



УДК 669.187.526

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСАТОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОСАЖДЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

И. С. Ковинский, Л. А. Крушинская, Б. А. Мовчан

Изучены особенности формирования хлорида натрия способом EB PVD в зависимости от температуры конденсации. Представлены данные элементного состава, структурного и термогравиметрического анализов.

Peculiar features of formation of sodium chloride by EB PVD method depending on temperature of condensation are studied. Data of element composition, structural and thermogravimetric analysis are presented.

Ключевые слова: хлорид натрия; электронно-лучевое испарение и осаждение (EB PVD); конденсаты; микро-структура

Введение. Электронно-лучевое испарение с последующей конденсацией паровой фазы на подложку (способ EB PVD) веществ (металлов и оксидов) совместно с некоторыми галогенидами в качестве второй фазы, удаляемой в процессе конденсации, уже применяли раньше для формирования пористой структуры толстых пленок и покрытий. Примеры пористой структуры и возможные механизмы ее формирования описаны в работах [1–3].

В последнее время в связи с развитием нанотехнологий особое место принадлежит разработке новых материалов с разнообразными наночастицами, связанных с осуществлением различных биопроцессов. Основные исследования в настоящее время переместились в область нанобиологии и наномедицины.

Некоторые хлориды щелочных металлов (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂) являются перспективными в качестве матриц для различных медицинских субстанций благодаря их биологической совместимости с живыми организмами и хорошей растворимости в воде (табл. 1). Несколько вариантов формирования наноструктурных соединений в матрице хлоридов, которую при необходимости можно удалить уже после конденсации растворением в воде, рассмотрены в работах [3–5].

Вместе с тем экспериментальных данных о формировании самих хлоридов при электронно-лучевом испарении и последующей конденсации паровой фазы на подложку (EB PVD) в литературе нами не обнаружено.

Кроме того, учитывая, что в структурном типе NaCl кристаллизуются многие бинарные соединения (галогениды, гидриды, оксиды) с общей фор-

Таблица 1. Некоторые характеристики хлоридов щелочных металлов

Соединение	x	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{исп}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	Растворимость, г/100 мл воды 20 °С	Токсичность
KCl	–	771	1407	1,99	34,4	ЛД ₅₀ 2600 мг/кг [9]
NaCl	–	801	1465	2,16	35,9	Не токсичен
MgCl ₂ (H ₂ O) _{x}	1, 2, 4, 6, 8, 12	714	1412	2,31	54,8	»»
CaCl ₂ (H ₂ O) _{x}	1, 2, 4, 6	772	1935	2,15	74,5	»»

Примечание. Здесь x – количество молекул воды, которые может присоединить хлорид (вещество) при образовании кристаллогидрата.

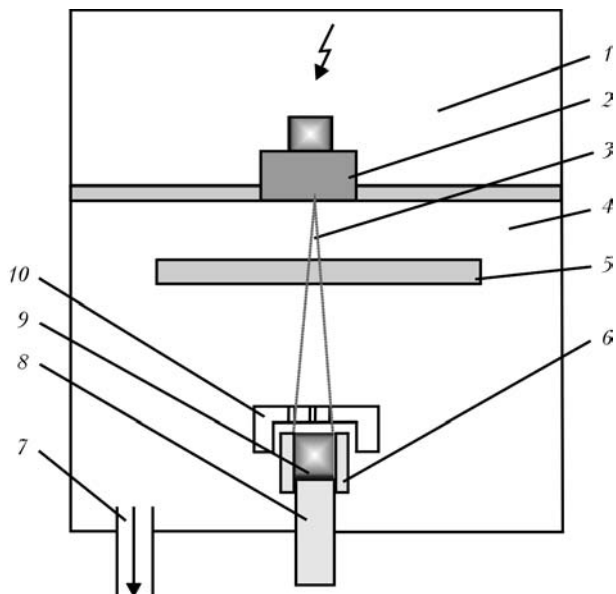


Рис. 1. Схема процесса электронно-лучевого испарения хлоридов щелочных металлов с последующим осаждением парового потока на подложку в вакуумной камере: 1 – камера пушек; 2 – электронно-лучевая пушка; 3 – электронный луч; 4 – рабочая камера; 5 – подложка; 6 – водоохлаждаемый тигель; 7 – к вакуумному насосу; 8 – шток подачи штапика; 9 – штапик NaCl; 10 – графитовая крышка с отверстиями

мулой А (в том числе Me) X или MeO, интерес к процессам формирования хлорида натрия из паровой фазы был, помимо практического, еще и научным [6, 7].

Поэтому целью данной работы было получение способом EB PVD толстых (50... 150 мкм) конденсатов хлорида натрия, а также исследование их структуры и свойств.

Получение конденсатов и методы их исследования. Конденсаты хлорида натрия NaCl получали способом электронно-лучевого испарения и с последующей конденсацией парового потока в вакууме по методике, описанной в работе [3]. Общая схема процесса приведена на рис. 1.

В качестве исходных материалов использовали штапики NaCl (марки ЧДА), сформированные способом холодного прессования. Испарение проводили из медного водоохлаждаемого тигля диаметром 50 мм.

Для достижения равномерности процесса испарения и последующей конденсации подачу штапика поддерживали постоянной. С помощью крышки, прикрывающей тигель, система отверстий в которой не допускает попадания пучка электронов на поверхность испаряемого материала, обеспечивали равномерный выход парового потока к подложке. Крышку нагревали электронным лучом до температуры 1200 °С (контролировали с помощью термопары W-Re).

Конденсацию парового потока осуществляли на подложки двух видов: из стали Ст3, где создавали градиент температуры 100... 600 °С, и водоохлаждаемую из меди, температура которой составляла 35... 55 °С. Температуру подложки контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар.

Таблица 2. Некоторые физические характеристики натрия, хлора

Вещество	$T_{пл}$	$T_{исп}$	Давление пара, при 100 °С, мкПа
	°С		
Na	97	883	14,32
Cl	-101	-39	3,81

Средняя толщина полученных конденсатов равнялась 50... 150 мкм; скорость осаждения – 5... 15 мкм/мин.

Дальнейшие исследования проводили на отделенных от подложки хрупких конденсатах.

Микроструктуру изучали с поверхности и на поперечных (в направлении конденсации) сколах с помощью растровой электронной микроскопии (CamScan 4D).

Статистический анализ и обработку полученных изображений микроструктуры проводили с помощью специализированного комплекса программ компьютерного анализа изображений «Media cybernetics image analysis program» Image-Pro Plus version 6.0.

Для определения элементного состава конденсатов использовали рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к микроскопу CamScan 4D). Применяли программу обработки результатов INCA-200 Energy, погрешность измерений составила $\pm 0,3\%$.

Фазовый состав и размерность структурных составляющих оценивали с помощью рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4-07, в Cu-K α излучении).

Термическую стабильность конденсатов исследовали методом термогравиметрии (TGA7, Perkin Elmer, США, чувствительностью до 0,1 мкг) в атмосфере, в температурном диапазоне 20... 650 °С. Скорость нагрева/охлаждения равнялась 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение. Полученные конденсаты NaCl во всем исследуемом интервале температур конденсации имели белый матовый цвет.

Поскольку при испарении многих соединений с различной летучестью химический состав пара и конденсата не всегда совпадает с исходным, в исследовании большое внимание уделяли определению элементного состава полученных конденсатов.

В нашем случае составляющие натрий и хлор имеют существенную разницу в физических характеристиках, могущих влиять на процесс испарения и конденсации (табл. 2). Тем не менее определение элементного состава показало, что использованные технологические приемы позволяют формировать из паровой фазы конденсаты с равномерным распределением элементов по толщине (разброс значений $\pm 0,5\%$). Кроме того, стехиометрический состав исследуемых хлоридов во всем исследуемом нами интервале температур подложки по результатам большого количества измерений почти не изменял-

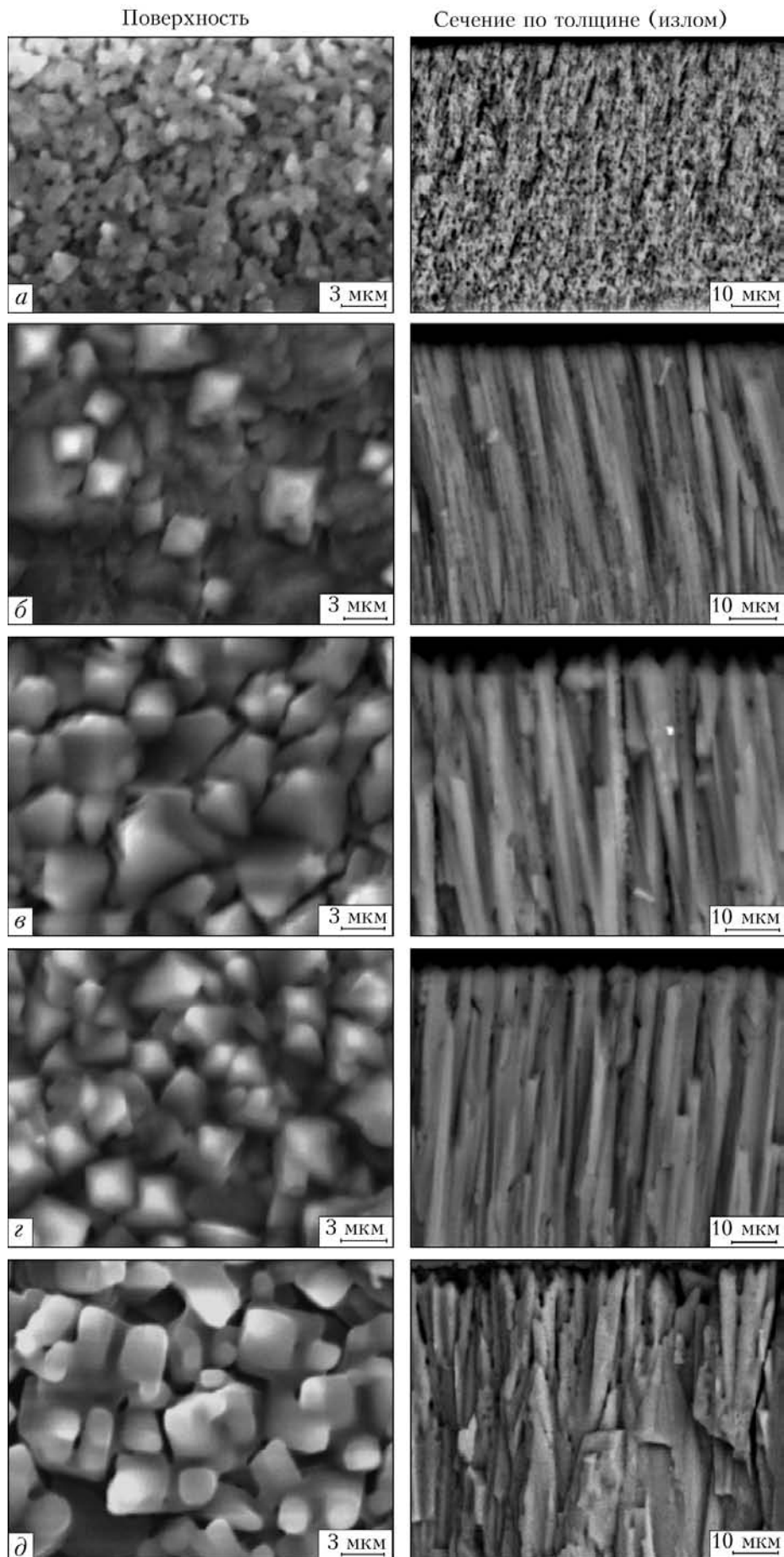


Рис. 2. Структура конденсатов NaCl при различных температурах конденсации, °C: а – 50; б – 190; в – 230; г – 400; д – 500

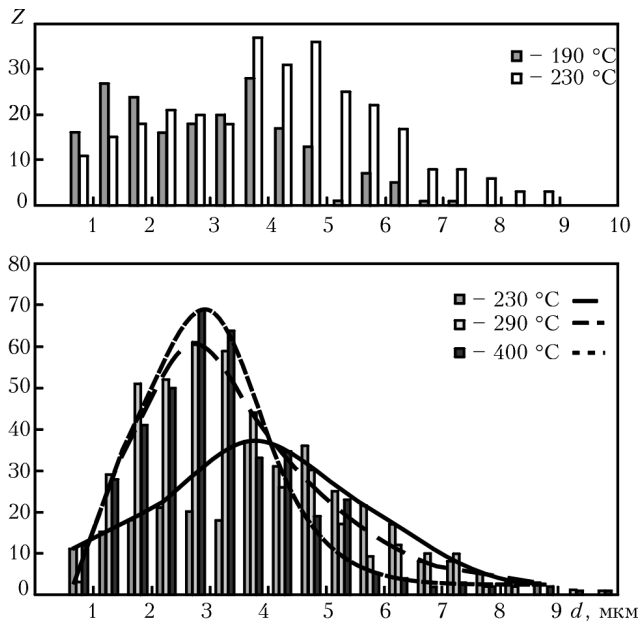


Рис. 3. Распределение по размерам d кристаллитов в конденсатах NaCl при различных температурах конденсации, °C: a – 190 и 230; b – 290, 330 и 400; Z – количество кристаллитов

ся: соотношение натрия и хлора (ат. %) равнялось примерно $0,98 \pm 0,02$.

Таким образом, в интервале температур 50... 500 °C хлорид натрия конденсируется практически без изменения химического состава, сохраняя при этом стехиометричность.

Проведенные нами исследования показали, что на формирование структуры при электронно-лучевом испарении и последующем осаждении парового потока на подложку основное влияние оказывает температура осаждения $T_{пл}$.

Структура естественной поверхности конденсатов NaCl и микроструктуры поперечных сколов в направлении конденсации при различных температурах подложки показаны на рис. 2.

Из приведенных результатов видно, что по морфологическим признакам данные конденсаты различаются в зависимости от $T_{пл}$. Конденсаты, полученные в условиях низкотемпературной конденсации ($T_{пл} \leq 70$ °C) имеют структуру, близкую к глобулярной, а выше этой температуры – столбчатую.

Распределение по размерам кристаллитов при различных температурах подложки представлено в виде гистограмм на рис. 3.

С увеличением температуры осаждения от 80 до 230 °C заметно возрастает размер кристаллитов (от 0,8 до 4,0 мкм). Дальнейшее увеличение температуры конденсации до 400 °C практически не отражается на размерах кристаллитов.

Исследуемые конденсаты имеют структурную пористость, т. е. пустоты между кристаллитами. Форма и размеры пор взаимосвязаны со структурой кристаллитов. В зоне столбчатой структуры ширина участков межкристаллитной пористости увеличивается с ростом $T_{пл}$ до 0,8... 1,2 мкм. При температуре конденсации выше 400 °C пористость уменьшается за счет спекания кристаллитов.

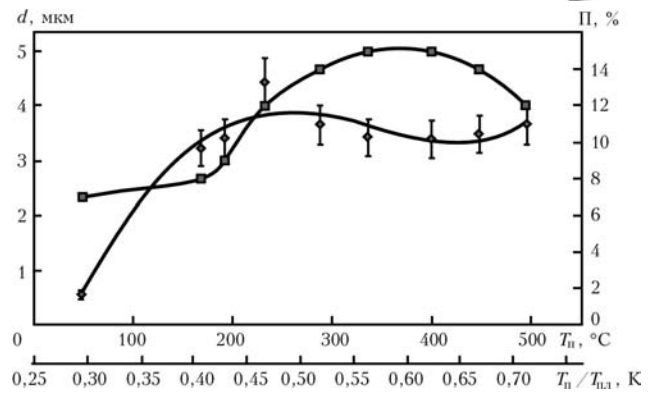


Рис. 4. Зависимость среднего размера кристаллитов d и пористости P конденсатов NaCl от температуры конденсации

Изменение средних размеров кристаллитов и пористости конденсатов NaCl в зависимости от температуры подложки показано на рис. 4.

Таким образом, проведенные нами исследования структуры показали, что при вакуумном осаждении NaCl способом EB PVD обнаружены закономерности, характерные для конденсатов других неорганических веществ. В зависимости от температуры конденсации зафиксированы три структурные зоны с граничными температурами T_1 и T_2 , что полностью соответствует диаграмме структурных зон [8]. Столбчатую структуру для NaCl выявили в области температур конденсации ($T_1 = 0,3 T_{пл} < T_{пл} < T_2 = 0,55 T_{пл}$).

Рентгеновский дифракционный анализ исходных конденсатов NaCl показал, что полученные конденсаты во всем исследуемом интервале $T_{пл}$ являются монофазными. Параметры элементарной ячейки NaCl при разных температурах конденсации имеют незначительное отклонение (уменьшение на 0,09 %) от эталонного значения ($a_{эТ} = 0,5640$ нм).

На рис. 5 приведена дифрактограмма NaCl, конденсация которого осуществлена на водоохлаждаемую подложку при температуре около 50 °C. Максимальный размер кристаллитов (рассчитанный по уравнению Шеррера) для таких конденсатов NaCl равнялся 57 нм. Таким образом, при указанных условиях формируется конденсат с нанокристаллической структурой.

Термическая стабильность определяет ресурс работы большинства наноструктурных материалов, поэтому исследования термической стабильности этих конденсатов представляют как теоретический, так и практический интерес.

Анализ изменения состояния материала при нагреве показал, что NaCl стабилен в исследуемом интервале температур примерно до 650 °C.

Изменение массы при нагреве составляет 0,4 % (рис. 6). Такая потеря массы связана, очевидно, с удалением адсорбированной влаги. При повторном нагреве конденсатов NaCl изменения массы не происходит.

В процессе нагрева измеряли параметры элементарной ячейки NaCl при каждой фиксированной температуре. Как показали рентгеноструктурные исследования, рентгенодифрактограммы отожженных образцов и исходных практически не отлича-

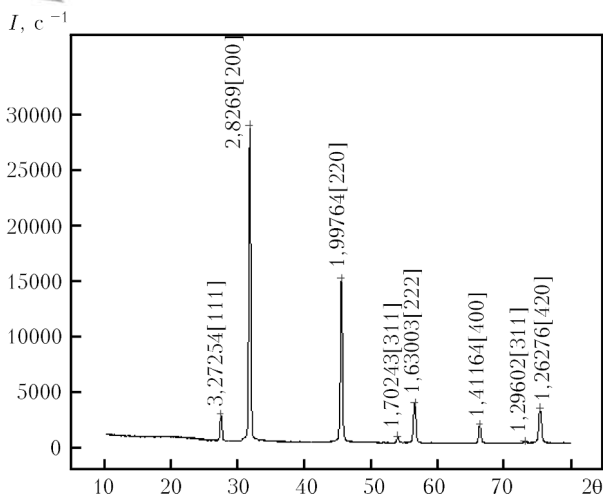


Рис. 5. Дифрактограмма NaCl; $T_n = 50^\circ\text{C}$; I — интенсивность линий измеряемого вещества

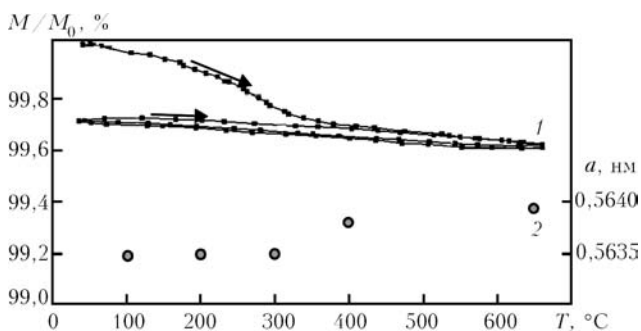


Рис. 6. Изменение массы конденсатов NaCl; $T_n = 50^\circ\text{C}$ при двух циклах нагрева/охлаждения (1); параметр решетки a конденсатов NaCl (2) ($T_n = 50^\circ\text{C}$) при различных температурах отжига

лись. Таким образом, в исследованном интервале температур (до 650°C) параметр решетки конденсатов NaCl в зависимости от температуры отжига практически не изменяется — $a = (0,5636 \pm 0,0002)$ нм и соответствует эталонному значению (рис. 6).

При использовании наночастиц в биологии и медицине необходимо особое внимание уделять проблемам безопасности из-за возможной токсичности используемых материалов. Среди хлоридов щелочных металлов, характеризующихся минимальной токсичностью (табл.1) [9], NaCl является самым перспективным для практического использования. Однако сфера применения хлоридов щелочных металлов, и в частности NaCl, не ограничивается только медициной и биологией.

Так, в 1920-х гг. солеваренной компанией «Даймонд Кристал» (г. Сент-Клер, штат Мичиган) была издана брошюра под названием «Сто один способ применения соли «Даймонд Кристал». На самом деле, способов использования соли известно гораздо больше. Представители современной солеваренной промышленности чаще всего сходятся на четырнадцать тысячках. Среди областей применения — оптика, фармацевтика, пищевая и легкая отрасли промышленности, производство удобрений и реагентов для таяния снега [10–12]. Поэтому интерес к исследованиям хлоридов щелочных металлов не угасает.

Выводы

1. При электронно-лучевом испарении NaCl и последующей конденсации паровой фазы отмечается ряд закономерностей, характерных для других неорганических материалов (формирование трех структурных зон в зависимости от температуры конденсации).

2. Установлено, что зона столбчатой структуры для NaCl формируется в интервале с граничными температурами конденсации $T_1 = 0,3 T_{пл} < T_n < T_2 = 0,55 T_{пл}$; ниже T_1 формируется микро- и наноразмерная пористая структура.

3. Полученный способом EB PVD конденсат NaCl имеет достаточную термическую и химическую стабильность для практического применения.

4. Благодаря свойствам NaCl, таким как нейтральность в организме человека (физраствор), хорошая растворимость и низкая гигроскопичность чистого NaCl, его можно применять в качестве пористой матрицы для получения наночастиц различных веществ, которые в дальнейшем будут использованы в медицине.

1. Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю. Новый подход к получению микропористых материалов и покрытий электронно-лучевым испарением неорганических веществ // Пробл. спец. электротехнологии. — 2001. — № 2. — С. 11–14.
2. Мовчан Б. А., Яковчук К. Ю. Микропористые материалы и покрытия на основе ZrO_2 , получаемые электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы // Там же. — 2001. — № 4. — С. 17–21.
3. Мовчан Б. А. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // 36. науч. праць. — Київ: Академперіодика, 2004. — 2, вип. 4. — С. 1103–1125.
4. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології та фармації. — 2007. — № 12. — С. 5–13.
5. 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.
6. Касан-Оглы Ф. А., Филитов Б. Н. Магнитные структуры и фазовые переходы в кристаллах со структурой NaCl // Физика металлов и металловедение. — 2005. — С. 15–20.
7. Локальная геометрия и электронная структура свободных кластеров NaCl / Г. Э. Яловега, А. В. Солдатов, К. Новак и др. // Физика твердого тела. — 2000. — 42, вып. 10. — С. 1889–1892.
8. Мовчан Б. А., Демчишин А. В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физика металлов и металловедение. — 1969. — 28, вып. 4. — С. 653–660.
9. [http://ru.wikipedia.org/wiki/хлорид натрия/хлорид калия/хлориды](http://ru.wikipedia.org/wiki/хлорид_натрия/хлорид_калия/хлориды).
10. Курлански М. Всеобщая история соли. — М., 2007. — С. 13–25.
11. Владимиров Д. А. Оптимизация записи голограмм на аддитивно окрашенных кристаллах KCl // Оптика и спектроскопия. — 2005. — 99, № 1. — С. 147–150.
12. Кукушкин Ю. Химия вокруг нас. Глава 3. Поваренная соль. — М.: Высш. шк., 1992. — С. 68.

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

Поступила 01.10.2010