

ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА ВО ФТОРПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ ГАЗОСТРУЙНЫМ МЕТОДОМ

Сафонов А.И., Андреев М.Н., Шишкин А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия (630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 1), e-mail: safonov@itp.nsc.ru

Реализован метод вакуумного газоструйного осаждения металлополимерных пленок, состоящих из наночастиц цинка, его оксида и фторполимера. Формирование металлополимерных пленок на поверхности подложки осуществляется путем попеременного осаждения наночастиц металла, оксида металла и фторполимерных компонент из двух сверхзвуковых струй. Использование сверхзвуковой струи для доставки компонент к поверхности осаждения позволяет защитить область формирования пленки от газов остаточной атмосферы вакуумной камеры. Проведен элементный анализ и изучена морфология полученных металлополимерных образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного аналитической приставкой энергодисперсионного рентгеновского спектрометра. Установлено изменение морфологии осажденных пленок с ростом концентрации цинка. Обнаружены высокие антибактериальные свойства у полученных пленок в отношении тест-штаммов *Salmonella typhimurium* и *Staphylococcus aureus*.

Ключевые слова: тонкие пленки оксида цинка, наноструктуры, метод вакуумного газоструйного осаждения, антибактериальные пленки.

DEPOSITION OF NANOSTRUCTURE ZINC OXIDE INTO FLUOROPOLYMER MATRIX BY GAS JET METHOD

Safonov A.I., Andreev M.N., Shishkin A.V.

Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia (630090, Novosibirsk, Lavrentev street, 1), e-mail: safonov@itp.nsc.ru

We have fabricated thin films consisting zinc (zinc oxide) nanoparticles and a fluoropolymer using method of vacuum gas jet deposition. The deposition of film occurs on the substrate surface of the two supersonic jets metal nanoparticles, metal oxidenanoparticles and the fluoropolymer component alternately. The use of a supersonic jet for delivering components to the deposition surface protects the film formation area from the residual gas atmosphere in vacuum chamber. The elemental analysis and a research of morphology of obtained samples by scanning electron microscope, equipped energy-dispersive x-ray spectrometer (EDS) were done. The changes of the morphology of the deposited films with increasing zinc concentration have. The high antibacterial properties of the obtained films for test strains of *Salmonella typhimurium* and *Staphylococcus aureus* were found.

Keywords: zinc oxide films, nanostructure, method of vacuum gas jet deposition, antibacterial films.

Введение

Оксид цинка – ZnO, оптически прозрачный широкозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны 3.37 эВ). Нанокристаллический ZnO применяется в производстве компонентов оптоэлектронных устройств, УФ-фильтров, солнечных батарей, газовых сенсоров, пьезоэлектрических преобразователей, люминесцентных материалов, катализаторов (в том числе фотокатализаторов), топливных элементов, различных полупроводниковых устройств и т.д. [2; 7; 14; 15].

В фармакологии ZnO используется в качестве компонента лекарственных средств (оксид цинка оказывает противовоспалительное и адсорбирующее действие). Исследуются дополнительные возможности использования оксида цинка, например для доставки лекарств, в лечении рака и в антимикробных агентах [9; 20]. Результаты исследования [21]

бактериальной активности ZnO с характерным размером частиц от 0,1 до 1,0 мкм показали, что наноразмерный ZnO обладает куда более сильными антибактериальными свойствами, чем объёмный ZnO. При этом антибактериальное воздействие обнаруживается даже в том случае, когда оксид цинка применяется в очень небольших количествах [19]. В сравнении с органическими антибактериальными средствами нанокристаллические оксиды металлов обладают большей долговечностью, меньшей токсичностью, лучшей избирательностью и термостойкостью [11; 19].

Оксид цинка получают лазерной абляцией, газофазным осаждением, пиролизом аэрозолей, сольвотермальным синтезом и др. [3; 7; 10; 12]. С целью предотвращения коагуляции и для защиты металлических наночастиц используют их внедрение в полимерные покрытия, например в тонкую плёнку политетрафторэтилена (ПТФЭ), обладающего высокой химической инертностью и биосовместимостью.

В работе предложен новый вакуумный газоструйный метод синтеза и осаждения металлополимеров, содержащих наноструктуры цинка и его оксида. Метод отличается от предложенного ранее в [14] с использованием аргонно-кислородной струи для доставки кластеров металла к месту осаждения и их окисления. Получены металлополимерные пленки, состоящие из цинка, его оксида и фторполимера. Представлены результаты по изучению морфологии и антибактериальных свойств осажденных пленок.

Эксперимент

В представленной работе использован метод газоструйного осаждения [1; 5; 16] (рис. 1). Суть метода состоит в формировании металлополимерного покрытия на поверхности подложки путем попеременного осаждения наночастиц металла и/или его оксида и фторполимерных компонентов из двух сверхзвуковых струй. При этом использование сверхзвуковой струи для доставки компонентов к поверхности подложки, благодаря эффекту экранирования, позволяет защитить область формирования пленки от газов остаточной атмосферы вакуумной камеры. Более детальная информация об особенностях использования сверхзвуковой струи для напыления в вакууме приведена в обзорной работе [17] и расчетной работе [18].

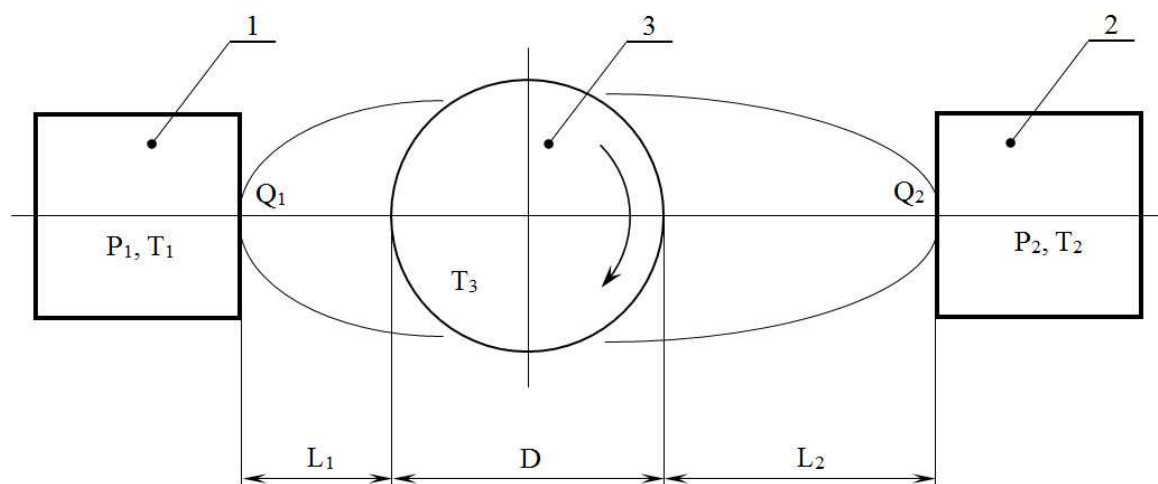


Рисунок 1 – Схема метода вакуумного газоструйного осаждения металлополимеров:

- (1) – источник сверхзвуковой струи смеси аргона с кислородом и наночастицами металла и оксида; (2) – источник компонентов фторполимерной пленки;
- (3) – вращающаяся цилиндрическая мишень с подложками.

Источник 1 (рис. 1) сверхзвуковой струи с наночастицами металла и оксида представляет собой резистивно нагреваемый тигель с расплавом металла, снабженный звуковым соплом диаметром выходного сечения 3 мм. В нагретый тигель подается аргон или смесь аргона с кислородом в задаваемой пропорции. Подаваемое нами количество кислорода в смеси было достаточно для полного окисления паров металла. Конструкция источника и метод синтеза на примере наночастиц серебра подробно описаны в работе [1]. В тигле поддерживали постоянное давление P_1 , варьируя расход смеси Q_1 и температуру T_1 . Данные условия позволяют формировать направленную сверхзвуковую струю и создавать наноструктуры металла и оксида металла в источнике [14] и на поверхности осаждения.

Фторполимерная пленка формировалась в результате осаждения компонентов струи, истекающей из термического реактора 2 (рис. 1). В реакторе при пиролизе газообразной окиси гексафторпропилена (C_3F_6O , ОГФП) образуются дифторкарбен $:CF_2$ и трифторацетил-фторид C_2F_4O [8; 13]. Активные радикалы дифторкарбена расширяются из реактора в виде сверхзвуковой струи и взаимодействуют с поверхностью мишени 3 (рис. 1), где происходит полимеризация. Оптимальные параметры для пиролиза ОГФП при газоструйном осаждении были определены ранее и представлены в работе [6]: температура реактора $T_2 = 400$ °С, давление продуктов пиролиза ОГФП в реакторе P_2 от 13,3 до 1330 Па.

В пяти экспериментах (таблица 1), варьируя расход ОГФП Q_2 , получили металлополимерные пленки с различной концентрацией цинка и его оксида. Условия экспериментов: $T_1 = 450$ °С; расход смеси аргона с кислородом составлял порядка 200

см³/мин (при нормальных условиях); в тигле $P_1 \approx 133$ Па; расстояние от источника 1 до цилиндрической мишени 3 $L_1 = 25$ мм; $T_2 = 400$ °С, давление ОГФП в реакторе $P_2 = 65\text{--}650$ Па; $Q_2 = 25\text{--}300$ см³/мин (при нормальных условиях); расстояние от реактора 2 до цилиндрической мишени $L_2 = 60$ мм; время осаждения $t = 30$ минут. Использовали подложки из стекла, меди, кремния (5×20 мм) и нестерильного бинта (20×20 мм), закрепленные на вращающейся цилиндрической мишени диаметром $D = 40$ мм. Частота вращения мишени $\omega = 2$ об/с. Температура подложки в момент осаждения $T_3 = 150$ °С.

Образец 1 был осажден без использования источника цинка и оксида – чистая фторполимерная пленка. Образцы 2, 3, 4, 5 были осаждены с увеличением концентрации цинка и его оксида. Морфология и элементный состав образцов (табл. 1) изучались на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM-6700F, оснащенный аналитической приставкой энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС) JEOL EX-23000BU. Тип детектора: кремний-литиевый, размер детектора 10 мм², разрешение 133 эВ. Для количественного анализа рентгеновского спектра использовано специализированное программное обеспечение. Исследование образцов на антибактериальные свойства проводили на штаммах двух видов микроорганизмов: *Salmonella typhimurium* и *Staphylococcus aureus*.

Таблица 1. Атомный состав полученных металлополимерных пленок.

№ образца	Атомарный состав, %			
	Zn, %	C, %	F, %	O, %
Образец 1	0	40,01	59,99	0
Образец 2	0,3	36,98	62,72	0
Образец 3	44,19	34,91	17,39	3,50
Образец 4	74,88	11,28	8,46	5,37
Образец 5	81,24	11,03	4,0	3,73

Результаты и их обсуждение

Данные таблицы 1 показывают возможность эффективного управления составом осаждающейся металлополимерной пленки изменением газодинамических параметров (Q_2 , P_2) в источниках. В пленках с низкой концентрацией цинка концентрация фтора примерно в два раза больше, чем углерода, что характерно для тефлоноподобных пленок. С ростом концентрации цинка концентрация осажденного углерода по сравнению с фтором увеличивается. В результате наночастицы Zn + ZnO покрыты слоем смеси фторполимера и пиролитического углерода. Об этом, в частности, свидетельствует изменение цвета пленки с ростом концентрации цинка от белого до серого.

На рисунке 2 представлены электронно-микроскопические изображения образцов. Видно, что при концентрации цинка 0,3% (рис. 2а) структура поверхности пленок напоминает «чешуйчатую», характерную для фторполимера [16]. Наноструктуры цинка не наблюдаются. С увеличением концентрации цинка до 44% (рис. 2б) структура покрытия становится зернистой. Зерна имеют равноосную граненую форму со средним диаметром 50 нм. При дальнейшем повышении концентрации цинка до 75% (рис. 2в) зерна изменяются в шестигранные наночастицы со средним диаметром 30 нм и длиной до 100 нм. При концентрации цинка 81% (рис. 2г) пленка состоит из граненых пластинок толщиной 10 нм, сросшихся в конгломераты размером от 1 до 5 мкм.

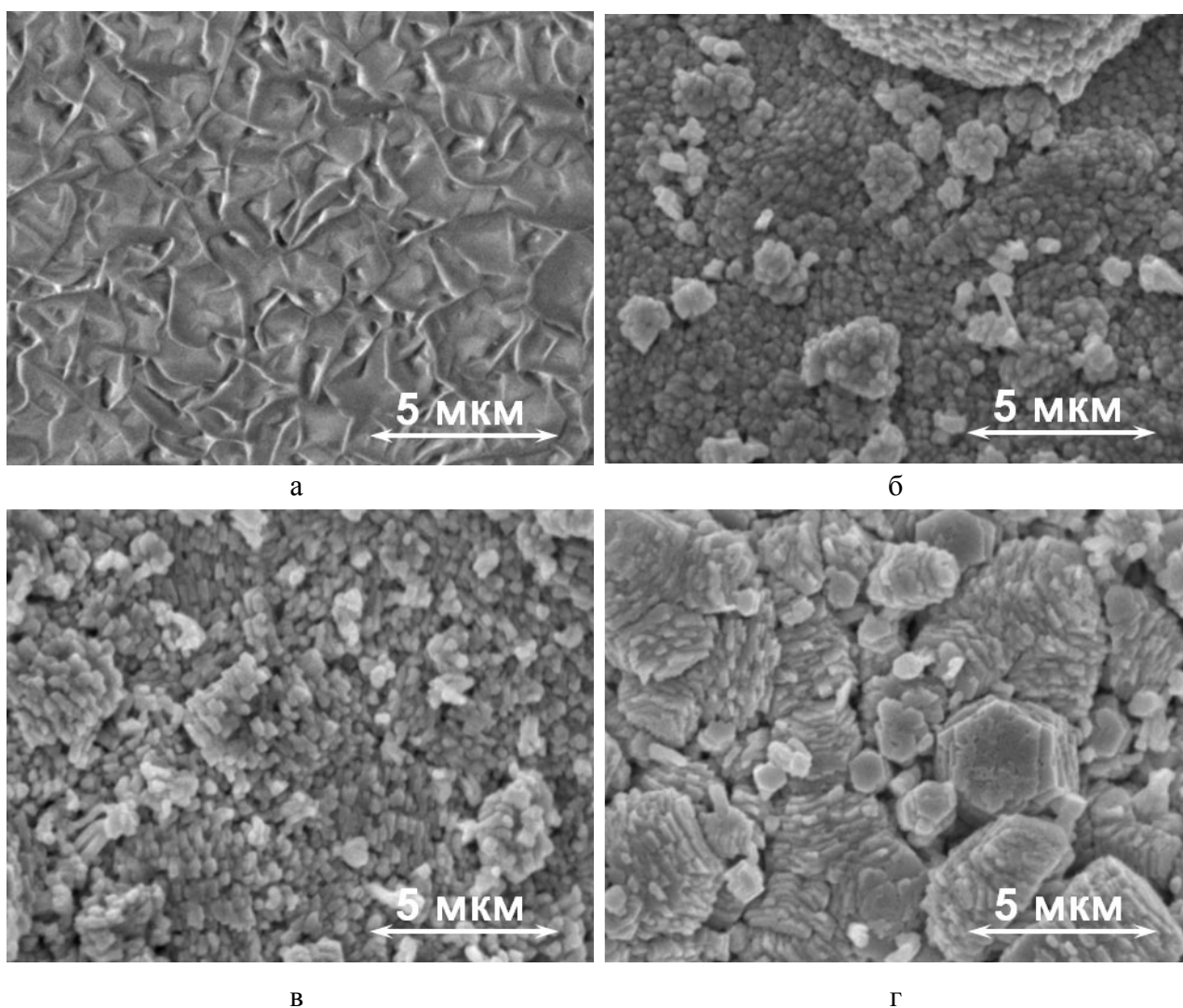


Рисунок 2 – Морфология осажденных покрытий с различной атомарной концентрацией цинка: (а) – 0,3%; (б) – 44%; (в) – 75%; (г) – 81%.

Выбор микроорганизмов для исследования антибактериальных свойств был обусловлен их свойствами и распространенностью. *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) – широко распространенный возбудитель заболеваний верхних дыхательных

путей, один из самых устойчивых к действию обеззараживающих веществ. *Salmonella typhimurium* (возбудитель сальмонеллеза) – наиболее значимые энтеробактерии, используемые в стандартных тестах медицинских учреждений и санэпидстанций для контроля степени микробной загрязненности. Для определения наличия антибактериальных свойств у образцов была использована классическая методика совместного культивирования в жидких средах [4]. Изучался процесс подавления роста микроорганизмов по оптической плотности и биологическому титру в жидкой среде в присутствии полученных образцов, и проводилось сравнение с контрольной группой. Результаты представлены в таблице 2 (колониеобразующие единицы на мл среды (КОЕ/мл)).

Таблица 2. Результаты экспериментального исследования воздействия полученных образцов на рост некоторых патогенных микроорганизмов

№ образца	Титры микроорганизмов после обработки (КОЕ/мл)					
	<i>Salmonella typhimurium</i>			<i>Staphylococcus aureus</i>		
	Посев	Контрольный	Образец	Посев	Контрольный	Образец
1	$5,0 \times 10^7$	$>10^9$	$>10^9$	$3,3 \times 10^7$	$>10^9$	$>10^9$
2	$5,0 \times 10^7$	$>10^9$	$>10^9$	$3,3 \times 10^7$	$>10^9$	$7,6 \times 10^7$
3	$5,0 \times 10^7$	$>10^9$	$<10^2$	$3,3 \times 10^7$	$>10^9$	$7,9 \times 10^5$
4	$5,0 \times 10^7$	$>10^9$	$<10^2$	$3,3 \times 10^7$	$>10^9$	$<10^2$
5	$5,0 \times 10^7$	$>10^9$	$<10^2$	$3,3 \times 10^7$	$>10^9$	$<10^2$

Образец 1 не оказал никакого влияния на процесс роста микроорганизмов, что подтверждает биологическую инертность фторполимерных пленок. Образец 2 показал слабовыраженную антибактериальную активность. Образцы 3, 4, 5 обладают высоко выраженными антибактериальными свойствами по отношению к исследуемым штаммам.

Выводы

Вакуумным газоструйным методом осаждены металлополимерные пленки, состоящие из фторполимера, наночастиц цинка и его оксида. Доказана возможность прецизионного управления структурой и составом осаждаемой пленки путем варьирования газодинамических параметров в источниках. Обнаружена зависимость морфологии наноструктур осажденной пленки от концентрации цинка. Образцы с повышенным содержанием цинка показали высокие антибактериальные свойства по отношению к штаммам патогенных микроорганизмов *Salmonella typhimurium* и *Staphylococcus aureus*.

Авторы выражают благодарность Е.А. Максимовскому за анализ образцов на сканирующем электронном микроскопе и И.В. Сараниной за анализ антибактериальных свойств полученных материалов.

Список литературы

1. Андреев М.Н. Синтез серебряных наночастиц газоструйным методом / Андреев М.Н., Ребров А.К., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 9–10. – С. 85–88.
2. Кузьмина И.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства / Кузьмина И.П., Никитенко В.А. – М. : Наука, 1984. – 203 с.
3. Покропивный В.В. Получение и механизм роста наноструктур из оксида цинка в дуговом разряде / Покропивный В.В., Касумов М.М. // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – С. 88-94.
4. Прозоркина Н.В. Основы микробиологии, вирусологии и иммунологии : учебное пособие для студ. мед. училищ и колледжей / Н.В. Прозоркина, Л.А. Рубашкина. – Изд. 5-е, доп. и перераб. – Ростов н/Д : Феникс, 2010. - 378 с.
5. Ребров А.К. Осаждение тонких тефлоноподобных пленок из сверхзвуковой струи C_2F_4 в вакууме / Ребров А.К., Тимошенко Н.И., Шишкин А.В. // ДАН. – 2004. – Т. 399, № 6. – С. 766–770.
6. Сафонов А.И. Масс-спектрометрия продуктов пиролиза окиси гексафторпропилена при адиабатическом расширении // ПМТФ. – 2011. – Вып. 52, № 3. – С. 196–201.
7. Baruah S. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures / Baruah S., Dutta J. // Sci. Technol. Adv. Matter. – 2009. – Vol. 10. – P. 013001-013018.
8. Cruden B.A. Ultraviolet absorption measurements of CF_2 in the parallel plate pyrolytic chemical vapour deposition process / Cruden B.A., Gleason K.K., Sawin H.H. // Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. 480–486.
9. Hanley C. The Influences of Cell Type and ZnO Nanoparticle Size on Immune Cell Cytotoxicity and Cytokine / Hanley C., Thunber A., Hanna C., Punnoose A., Zhang J., Wingett D.G. // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – Vol. 4. – P. 1409-1421.
10. JagadishEds C. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures / Pearton S. – Elsevier. Oxford. Amsterdam. – 2006. – 600 p.
11. Jones Nicole. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms / Jones Nicole, Ray Binata, RanjitKoodali T., Manna Adhar C. // FEMS Microbiol. Lett. – 2008. – Vol. 279. – P. 71–76.

12. Ozerov I. Production of gas phase zinc oxide nanoclusters by pulsed laser ablation / Ozerov I., Bulgakov A.V., Nelson D.K., Castell R., Marine W. // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 247. – P. 1-7.
13. Lau K.S. Thermochemistry of gas phase CF_2 reactions: a density functional theory study / Lau K.S., Gleason K.K., Trout B.L. // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – P. 4103–4108.
14. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S., Morkos H. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.
15. Pearton S.J. Recent progress in processing and properties of ZnO / Pearton S.J., Norton D.P., Ip K., Heo Y., Steiner T. // *Prog. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 50. – P. 293-340.
16. Rebrov A.K. Free C_2F_4 jet deposition of thin teflon-like films / Rebrov A.K., Sharafudinov R.S., Shishkin A.V., Timoshenko N.I. // *Plasma Processes and Polymers.* – 2005. – Vol. 2. – P. 464–471.
17. Rebrov A.K. Free jets in vacuum technologies // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2001. – Vol. 19. – P. 1679–1687.
18. Rebrov A.K. Shock structure in low density gas mixture flows over cylinders and plates / Rebrov A.K., Maltsev R.V., Plotnikov M.Yu. // *Phys. Fluids.* – 2007. – Vol. 19, No. 10. – P. 10106102.
19. Reddy K.M. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems / Reddy K.M., Feris K., Bell J., Wingett D.G., Hanley C., Punnoose A. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 213902.
20. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 16. – P. 829-858.
21. Yamamoto O. Influence of particle size on the antibacterial of zinc oxide // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2001. – Vol. 3. – P. 643-646.

Рецензенты:

Ребров А.К., д.ф.-м.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» Сибирского отделения Российской академии наук, г.Новосибирск.

Новопашин С.А., д.ф.-м.н., заведующий лабораторией разреженных газов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе» Сибирского отделения Российской академии наук, г.Новосибирск.