике. — Л.: Наука, 1987. — С. 90–95.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 07.05.2012