

ВСТАНОВЛЕННЯ ПРОДУКТИВНОСТІ ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОСАДЖЕННЯ У ВАКУУМІ

О.В. Горностай

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: gornostai.o.v@gmail.com

Проаналізовано підходи синтезу наночастинок Ag, Cu в рідких матрицях та на поверхні як органічних, так і неорганічних порошків та гранул різної дисперсності біомедичного призначення. Наведено переваги синтезу наночастинок методами фізичного осадження у вакуумі над методами хімічного і гібридного синтезу. Показано високу ефективність та перевагу осадження із випарника з спрямованим паровим потоком у вакуумі в порівнянні з класичною тигельною схемою випаровування. Визначено оптимальні технологічні режими осадження із випарника для досягнення однорідності спрямованого парового потоку. Експериментально визначено залежність між температурою мішені, коефіцієнтом корисної дії схеми випаровування та відстанню випарника від мішені. Бібліогр. 15, табл. 1, рис. 2.

Ключові слова: наночастинок; електронно-променеве випаровування і осадження; композити; дисперсні системи; срібло; мідь; спрямований паровий потік; вакуум

Вступ. Завдяки розмірному ефекту наночастинок (НЧ) мають унікальні властивості, що дозволяє використовувати їх в якості компонентів сучасних матеріалів для широкого спектра застосувань, таких як оптика, каталіз та біомедицина. Ведуться дослідження в областях діагностичного, терапевтичного і профілактичного застосувань наночастинок Au, TiO₂, Ag, Cu, Zn, Si, CeO₂, Pt [1, 2].

Аналіз літературних даних та постановка задачі. Сьогодні існують тисячі різноманітних методів синтезу НЧ, що дозволяють отримати стабільні колоїдні розчини монодисперсних НЧ та дискретні покриття з НЧ на порошках, гранулах. Однак не всі представлені методи синтезу підходять для розширеного виробництва через низьку ефективність (продуктивність), погану відтворюваність або складні процеси очищення [3–5]. Наявні технологічні варіанти отримання подібних систем можна, з певною мірою умовності, розділити на три основні групи: хімічні, фізичні, гібридні (біодопоміжні методи, зелений синтез) [6]. Зазвичай хімічні методи є малозатратними і дозволяють отримувати великої кількості НЧ. Однак можна виділити декілька недоліків, серед яких — забруднення хімічними речовинами-попередниками, використання розчинників та утворення небезпечних побічних продуктів. Так звані біодопоміжні методи, біосинтез або зелений синтез також привертають увагу багатьох дослідників через екологічну природу цих процесів, які сприяють залученню біологічних систем або через те, що вони безпосередньо пов'язані з біологічними системами [6–8]. Ці методи використовують, серед

іншого, бактерії, гриби, віруси, дріжджі та рослинні екстракти для синтезу НЧ. Хоча біологічні процедури є дуже перспективними, основною проблемою є відтворюваність процесів. Крім того, точні механізми, що лежать в основі утворення НЧ за допомогою екстрактів зелених рослин, досі не з'ясовані. Фізичні методи є цінними, оскільки вони вільні від забруднення розчинниками, відновниками та іншими продуктами реакцій [9]. Проте швидкість виробництва є відносно низькою, а вартість виробництва дуже високою, головним чином за рахунок споживання енергії для підтримки необхідних умов тиску та температури, що використовуються в процесі синтезу. Методи хімічного синтезу та механічного подрібнення не відповідають в повній мірі вимогам отримання хімічно чистих НЧ металів. Найперспективнішими серед фізичних методів, що використовуються для синтезу НЧ, є методи, засновані на конденсації парової фази (КПФ), які можна класифікувати, взявши за основу джерело енергії. Це методи магнетронного, електроіскрового, імпульсно-дугового, іонно-плазмового синтезу та ін., серед яких електронний промінь за питомою енергетичною потужністю, легкістю управління, ефективністю і локальністю нагріву перевершує всі перелічені джерела. Також слід зауважити, що попри відносну хімічну чистоту отриманих наночастинок, методи КПФ мають невисоку ефективність, притаманну більшості фізичних методів. Оскільки утворений паровий потік розповсюджується за законом ($\cos \varphi$) по всьому об'єму робочої камери, це призводить до небажаних витрат матеріалу, що конденсується, особливо при синтезі наночастинок з дороговартісних металів (Cu, Ag, Au, Pt), а також в деякій мірі обмежує перелік матеріалів, які можна

О.В. Горностай — <https://orcid.org/0000-0003-4961-7397>

© О.В. Горностай, 2023

використовувати в якості мішені (рідини, порошки) [10]. В роботах [10, 11] продемонстрована можливість застосування електронно-променевого випаровування з подальшим осадженням у вакуумі (ЕВ-РVD) з використанням випарника та паропроводу, що дає можливість направляти паровий потік безпосередньо на мішень під кутом 45° . Використання випарника з направленням парового потоку під кутом 90° може збільшити коефіцієнт корисної дії (ККД) схеми випаровування та підвищити відтворюваність процесу синтезу НЧ. В роботах [12, 13] продемонстрована можливість застосування методу ЕВ-РVD з спрямованим паровим потоком для синтезу наночастинок Ag та Cu в діапазоні розмірів 20...40 нм в рідких матрицях на основі мономерів, прекурсорів поліуретану, жирних та синтетичних олій. Також представлена можливість отримання дискретних покриттів з Ag та Cu нанометрового розміру на порошках і гранулах різної дисперсності [14] та медичних бинтах [15].

Мета роботи та завдання дослідження — встановити оптимальні параметри технологічної схеми електронно-променевого випаровування з використанням випарника з спрямованим паровим потоком для досягнення високого значення ККД та відтворюваності процесу синтезу наночастинок в об'ємі рідких матриць-носіїв та на поверхні порошків, гранул, тканин. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі: виготовити випарники з можливістю направляти паровий потік під заданим кутом; розробити методику та адаптувати електронно-променеве обладнання для визначення ККД та розподілу парового потоку по поверхні мішені; встановити технологічний режим спрямованого осадження срібла та

міді, що забезпечить високе значення ККД та відтворюваність процесу синтезу НЧ.

Матеріали, обладнання та методи досліджень. Експериментальні роботи з визначення ефективності технологічної схеми використання випарників з спрямованим паровим потоком та однорідності розподілення парового потоку на поверхні мішені проводили на електронно-променевій установці УЕ-142. Нагрів матеріалів і переведення їх в парову фазу здійснювали електронною гарматою з прискорюючою напругою 20 кВ з рівнем вакууму у робочій камері $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Були розроблені і застосовані схеми (кутова і вертикальна) випаровування з спрямуванням парового потоку згори донизу (рис. 1). Паровий потік направлявся під від'ємним кутом до горизонтальної площини 45° та 90° відповідно. В якості матеріалу випарника застосовували тугоплавкий матеріал — графіт. Для паропроводу використовувався молібден, який має хімічну стійкість при високих температурах до металів, що випаровуються: срібло і мідь.

Паровий потік над мішенню формувалася у вигляді конусу. Захоплення мішенню якомога більшого об'єму утвореного парового потоку можливо при зменшенні відстані від паропроводу до мішені та збільшенні площі (поверхні) самої мішені. При цьому відстань між паропроводом та мішенню впливає не тільки на ККД, а й на прогрів мішені за рахунок теплопереносу. Відстань від паропроводу реактора до поверхні дисперсної рідини визначали виходячи зі значення ККД, теплового впливу і рівномірності розподілу парового потоку металу по поверхні мішені. Довжина паропроводу була обрана виходячи з оптимальної довжини, при якій не відбувається конденсація металу з парового потоку на поверхні внутрішніх стінок молібденової трубки.

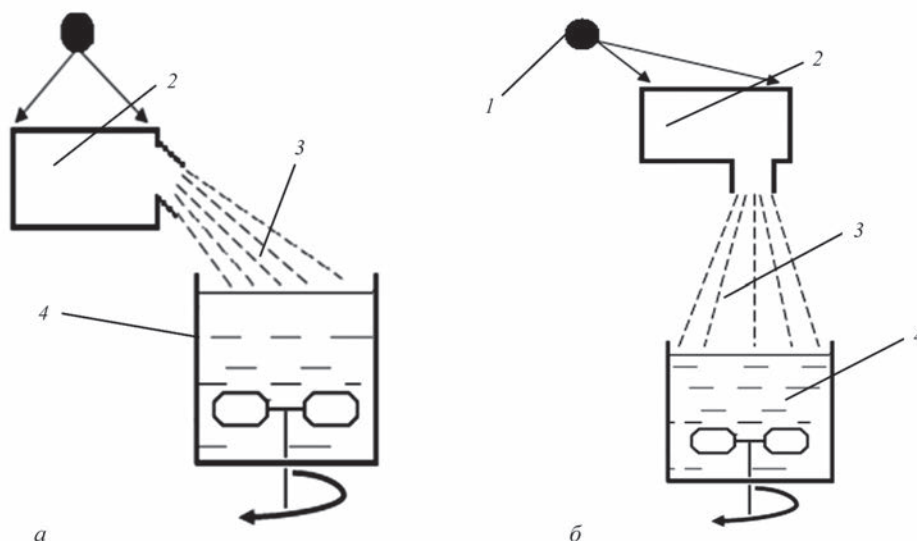


Рис. 1. Технологічні схеми осадження парового потоку: *a* — кутова; *б* — вертикальна, де 1 — електронно-променева гармата; 2 — графітовий випарник з молібденовим паропроводом; 3 — спрямований паровий потік; 4 — рідка матриця

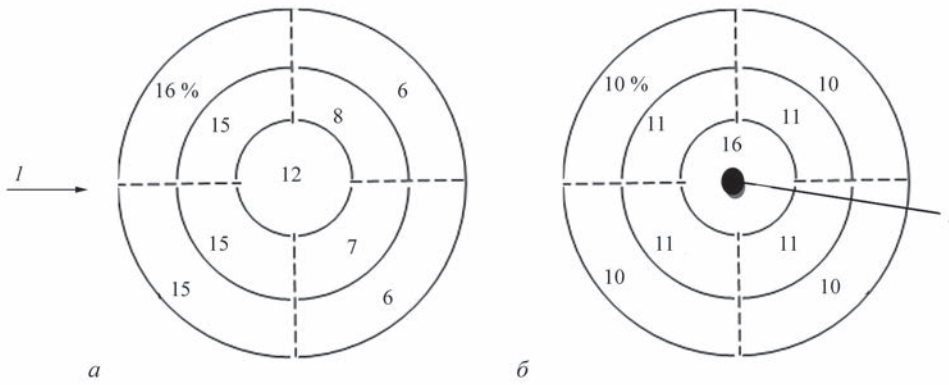


Рис. 2. Рівномірність розподілу парового потоку на поверхні тестового мідного диска в залежності від розташування графітового випарника, %: *a* — кутова схема осадження парового потоку; *б* — вертикальна, де *I* — напрям парового потоку

Осадження проводили на поверхню плоского мідного диска діаметром 90 мм. Розмір диска відповідав внутрішньому діаметру мідної водоохолоджувальної чаші, в якій розміщувався матеріал мішені (рідина або порошок). Перед осадженням поверхня диска була очищена і знежирена за допомогою технічного спирту. Диск розміщували на місті чаші так, щоб вісь паропроводу співпадала з центром мідного диска. Відстань між випарником і диском відповідала відстані між випарником і поверхнею рідкої, порошкоподібної мішені. Перед розміщенням мідного диска у вакуумній камері його зважували. Після проведення експерименту з осадження спрямованого парового потоку на поверхню диска його вагу повторно фіксували. Так само, до експериментальних робіт та після, фіксували вагу навіски срібла. Знаючи кількість випарованого срібла та приріст ваги мідного диска, по пропорції визначали ККД. Також за допомогою хромель-алюмельової термопари фіксували температуру мідного диска під час процесу осадження.

На наступному етапі експериментальних робіт визначали процес розподілу парового потоку на поверхню мішені. З цією метою були виготовлені свідки — мідні плоскі квадрати розміром 10×10 мм. Свідки розміщували на поверхні мідного диска уздовж і поперек горизонтального та вертикального діаметра мідного диска з кроком 10 мм з метою визначення розподілу парового потоку по його поверхні. Так само, як і для мідного диска, вагу свідків фіксували до осадження та після.

Перелік експериментальних даних

Відстань від паропроводу до поверхні мідного диска, мм	ККД схеми випаровування, %	Температура поверхні мідного диска, °C
25	61	116
45	56	72
65	40	47
85	33	41
115	22	36

Встановивши кількість випарованого срібла, попередньо зваживши навіски срібла до експерименту та після, за допомогою пропорції визначали відсотковий приріст ваги на кожному свідку відносно сумарного приросту ваги на свідках. На основі отриманих даних побудували діаграми розподілу парового потоку на поверхні мішені для обох типів випарників (рис. 2). Обробку статистичних даних проводили за допомогою комплексу комп'ютерних програм «Statgraphics».

Результати досліджень та їх обговорення.

Експериментальні роботи з визначення розподілу парового потоку по поверхні мішені продемонстрували, що отримані результати свідчать про неоднорідність розподілення парового потоку для кутового випарника (рис. 2, *a*). Градієнт концентрації парового потоку спостерігається вздовж мішені з інтервалом 12...16 та 12...6 % для лівої та правої частин мішені відповідно. На ліву частину мішені припадає 67 %, на праву — 33 % осадженого матеріалу. Для вертикального випарника (рис. 2, *б*) спостерігався градієнт концентрації парового потоку від центру до краю мішені, про що свідчать інтервал розподілу парового потоку 16...10 % як для лівої, так і для правої частин мішені. Це свідчить про відносну однорідність (симетричність) розподілу парового потоку для лівої та правої частин мішені і пояснюється співпадінням осі паропроводу з центром мішені.

Розподіл парового потоку встановлювали за допомогою покривного скла однакової площі, масу якого порівнювали до осадження та після. Серія експериментальних робіт була проведена для двох типів випарників — вертикального та кутового. Встановлено, що в залежності від відстані до мішені ККД випарника з кутовою орієнтацією паропроводу становив від 16 до 18 %, а з вертикальною — 36...40 %. Виходячи з того, що ККД вертикального реактора в 2,2 рази більше, ніж кутового і таке розташування дає більш рівномірне розподілення па-

рового потоку, для подальшого дослідження була вибрана схема з вертикальним розташуванням. Отримані експериментальні дані залежності ККД та температури мідного диска-мішені в залежності від відстані до мішені приведені в таблиці.

Висновки

1. Запропонований варіант випарників з можливістю формування в заданому напрямку інтенсивного парового потоку матеріалу, що випаровується (Ag, Cu), дає можливість знизити його витрати у 6...10 разів у порівнянні з традиційною схемою.

2. Встановлено, що ККД випарника з кутовою орієнтацією паропроводу становить 16...18%, а з вертикальною — 22...61%. Випарник з вертикальною орієнтацією паропроводу має вищу однорідність розподілу парового потоку по поверхні мішені в порівнянні з кутовим випарником, що дає вище значення відтворюваності процесу синтезу наночастинок в об'ємі рідких матриць — носіїв та на поверхні порошків, гранул, тканин. Оптимальна відстань складає 70 мм, оскільки при таких значеннях не відбувається перевищення граничної температури і доволі високе значення ККД схеми випаровування.

Список літератури/References

1. Khezerlou, A., Alizadeh-Sani, M., Azizi-Lalabadi, M., Ehsani, A. (2018) Nanoparticles and their antimicrobial properties against pathogens including bacteria, fungi, parasites and viruses. *Microbial Pathogenesis*, **123**, 505–526. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/347167>
2. Malarkodi, C., Rajeshkumar, S., Paulkumar, K. et al. (2014) Biosynthesis and antimicrobial activity of semiconductor nanoparticles against oral pathogens. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 1–10. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/347167>
3. Stavis, S.M., Fagan, J.A., Stopa, M., Liddle, A.A. (2018) 15 Nanoparticle manufacturing — heterogeneity through processes to products. *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 4358–4385. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01239>
4. Liz-Marzán, L.M., Kagan, C.R., Millstone, J.E. (2020) Reproducibility in nanocrystal synthesis? Watch out for impurities. *ACS Nano*, **14**, 6359–6361. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04709>
5. Sebastian, V., Arruebo, M., Santamaria, J. (2013) Reaction engineering strategies for the production of inorganic nanomaterials. *Nano Micro Small*, **10**(5), 835–853. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.201301641>
6. Sergievskaya, A., Chauvin, A., Konstantinidis, S. (2022) Sputtering onto liquids: A critical review. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **13**, 10–53. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjnano.13.2>
7. Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X.J. et al. (2015) Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *RSC Advances*, **127**, 105003–105037. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra19388e>
8. Shanker, U., Jassal, V., Rani, M., Kaith, B.S. (2016) Towards green synthesis of nanoparticles: from bio-assisted sources to benign solvents. *Inter. J. of Environmental and Analytical Chemistry*, **96**, 801–835.
9. Irvani, S. (2011) Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, **10**, 2638–2650. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1gc15386b>
10. Yakovchuk, K.Yu. (2013) Application of electron beam evaporation technology for coating deposition on powders and granules. *Tekhnologicheskie Sistemy*, **3**, 49–55 [in Russian].
11. Movchan, B.A., Yakovchuk, K.Yu. (2012) *Device and method of electron beam evaporation and directed deposition of vapor flow on substrate in vacuum*. Pat. 98085, C23C 14/24, C23C 14/28, C23C 14/30; No. a2011 06568 [in Ukrainian].
12. Makhynia, L.M., Movchan, B.O., Gornostai, O.V. et al. (2017) Effect of silver nanoparticles on the physical and chemical properties of plant oil sand the antimicrobial activity. *Biotechnologia Acta*, **6**, 35–44. DOI: <https://doi.org/10.1015407/biotech10.06.035>
13. Gornostai (2021) Acquisition of bandaging materials with silver nanoparticles by the methods of vacuum physical deposition. *Visnyk KrNu M. Ostrogradskogo*, **131**, 85–91 [in Ukrainian].
14. Savelyev, Y., Gonchar, A., Movchan, B. et al. (2017) Antibacterial polyurethane materials with silver and copper nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, **4**, 87–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.196>
15. Kovinskii I.S., Gornostai A.V. (2012) Nanosized discrete copper oxide coatings on sodium chloride crystals deposited in vacuum from the vapour phase. *Advances in Electrometallurgy*, **2**, 146–149.

DETERMINATION OF THE PRODUCTIVITY OF PRODUCING METAL NANOPARTICLES BY EB PVD TECHNOLOGY

O.V. Hornostay

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: gornostai.o.v@gmail.com

Approaches to synthesis of Ag, Cu nanoparticles in liquid matrices and on the surface of both organic and inorganic powders and granules of different dispersity for biomedical purposes were analyzed. The advantages of nanoparticle synthesis by the methods of physical deposition in vacuum over the methods of chemical and hybrid synthesis are given. The high effectiveness and advantage of deposition from the evaporator with a directed vapour flow in vacuum are shown, compared to the classical crucible evaporation scheme. Optimal technological modes of deposition from the evaporator were established for achieving uniformity of the directed vapour flow. The dependence between the target temperature, efficiency of the evaporation scheme and evaporator to target distance was experimentally determined. 15 Ref., 1 Tables, 2 Figures.

Keywords: nanoparticles, electron beam evaporation and deposition, composites, dispersed systems, silver, copper, directed vapour flow, vacuum

Надійшла до редакції 14.02.2023